

八角茴香真伪鉴别研究进展

陈赛赛^{1*}, 徐民¹, 吴琼², 杨文博³, 陈虎¹, 郑琳¹

(1. 安阳市食品药品检验检测中心, 安阳 455000; 2. 河南工业大学粮食和物资储备学院, 郑州 450001;
3. 中国农业科学院郑州果树研究所, 郑州 450009)

摘要: 八角茴香作为“药食同源”调味品和中药材, 在人们日常生活中应用广泛且价格较高。在巨大的市场需求与利益面前, 经常出现使用莽草、红茴香、野八角、日本八角等木兰科植物果实冒充八角茴香进行销售和使用的现象, 从而影响到人民群众身体健康和生命安全, 八角茴香掺假在全球范围内已成为普遍存在的现象和问题。为了保障消费者合法权益以及人们的用药和饮食安全, 本文在对八角茴香及其常见混伪品进行介绍的基础上, 着重介绍了八角茴香及其伪品的性状、显微、理化、光谱分析、色谱分析、机器视觉分析、气味指纹分析等不同鉴别方法, 并展望了八角茴香真伪鉴别检测的发展方向和相关检测技术的应用前景, 以期八角茴香及其掺伪品的精准鉴别提供参考。

关键词: 八角茴香; 混伪品; 鉴别; 监管

Research progress in adulterants identification of star anise

CHEN Sai-Sai^{1*}, XU Min¹, WU Qiong², YANG Wen-Bo³, CHEN Hu¹, ZHENG Lin¹

(1. Anyang Food and Drug Inspection and Testing Center, Anyang 455000, China; 2. School of Food and Strategic Reserves, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 3. Zhengzhou Fruit Research Institute, Chinese Academy of Agriculture Science, Zhengzhou 450009, China)

ABSTRACT: As a kind of ‘medicine and food homology’ condiment and traditional Chinese medicine, star anise is widely used in people’s daily life and its price is high. In the face of huge market demand and interests, it often appears that the fruits of Magnoliaceae plants such as *Illicium anisatum*, *Illicium henryi* Diels, wild star anise, Japanese star anise etc. are sold as star anise, which affects the health and safety of people, and the adulteration of star anise has become a common phenomenon and problem worldwide. In order to protect the legitimate rights and interests of consumers and the safety of people’s medication and diet, this paper summarized and analyzed the identification methods of star anise and its adulterants based on the introduction of star anise and its common counterfeits, including character identification, physical and microscopic identification, chemical identification, spectral analysis, chromatographic analysis, machine vision analysis, odor fingerprint analysis and so on. Meanwhile, this paper prospected the development direction of authenticity identification and detection of star anise and the application prospects of related detection technologies, which can provide references for the accurate identification of star anise and its adulterants.

KEY WORDS: star anise; adulterants; identification; supervision

基金项目: 2022年安阳市科技攻关项目(2022C01SF039)

Fund: Supported by the Anyang City’s Tackling of Key Scientific and Technical Problems Item in 2022 (2022C01SF039)

*通信作者: 陈赛赛, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品药品质量安全、粮油信息化与智能化。E-mail: chen.sai1001@163.com

*Corresponding author: CHEN Sai-Sai, Master, Engineer, Anyang Food and Drug Inspection and Testing Center, Intersection of Wenming Avenue and Guangming Road, Wenfeng District, Anyang 455000, China. E-mail: chen.sai1001@163.com

0 引言

八角是木兰科八角属植物, 主产于我国广东、广西、云南等地, 是我国南方重要的“药食同源”经济树种, 其干燥成熟果实八角茴香是常见的调味品, 也常作为温阳散寒、理气止痛的药物使用^[1-3]。此外, 八角茴香的提取物八角茴香油等成分具有抗氧化^[4-6]、抗病毒^[7]、抑菌作用^[8-11]等功效, 并被广泛应用于香料加工、制药、化妆品生产等领域^[12-14]。在巨大的市场需求与利益面前, 近年来市场上频繁出现使用同为木兰科植物的莽草、红茴香、地枫皮、野八角、短柱八角等充当八角茴香销售和使用的现象, 危害消费者利益和生命安全^[15-18]。例如其常见掺伪品莽草中含有莽草酸、莽草毒素、莽草苦素等毒素, 食用后会产生恶心、呕吐、心律失常、呼吸急促等症状, 严重的甚至会因血压下降、呼吸衰竭而死亡。因此, 有效地对八角茴香及其伪品进行鉴别关系到人民群众生命安全和身体健康。本文在对八角茴香及其常见伪品进行介绍的基础上, 着重介绍八角茴香与其混伪品的果实性状鉴别、切面显微结构鉴别、理化实验鉴别、光谱分析、色谱分析、色谱-质谱分析等不同鉴别方法, 以期市场监管及广大消费者对八角茴香掺假鉴别提供参考。

1 性状鉴别

八角茴香为木兰科植物八角茴香 (*Illicium verum* Hook.f.) 的干燥成熟果实, 其常见伪品莽草、红茴香、野八角、短柱八角等也多为木兰科植物的果实, 因此具有与八角茴香相似的外形, 但其在性状分析上仍有一定差异, 因此可通过其外形、颜色、气味、滋味等性状鉴别对其加以区分。八角茴香及其常见伪品的性状鉴别特征见表 1。

八角茴香与其伪品的性状鉴别方法简单, 不需要借助于检测仪器设备, 但该方法对检测者有较高的相关检测经验要求, 并且存在主观性强、容易误判等不足。

2 显微和理化鉴别

八角茴香及其同属常见混伪品的性状特征鉴别较为便捷, 但市售八角茴香及其混伪品果实常常存在破碎不完整的情况, 此时进行显微结构特征比较、理化实验分析等即可对其进行有效鉴别。

2.1 显微鉴别

显微鉴别法是利用光学显微镜或电子显微镜对样品的组织、粉末等结构进行微观分析的一种方法, 该方法通过观察细胞形态、细胞内含物成分及其分布来鉴别样品的真伪和质量, 并较早应用于八角茴香与其伪品的鉴别。彭强等^[21]对八角茴香、莽草和多蕊红茴香的果柄显微结构特征进行了比较, 结果显示, 是否存在果柄石细胞是区别八角茴香及其伪品的主要鉴别特征, 八角茴香果柄可观察到不规则分枝状石细胞, 莽草和多蕊红茴香均无石细胞。万珍明等^[22]对八角茴香和莽草的果柄显微结构进行比较并得到了相似的结论: 八角茴香的果柄皮层较宽且有较多石细胞, 内皮层部有呈环带存在的石细胞, 髓部薄壁细胞中有散在的石细胞, 而莽草的果柄内皮层部有呈环带存在的厚壁细胞, 且在各个部位都没有石细胞存在。崔爱民等^[23]对八角茴香和大八角、莽草、红茴香的果梗横切面进行了显微鉴别, 结果显示: 莽草果梗横切面无石细胞存在, 此特点明显区别于八角茴香果梗的显微结构; 八角茴香果梗木质部导管排列较疏松, 而大八角和红茴香果梗木质部导管排列紧密, 可以此作为八角茴香与大八角和红茴香鉴别的特征。

表 1 八角茴香与其常见伪品性状鉴别特征^[19-20]
Table 1 Identification characteristics of star anise and its common adulterants^[19-20]

品名	外形	颜色	蓇葖果个数	气味、滋味
八角茴香	聚合果, 蓇葖果呈放射状排列于中轴上, 蓇葖果长 1~2 cm, 宽 0.3~0.5 cm, 高 0.6~1 cm	红棕色	8 个	气芳香, 味辛、甜
莽草	聚合果, 蓇葖果呈放射状排列于中轴上, 直径 3.5~4.2 cm; 蓇葖果扁平, 长 1.5~2 cm	红褐色	10~13 个	具有特异芳香气, 味淡, 久尝麻舌
红茴香	聚合果, 蓇葖果较瘦小, 呈放射状排列于中轴上, 直径 2.4~3 cm; 蓇葖果扁平, 长约 1.5 cm, 宽 0.4~0.7 cm; 先端较尖, 略弯曲呈喙状	红褐色	7~8 个	具有特异香气, 尝之味先酸而后甘
野八角	聚合果, 果实较大, 蓇葖果呈放射状排列于中轴上, 直径 4~4.5 cm; 蓇葖果呈扁平、不规则的广锥形, 长 1~2 cm, 宽达 1 cm; 先端较长尖, 呈喙状, 喙长 3~7 mm	棕褐色	10~14 个	具有特异香气, 味淡, 久尝有麻辣感
短柱八角	聚合果, 果实较大, 蓇葖果呈放射状排列于中轴上, 直径 4~4.5 cm; 蓇葖果扁平, 长 1.8~2.3 cm, 宽 1.5~1.8 cm; 先端急尖, 顶端不弯曲	褐色	10~13 个	气微, 味微苦、辣, 麻舌
地枫皮	聚合果, 蓇葖果大小不等, 排列较密, 先端急尖向上弯曲呈钩状; 直径 1.5~3 cm, 果梗长 1.5~3.5 cm	红棕色	9~13 个	气香特异, 味酸, 微辛、涩

2.2 理化鉴别

八角茴香与其伪品的理化鉴别主要包括色泽与 pH 鉴别、与氢氧化钾的显色反应、茴香精浑浊试验、与三氯化铁的显色反应等^[24-25]，上述方法一般需要将待测样品粉碎后加入相应试剂，观察其颜色变化或溶液状态。此类鉴别方法操作简单、应用推广较早，但其也存在主要依赖感官分析、主观性强等不足。

3 光谱分析鉴别

由于每种物质都有自己独特的特征谱线，因此可根据光谱来鉴别不同物质并确定其化学组成。八角茴香与其混伪品中不同特征物质红外光谱等谱图中的吸收峰峰形、峰位及相对峰强不同，由此形成了各自独特的宏观指纹特征图谱，因此光谱分析鉴别也成为八角茴香与其混伪品识别的有效手段^[26-27]。目前，对于八角茴香及其伪品的鉴别研究，国内外使用的光谱分析鉴别方法主要集中于紫外与红外光谱鉴别、拉曼光谱鉴别、高光谱成像技术鉴别等方法。

3.1 紫外与红外光谱鉴别

紫外与红外光谱分析可用于鉴别分子的结构和化学键，因此可作为表征和鉴别不同物质的方法，该方法也可用于八角茴香与其伪品的鉴别。

紫外光谱鉴别方面，彭强等^[28]对八角茴香与其混伪品莽草、多蕊红茴香的乙醚提取液进行了紫外光谱特征分析，结果显示，八角茴香在 260 nm 处有一明显的最大吸收峰，而两种混伪品在此处则无最大吸收峰，由此可作为八角茴香与两种混伪品的重要鉴别特征。

与紫外光谱鉴别相比，红外光谱分析被更多地应用于八角茴香与其伪品的鉴别，其鉴别方法也更加多样化。周晶等^[29]采用红外光谱三级鉴定法对八角茴香及其伪品进行了分析与鉴别，该方法依次采用红外光谱、二阶导数谱、二维红外相关光谱对八角茴香及其伪品莽草进行鉴别分析。结果显示，通过对八角茴香和莽草的红外谱图、二阶导数谱图和二维红外相关谱图进行比较分析，二者的谱图差别逐渐放大，可以快速方便地区分鉴别八角茴香和莽草，且其表现分辨率逐渐提高。刘蓬勃等^[30]分别将八角茴香、莽草、红茴香研磨成细粉，掺入溴化钾粉末后进行压片处理，在不使用溶剂对样品进行提取的情况下测定各自的红外光谱图。结果显示，八角茴香与红茴香、莽草的红外吸收峰不同，八角茴香在 3485 cm^{-1} 处有一明显的吸收峰，而莽草和红茴香吸收峰则出现在 3392 cm^{-1} 和 3336 cm^{-1} 处，且其峰位与峰形也不相同，据此可将八角茴香与红茴香、莽草区分开。汤彦丰等^[31]使用傅里叶变换红外光谱法获取八角茴香及其伪品的红外指纹图谱，并建立人工神经网络误差反向传播算法模型，用于对八角茴香及其伪品进行鉴

别。结果显示，使用该方法获取的光谱数据具有较好的精密度、重现性和稳定性，建立的识别模型对样品的识别正确率为 91.67%，可以较好地地区分八角茴香和伪八角。WANG 等^[32]研究并开发了一种基于近红外和中红外组合光谱数据的新分析方法，使用连续投影算法对采集到的数据进行预处理，以减少噪声和其他不兼容的光谱特征数据的干扰，然后通过线性分析模型对数据进行分析，以此区分鉴别八角茴香和红茴香。结果显示，用该方法建立的分类模型对校准、验证和测试集的分类识别正确率为 95.2%~100.0%，能够对八角茴香和红茴香以及它们的混合样本进行有效预测和分类。

3.2 拉曼光谱与高光谱成像技术鉴别

与红外光谱检测相比，拉曼光谱等检测技术手段具有不破坏样品的特点，因此在无损检测方面得到越来越多的关注^[33]。刘蓬勃等^[34]将八角茴香、莽草、红茴香直接装在样品架上，测定其断面的拉曼光谱，在不对待测样品进行化学试剂提取处理的情况下，使用傅里叶变换拉曼光谱法对八角茴香及其伪品进行了鉴别。结果显示，八角茴香在 2936 cm^{-1} 处有一强特征峰，而红茴香和莽草则出现在 2925 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 处，分别偏移了 11 cm^{-1} 和 18 cm^{-1} 。此外，八角茴香在 1607 cm^{-1} 和 1318 cm^{-1} 两个峰的强度比与红茴香在 1605 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 两个峰的强度比、莽草在 1602 cm^{-1} 和 1336 cm^{-1} 两个峰的强度比均有明显的不同，根据上面两个特点可以很容易地将八角茴香与红茴香、莽草区分开。由于该方法快速准确且不破坏样品，可作为八角茴香与其伪品鉴别的无损检测手段。王伟等^[35]采用可见/近红外高光谱成像技术对八角和莽草进行鉴别，通过结合光谱与图像处理分析方法，实现样本感兴趣区域(region of interest, ROI)平均光谱的自动提取，并采用连续投影算法选择建模所需最优波长，建立了多光谱偏最小二乘判别模型。结果显示，去除图像背景信息以及噪声后提取光谱数据，采用连续投影算法(successive projections algorithm, SPA)选取了 533、617、665、807 nm 4 个最优波长，基于最优波长下的光谱数据建立了偏最小二乘判别模型，该模型对八角和莽草交叉验证集的总体鉴别准确率为 98.4%，对外部验证集样本的总体分类准确率为 97.9%，可较好地实现两者的鉴别。ILZE 等^[36]采用短波红外高光谱成像技术和图像分析技术对八角茴香和日本八角进行了鉴别，使用光谱范围 920~2514 nm 的高光谱相机获取图像后，运用主成分分析对光谱数据进行降维，并使用偏最小二乘判别分析建立了八角茴香与日本八角鉴别的分类模型。结果显示，该分类鉴别模型对八角茴香测试集样品的识别正确率为 97.85%，对日本八角测试集样品的识别正确率为 98.42%，高光谱成像技术作为一种客观、无损的检测方法，可以较好地对比八角茴香和日本八角进行有效鉴别。

在八角茴香与其伪品的光谱鉴别方法研究中, 前期研究方向主要集中于用试剂对粉碎后的样品进行目标成分提取后观察相应光谱图的差异, 该方法能够明显观察到八角茴香及其伪品光谱图中最大吸收峰峰形、峰位等方面的差异, 不足之处是前处理方法往往较为烦琐。随着相关研究的深入, 不少学者在数据分析处理方法、判别模型的引入等方面进行了研究并取得了较好的鉴别效果。此外, 拉曼光谱、高光谱成像等无损检测技术的应用, 进一步减少和优化了样品前处理流程, 该方法不仅能对八角茴香及其伪品进行有效鉴别, 也为相关便携式检测仪器设备的开发提供了参考。

4 色谱分析鉴别

色谱法作为一种常见的分离和分析方法, 被广泛应用于各种复杂组分物质的定性和定量分析。近年来, 色谱法也已经逐渐应用于八角茴香与其伪品的鉴别中, 常用的鉴别方法主要包括用于定性的薄层色谱法、用于定量分析的气相色谱法等。

4.1 薄层色谱分析鉴别

八角茴香与其混伪品鉴别中使用较多的色谱分析方法为薄层分析法, 该方法是将测试样品溶液点在薄层板上, 用展开剂展开后使测试样品所含成分分离, 将得到的色谱图与相应的标准物质展开形成的色谱图作比较, 以此达到鉴别的目的。尹爱群等^[37]使用薄层分析法对八角茴香和野八角进行了鉴别, 分别取八角茴香和野八角粉末加氯仿浸泡过夜, 滤液浓缩后作为供试品溶液, 取茴香醚对照品加氯仿溶解后作为对照品溶液。将上述样品点于硅胶 G 薄层板并以石油醚:乙酸乙酯(99:1, V:V)作为展开剂, 上行展开后观察色谱图。结果显示在二者的薄层色谱图中, 出现的斑点数目位置和颜色存在明显的差异, 证明八角茴香和野八角有着不同的化学成分, 通过紫外吸收光谱鉴别也可以观察到两者光谱有明显的差异。彭强等^[28]根据八角茴香与其混伪品莽草、多蕊红茴香的醚溶性成分有明显差异, 对其进行了薄层分析鉴别。结果显示, 以茴香醛为对照品, 八角茴香可检出茴香醛, 两种混伪品莽草、多蕊红茴香均未检出该成分, 因此是否能检出茴香醛是八角茴香与其混伪品的重要区别。崔爱民等^[23]分别对八角茴香、大八角、莽草、红茴香进行了薄层分析定性鉴别。结果显示, 八角茴香在 Rf 值为 0.98 处显示紫色斑点, 在 Rf 值为 0.77 处显示红棕色斑点, 在 Rf 值为 0.28 和 0.14 处显示蓝紫色斑点, 而其他 3 种伪品与此均有明显区别, 尤其是在 Rf 值为 0.98 处, 大八角、莽草、红茴香均没有斑点出现, 由此可作为八角茴香与其他 3 种混伪品的重要区别。

4.2 气相色谱分析鉴别

八角茴香及其伪品的挥发性成分及含量有一定的差

异, 以此为依据结合气相色谱法可进行八角茴香与其伪品的鉴别。VAISHALI 等^[38]使用荧光扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)和气相色谱法开发了一种快速有效鉴别八角茴香和日本八角的方法。在显微观察方面, 将八角茴香和日本八角研磨成粉末后取 1 g 粉末放置于玻璃载玻片上并滴上 2~3 滴乙醇, 待颗粒均匀分离后使用荧光扫描显微镜进行观察, 结果显示八角茴香和日本八角的卵泡在形态上有明显的差异, 而该差异在光学显微镜下无法观察到。色谱分析方面, 分别向 2 g 干燥的八角茴香和日本八角果实粉末中加入 25 mL 二氯甲烷, 超声处理 15 min 后过滤, 取滤液进行气相色谱分析, 结果显示日本八角的色谱图中, 在 9.2、10.0 和 10.6 min 处有 3 个明显的特征峰, 而八角茴香的色谱图中则不存在这 3 个特征峰, 以此可作为八角茴香是否掺假的依据。

在八角茴香与其伪品鉴别的色谱分析方法中, 薄层色谱法使用较多且应用较早, 由于八角茴香与其伪品中的指示性成分存在较大差异, 通过比较展开的薄层色谱图即可对其进行定性鉴别分析。气相色谱法则可以对八角茴香及其伪品中的特定成分进行定量分析, 通过所含成分以及含量的差异对八角茴香及其伪品进行有效鉴别。

5 色谱-质谱分析鉴别

气相色谱和液相色谱分析作为一种有效的分离和分析方法, 被广泛应用于不同物质的定量分析, 但在有杂质峰干扰的情况下其定性分析仍比较困难, 而质谱法可以进行有效的定性分析, 因此将色谱和质谱进行有效结合则成为一种高效的定性定量分析方法。常用的色谱-质谱分析方法包括气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法等。

气相色谱-质谱法、液相色谱-质谱法以气相色谱仪和液相色谱仪作为分离系统, 以质谱仪作为检测系统, 因其具有选择性强、灵敏度高、分析结果更可靠等优点, 也被逐渐应用于八角茴香真伪鉴别的研究之中。王丽梅等^[39]使用顶空固相萃取法结合气相色谱-质谱法对八角茴香和莽草中的挥发性风味成分和含量进行了分析。结果显示八角茴香和莽草的主要挥发性成分分别为反式茴香脑和莽草毒素, 两者属于各自特有的挥发性成分且存在明显的差异, 该方法可以为八角茴香和莽草的鉴别分析提供依据。HOWES 等^[40]使用热脱附-气相色谱-质谱法分析了八角茴香、短柱八角、红茴香、野八角、日本八角等八角属植物果实的挥发性化合物成分。结果显示, 从八角茴香果皮中解吸的挥发物中含有较高含量的(E)-茴香脑, 其含量范围为 57.6%~77.1%, 而其他八角属植物果实的挥发性化合物中(E)-茴香脑的含量均不高于 16.0%, 该方法省去了提取蒸馏过程, 为八角属植物果实中挥发性成分的分析以及八角茴香真伪鉴别提供了一种快速简单的检验方法。INES 等^[41]结合薄层色谱法和液相色谱-质谱法对八角茴香、红茴

香、日本八角等八角属植物果实进行了鉴别。结果显示,与其他八角属植物果实相比,八角茴香显示出一种区别于其他八角属果实的特征指纹,使用薄层色谱法可以将其区分出来。此外,结合使用液相色谱-质谱法定量分析样品中的莽草毒素含量,发现各种八角茴香伪品中含有的莽草毒素比八角茴香中的莽草毒素含量至少高出 1000 倍,因此该方法可以将八角茴香与其他八角属植物果实区分开来,并可判定出八角茴香中是否含有其他混伪品。

气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法结合了色谱仪可进行分离纯化的特点以及质谱仪高效定性的优点,可对八角茴香及其伪品中的特定成分进行定性定量分析,从而使检测和鉴别结果更加准确可靠。

6 其他鉴别方法

随着信息技术与智能传感技术的迅速发展,机器视觉技术、气味指纹分析技术等新兴检测技术以及新的数据处理方法已经越来越多地应用于八角茴香等产品的鉴别与品质检测。

6.1 机器视觉技术鉴别

与传统检测方法相比,机器视觉具有检测速度快、精度高、重复性好等优点,其能够根据待测样品在颜色、形态、纹理等方面的特征差异对其进行有效识别^[42-43]。姚应方等^[44]使用机器视觉技术,利用 RGB、HSI 颜色空间的变换提取八角的颜色特征,利用极坐标变换和傅里叶变换提取八角的形态特征,对大红、角花、干枝 3 种不同类型的八角进行了识别和处理。结果显示,根据不同类型的八角在 H(色调)分量上的差异,对棕红、黑红、褐红 3 种颜色的八角正确识别率分别为 95.12%、95.12%、97.56%。形态特征方面,建立极坐标模型,对八角角数的正确识别率为 94.73%;在极坐标变换的基础上进行傅里叶变换,对粗短八角角瓣和瘦长八角角瓣的正确识别率分别为 94.29%、94.29%。该方法具有较高的识别率和精确度,并可有效避免人员误检并提高检测效率,同时为八角茴香与其形态相似的伪品进行鉴别提供了参考。

6.2 气味指纹分析技术鉴别

八角茴香气味芳香浓郁,而莽草等其他八角属伪品具有不同于八角茴香的特异芳香气味,因此可根据气味鉴别对八角茴香及其伪品进行区分。卢一等^[45]采用气味指纹分析技术,根据获得的气味指纹信息并结合化学计量学方法,对八角茴香和莽草进行了鉴别。结果显示,八角茴香和莽草在气味特征上存在明显的差异,主成分分析结果显示八角茴香和莽草区分明显,建立的判别因子分析模型对八角茴香和莽草的正确判别率不小于 99%,可实现八角茴香与莽草的快速鉴别。WANG 等^[46]根据八角茴香与日本八角在气味和味道上有明显的差异,使用电子鼻和电子舌技

术对八角茴香和日本八角进行了鉴别。电子鼻鉴别检测方面,将测试样品粉末化并过筛处理后,精确称量 0.1 g 样品于 20 mL 密封的小瓶中,然后将其装载到电子鼻的自动采样器托盘中,将干燥空气以 150 mL/min 的恒定速率泵入传感器室,并将 2 mL 顶部空间空气自动注入电子鼻检测系统。电子舌鉴别检测方面,将 2.0 g 粉末状试样和 80 mL 蒸馏水放入带塞锥形烧瓶中回流 1 h,将滤液稀释至 200 mL 后,取 80 mL 制备的溶液放入电子舌仪器的自动取样器托盘中并进行分析。对于采集到的数据,使用主成分分析(principal component analysis, PCA)和判别因子分析(discriminant factor analysis, DFA)对样本进行数据分析。基于电子鼻和电子舌分析获得的数据信号,共有 90 个数据点用于 PCA。电子鼻分析的 3 个主成分得分向量值分别为 PC1=93.89%、PC2=6.08%和 PC3=0.03%,电子舌分析的主成分值为 PC1=98.72%、PC2=0.68%和 PC3=0.57%,样本数据可以被较好地分为八角茴香和日本八角两组。此外,电子鼻和电子舌评估与主成分分析和判别因子分析相结合,可以有效地识别八角茴香、日本八角及其混合物。

6.3 DNA 分子标记技术鉴别

DNA 分子的遗传信息稳定性强、准确度高,且排除了样品形态差异等干扰,而 DNA 分子标记技术通过分析不同样品间具有遗传信息差异的 DNA 片段,从而揭示生物体表型性状的表现规律,因此可使用 DNA 分子标记技术进行不同样品的鉴定和品质评价^[47-49]。NATASCHA 等^[50]开发了一种分子标记方法,以区分有毒的日本八角和中国八角茴香,研究中利用聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)扩增了八角茴香和日本八角的内部转录间隔区(internal transcribed spacer, ITS)序列,并对其进行了研究分析。结果表明,使用限制性内切酶 PstI 和 Bfml 可以将八角茴香与日本八角区分开,虽然不能精确测出其掺假量,但日本八角 DNA 可以被检测为八角茴香的掺伪物,以此可作为八角茴香是否掺假的依据。江雨欣等^[51]采用 DNA 分子标记分析技术,在叶绿体基因组中发掘了八角茴香区别于莽草、野八角这两种混伪品的单核苷酸多态性(single nucleotide polymorphism, SNP)位点,并通过引入错配碱基的方式设计了八角茴香与莽草、野八角的特异性引物,最后通过多重 PCR 体系建立了八角茴香和莽草、野八角的鉴别方法。结果显示,八角茴香在建立的多重 PCR 体系下扩增出 304 bp 的特异性条带,莽草和野八角则扩增出 152 bp 的特异性条带,该方法简洁高效、鉴定结果明确,只需要观察特异性条带的位置即可判断八角茴香真伪,可实现八角茴香与其混伪品的快速鉴别。

随着科技与现代检测技术的不断发展,八角茴香与其伪品的鉴别不再局限于感官检验、光谱色谱分析等传统检测方法,机器视觉、电子鼻、电子舌以及 DNA 分子标记

等技术也已经逐步应用于八角茴香真伪的鉴别之中。该类检测方法在智能传感分析和生物技术等领域应用广泛, 相关检测技术也已经比较成熟, 将其应用于八角茴香的真伪鉴别也取得了较好的鉴别效果, 因此为八角茴香与其伪品的鉴别提供了新的研究方向, 应加强研究与推广力度。

7 结语与展望

八角茴香用途广泛, 其芳香健胃, 是人们日常生活中常用的调味品和中药材。此外, 其提取物茴香油也被广泛应用于香料加工、制药和化妆品生产等领域。在巨大的市场需求和经济利益面前, 市售八角茴香存在严重的掺伪现象。在我国, 八角茴香的常见伪品多为同属木兰科植物的莽草、红茴香、野八角、短柱八角等植物果实, 在日本等其他国家还存在以日本八角等植物果实冒充八角茴香的现象, 八角茴香掺假在全球范围内已成为普遍存在的现象和问题。随着现代检测与分析技术的不断发展, 八角茴香与其伪品的鉴别方法得到了逐步补充和发展。在其鉴别与检测方法发展历程中, 先后经历过早期对其进行简单的形状、气味、颜色等性状鉴别、显微鉴别、理化成分鉴别, 再到近期的光谱色谱分析、气味指纹分析、DNA 分子标记、机器视觉分析等, 其鉴别方法逐渐丰富和多样化, 鉴别效果也得到了较快的提升, 但仍存在一些问题。如:

(1)由中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会共同发布的标准 GB/T 7652—2016《八角》对八角茴香的质量评定指标、检验及判定规则等内容进行了规定, 但未涉及八角茴香掺伪识别的检验方法描述, 因此对八角茴香的真伪鉴别一直缺乏统一的检验方法和执行标准。

(2)我国八角茴香伪品种类较多, 虽然对八角茴香真伪鉴别研究起步较早, 但多集中于性状鉴别、显微和理化鉴别等传统检测方法, 对于新技术新方法的研究和应用仍比较少。

(3)八角茴香作为日常生活中常用的调味品, 用途广泛且需求量大, 但公众普遍缺乏对八角茴香及其伪品进行鉴别的能力, 市场监管人员也缺少对其进行有效鉴别的设备和技术手段。

我国作为八角茴香主要生产国和消费国, 应在生产、流通、餐饮等各个环节加强八角茴香真伪鉴别的方法宣传和监管力度。普通消费者在购买八角茴香时, 可通过观察形状、查看角数、品尝味道等常规方法对其进行鉴别, 该方法简单易行, 可通过市场监管部门普法宣传等途径做好社会宣传, 以满足日常生活中人们对市售八角茴香的购买鉴别需求。对于专业技术分析和市场监管人员, 可根据样品具体情况选择理化鉴别、仪器分析等相应方法, 以获得准确的鉴别分析结果。随着信息技术与智能传感技术等现代检测技术的不断发展, 应加强八角茴香掺伪鉴别在线检

测、无损检测等快速检测技术研究力度, 并研制相应的便携式检测仪器和设备, 以满足检测准确快速、执法便捷高效的检测与监管需求。对于新技术新方法的研究和应用仍比较少的问题, 也应引起重视并加强其研究力度, 如将组学技术等已在食品真伪鉴别和溯源方面取得较好成效的方法应用于八角茴香掺伪鉴别, 可为八角茴香真伪鉴别提供更广泛的研究方向^[52-53]。此外, 基于国内市场八角茴香掺假现象严重却又缺少掺假鉴定的方法, 应考虑制定八角茴香鉴别的检验方法并形成检验标准或指导文件, 以便于八角茴香市场监管, 并为相关检测仪器设备的开发提供指导依据。

参考文献

- [1] 齐程田, 扈晓杰, 程磊, 等. 六种天然香辛料的生理活性及研究进展[J]. 中国调味品, 2021, 46(3): 185-194.
QI CT, HU XJ, CHENG L, et al. Research progress on the physiological activities of 6 kinds of natural spices [J]. Chin Cond, 2021, 46(3): 185-194.
- [2] 侯振丽, 胡爱林, 石旭柳, 等. 八角茴香的化学成分及生物活性研究进展[J]. 中药材, 2021, 44(8): 2008-2017.
HOU ZL, HU AIL, SHI XL, et al. Research progress on chemical components and biological activities of star anise [J]. J Chin Med Mater, 2021, 44(8): 2008-2017.
- [3] WANG W, HU WT, HUANG BK, et al. *Illicium verum*: A review on its botany, traditional use, chemistry and pharmacology [J]. J Ethnopharmacol, 2011, 136(1): 10-20.
- [4] 赵二芳, 徐未芳, 刘乐. 八角茴香抗氧化活性研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(5): 194-196.
ZHAO ERL, XU WF, LIU L. Research progress of the antioxidant activity of *Illicium verum* [J]. Chin Cond, 2019, 44(5): 194-196.
- [5] 郑燕菲, 张强, 蓝亮美, 等. 八角茴香壳与籽中挥发油成分分析及抗氧化性研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(5): 83-86.
ZHENG YF, ZHANG Q, LAN LM, et al. Component analysis and antioxidant activity of volatile oils from star anise shell and seed [J]. Cere Oils, 2022, 35(5): 83-86.
- [6] 李蜀眉, 王丽荣, 时婧瑶, 等. 八角茴香中黄酮类化合物抗氧化性能的研究[J]. 粮食与油脂, 2015, 28(9): 68-71.
LI SM, WANG LR, SHI JY, et al. Study on antioxidation activity of flavonoid from star anise [J]. Cere Oils, 2015, 28(9): 68-71.
- [7] LI W, WU ZHN, XIA YP, et al. Antiviral and antioxidant components from the fruits of *Illicium verum* Hook. f. (Chinese star anise) [J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(12): 3694-3707.
- [8] MUHSINAH AB, MAQBUL MS, MAHNASHI MH, et al. Antibacterial activity of *Illicium verum* essential oil against MRSA clinical isolates and determination of its phyto-chemical components [J]. J King Saud Univ-Sci, 2022, 34(2): 101800.
- [9] 赵二芳, 徐未芳, 刘乐. 八角茴香抑菌作用研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(4): 191-193.
ZHAO ERL, XU WF, LIU L. Research progress of the bacteriostasis of star anise [J]. Chin Cond, 2019, 44(4): 191-193.
- [10] 孙长花, 王征远, 刘俊, 等. 八角茴香提取液的抑菌效果及稳定性探讨[J].

- 食品工业, 2020, 41(12): 189–192.
- SUN CH, WANG ZY, LIU J, *et al.* Study on antibacterial effect and stability of *Illicium verum* extract [J]. Food Ind, 2020, 41(12): 189–192.
- [11] GANESH PS, VEENA K, SENTHIL R, *et al.* Biofilm-associated agr and sar quorum sensing systems of staphylococcus aureus are inhibited by 3-hydroxybenzoic acid derived from *Illicium verum* [J]. ACS Omega, 2022, 7(17): 14653–14665.
- [12] SHAHRAJABIAN MH, SUN WL, CHENG Q. Chinese star anise and anise, magic herbs in traditional Chinese medicine and modern pharmaceutical science [J]. Asian J Med Biol Res, 2019, 5(3): 162–179.
- [13] MARTA S, MAGDALENA AM, HALIAN E, *et al.* The use of star anise (*Illicium verum*) and trans-anethole in cosmetology [J]. Farm Polsk, 2022, 78(4): 219–231.
- [14] SHARAFAN M, JAFEMIK K, EKIERT H, *et al.* *Illicium verum* (star anise) and trans-anethole as valuable raw materials for medicinal and cosmetic applications [J]. Molecules, 2022, 27(3): 650.
- [15] 李峰, 宋晓玲, 刘亚鲁. 八角茴香及其混伪品的鉴别[J]. 山东中医杂志, 2011, 30(10): 739–740.
- LI F, SONG XL, LIU YL. Identification of star anise and its adulterants [J]. Shandong J Trad Chin Med, 2011, 30(10): 739–740.
- [16] PERRET C, TABIN R, MARCOZ JP, *et al.* Apparent life-threatening event in infants: Think about star anise intoxication [J]. Arch Ped, 2011, 18(7): 750–753.
- [17] 杨德俊, 周仕林, 黄宝康. 红茴香及莽草的本草考证[J]. 药学实践杂志, 2018, 36(3): 234–237.
- YANG DJ, ZHOU SL, HUANG BK. Herbal textual research on *Illicium lanceolatum* A. C. Smith and *Illicium henryi* Diels [J]. J Pharmaceut Prac, 2018, 36(3): 234–237.
- [18] 陈辰, 刘鹏. 八角茴香与莽草实的鉴别[J]. 山西中药, 2010, 26(8): 44–45.
- CHEN C, LIU P. Identification of *Illicium anise* and Mangcao seed [J]. Shanx J Tcm, 2010, 26(8): 44–45.
- [19] 张继. 中国中药材真伪鉴别图典: 常用种子、果实及皮类药材分册[M]. 广州: 广东科技出版社, 2017.
- ZHANG J. Classification of commonly used seeds, fruits and skin medicinal materials in the atlas of authenticity identification of Chinese traditional medicine village [M]. Guangzhou: Guangdong Science and Technology Press, 2017.
- [20] 黄建梅, 刘慧, 杨春澍, 等. 八角科 16 种植物果实的形态鉴别[J]. 中草药, 2000, 31(1): 54–58.
- HUANG JM, LIU H, YANG CS, *et al.* Morphological identification of fruits from 16 *Illicium* species [J]. Chin Tradit Herb Drug, 2000, 31(1): 54–58.
- [21] 彭强, 朱志峰, 何华, 等. 八角茴香及其两种混淆品果柄的显微鉴别[J]. 西北药学杂志, 1999, 14(6): 253–254.
- PENG Q, ZHU ZF, HE H, *et al.* Microscopic identification of fruit stalks of star anise and its two confused products [J]. Northwest Pharmaceut J, 1999, 14(6): 253–254.
- [22] 万珍明, 靳湘. 八角茴香及其伪品莽草果柄显微及紫外光谱比较鉴别[J]. 湖北中医杂志, 2006, 28(12): 47–48.
- WAN ZM, JIN X. Microscopic and UV spectral comparison and identification of *Illicium anise* and its counterfeit Mangcao fruit stalks [J]. Hubei J Trad Chin Med, 2006, 28(12): 47–48.
- [23] 崔爱民, 王桂兰, 付静. 八角茴香与其伪品的鉴别[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(6): 513.
- CUI AIM, WANG GL, FU J. Identification of star anise and its counterfeit [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2001, 12(6): 513.
- [24] 刘泉明. 八角茴香及其伪品莽草的比较鉴别[J]. 求医问药, 2011, 9(11): 324–325.
- LIU QM. Comparative identification of star anise and its fake mangcao [J]. Seek Med Ask Med, 2011, 9(11): 324–325.
- [25] 高海生, 李春华. 香辛调味料掺假的快速鉴别检验[J]. 食品工业, 1994, (5): 57–59.
- GAO HS, LI CH. Rapid identification and testing of adulteration in spicy seasonings [J]. Food Ind, 1994, (5): 57–59.
- [26] 孙素琴, 周群, 秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定图集[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- SUN SQ, ZHOU Q, QIN Z. Atlas of two-dimensional correlation infrared spectroscopy for traditional Chinese medicine identification [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [27] 张桂芝, 范琳. 八角茴香的红外光谱鉴定与气相色谱-质谱分析[J]. 现代中药研究与实践, 2006, 20(3): 29–32.
- ZHANG GZ, FAN L. Identification of fructus *Anisi stellati* by FTIR and GC-MS [J]. Res Prac Chin Med, 2006, 20(3): 29–32.
- [28] 彭强, 朱志峰, 赵桦, 等. 八角茴香及其两种混淆品的理化鉴别[J]. 西北药学杂志, 2001, 16(4): 154–156.
- PENG Q, ZHU ZF, ZHAO Y, *et al.* Physical and chemical identification of star anise and its two adulterants [J]. Northwest Pharmaceut J, 2001, 16(4): 154–156.
- [29] 周晶, 孙建云, 徐胜艳, 等. 八角茴香与其伪品莽草的红外光谱三级鉴定研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2864–2867.
- ZHOU J, SUN JY, XU SY, *et al.* Study on the identification of *Illicium Vatum* Hook. f. and *Illicium Lanceolatum* A. C. Smith by multi-ateps infrared macro-fingerprint method [J]. Spectrosc Spect Anal, 2008, 28(12): 2864–2867.
- [30] 刘蓬勃, 朱世玮, 孙素琴. 傅里叶变换红外光谱法无损快速鉴别八角茴香及其伪品[J]. 中药材, 2001, 24(11): 802–803.
- LIU PB, ZHU SW, SUN SQ. Non destructive and rapid identification of star anise and its counterfeit products using Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Chin Tradit Herb Drug, 2001, 24(11): 802–803.
- [31] 汤彦丰, 王志宝, 甄攀, 等. 基于八角红外光谱的反向人工神经网络鉴别[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(18): 4497–4498.
- TANG YF, WANG ZB, ZHEN P, *et al.* Identification of *Illicium verum* based on infrared spectra and back-propagation artificial neural network [J]. Hubei Agric Sci, 2013, 52(18): 4497–4498.
- [32] WANG Y, MEI MH, NI YN, *et al.* Combined NIR/MIR analysis: A novel method for the classification of complex substances such as *Illicium verum* Hook. F. and its adulterants [J]. Spec Acta, 2014, 130: 539–545.
- [33] 刘军, 刘蓬勃, 朱世玮, 等. NIR FT-Raman 和 FTIR 光谱法无损快速鉴别药材的真伪[J]. 现代仪器, 2001, (5): 19–20.
- LIU J, LIU PB, ZHU SW, *et al.* Identification of untreated Chinese herb by FT-Raman and FT-IR spectroscopy [J]. Mod Instr, 2001, (5): 19–20.
- [34] 刘蓬勃, 朱世玮, 孙素琴. 傅里叶变换拉曼光谱法鉴别八角茴香及其伪品[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(10): 903–904.
- LIU PB, ZHU SW, SUN SQ. Identification of star anise and its counterfeit products by Fourier transform Raman spectroscopy [J]. Lishizhen Med

- Mater Med Res, 2001, 12(10): 903–904.
- [35] 王伟, 赵昕, 褚璇, 等. 基于可见/近红外光谱的八角茴香与莽草无损鉴别[J]. 农业机械学报, 2019, 50(11): 373–379.
WANG W, ZHAO X, CHU X, *et al.* Nondestructive identification of star anise and shikimmi by visible/near infrared hyperspectral images [J]. J Agric Mach, 2019, 50(11): 373–379.
- [36] ILZE V, ALVARO V, SUSANNE W. Hyperspectral imaging in the quality control of herbal medicines-The case of neurotoxic Japanese star anise [J]. J Pharmaceut Biomed Anal, 2013, 75: 207–213.
- [37] 尹爱群, 唐启令, 陈雪峰. 八角茴香与其伪品野八角的薄层色谱和紫外光谱分析[J]. 中国药师, 2003, 6(11): 732, 757.
YIN AIQ, TANG QL, CHEN XF. Thin layer chromatography and ultraviolet spectroscopy analysis of star anise and its counterfeit wild star anise [J]. Chin Pharm, 2003, 6(11): 732, 757.
- [38] VAISHALI CJ, PULLELA VS, IKHLAS AK. Rapid and easy identification of *Illicium verum* Hook. f. and its adulterant *Illicium anisatum* Linn. by fluorescent microscopy and gas chromatography [J]. J Assoc Anal Chem Int, 2005, 88(3): 703–706.
- [39] 王丽梅, 邱红汉, 周涛. HS-SPME-GC-MS 鉴别八角茴香及其伪品莽草[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(2): 96–100.
WANG LM, QIU HH, ZHOU T. Identification of star anise and its counterfeit Mangcao by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Ferment Technol, 2016, 52(2): 96–100.
- [40] HOWES MJ, KITE GC, SIMMONDS MS. Distinguishing Chinese star anise from Japanese star anise using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(13): 5783–5789.
- [41] INES L, GRIT S, JULIA G, *et al.* Combination of TLC and HPLC-MS/MS methods. Approach to a rational quality control of Chinese star anise [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(6): 1970–1974.
- [42] 朱云, 凌志刚, 张雨强. 机器视觉技术研究进展及展望[J]. 图学学报, 2020, 41(6): 871–890.
ZHU Y, LING ZG, ZHANG YQ. Research progress and prospect of machine vision technology [J]. J Graph, 2020, 41(6): 871–890.
- [43] 何新宇, 赵时璐, 张震, 等. 机器视觉的研究及应用发展趋势[J]. 机械设计与制造, 2020, (10): 281–283.
HE XY, ZHAO SL, ZHANG Z, *et al.* Development trend of the research and application of machine vision [J]. Mach Des Man, 2020, (10): 281–283.
- [44] 姚应方, 刘峰, 张海东, 等. 基于机器视觉的八角颜色和果形识别研究[J]. 中国农业科技导报, 2021, 23(11): 110–120.
YAO YF, LIU F, ZHANG HD, *et al.* Research on machine vision based recognition of octagonal color and fruit shape [J]. Chin Agric Sci Technol Guid, 2021, 23(11): 110–120.
- [45] 卢一, 谢达帅, 胥敏, 等. 基于气味指纹分析的八角茴香与莽草鉴别研究[J]. 中国调味品, 2016, 41(6): 18–22.
LU Y, XIE DS, XU M, *et al.* Discrimination of *Illicium verum* and *Illicium anisatum* based on odor fingerprints analysis [J]. Chin Cond, 2016, 41(6): 18–22.
- [46] WANG JL, HU MB, WEI ZQ, *et al.* A novel strategy for rapid identification of the fruits of *Illicium verum* and *Illicium anisatum* using electronic nose and tongue technology [J]. Trop J Pharmaceut Res, 2018, 17(4): 675–680.
- [47] 沈洁. DNA 序列、ISSR 标记在药用植物种质鉴别中的应用[D]. 南京: 南京师范大学, 2005.
SHEN J. The application of DNA sequences and ISSR markers in the identification of medicinal plant germplasm [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2005.
- [48] 王刚, 曹佩, 韦学敏, 等. 分子标记技术在药用植物种质资源研究中的应用[J]. 中国现代中药, 2019, 21(11): 1435–1444.
WANG G, CAO P, WEI XM, *et al.* Applications of molecular markers in study of germplasm resources of medicinal plants [J]. Mod Chin Med, 2019, 21(11): 1435–1444.
- [49] 王锐莹. 利用 DNA 分子标记对 5 种植物香辛料的真实性鉴别研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2022.
WANG RY. The study on authenticity identification of five plant spices using DNA molecular markers [D]. Yantai: Yantai University, 2022.
- [50] NATASCHA T, PAN ZQ, BRIAN ES, *et al.* Detection of *Illicium anisatum* as adulterant of *Illicium verum* [J]. Planta Med, 2009, 75(4): 392–395.
- [51] 江雨欣, 王锐莹, 张旭, 等. 八角茴香及其混伪品的 DNA 分子标记鉴别[J]. 食品科技, 2022, 47(8): 307–311.
JIANG YX, WANG RY, ZHANG X, *et al.* Authentication of *Illicium anisatum* and its adulterants using DNA molecular markers [J]. Food Sci Technol, 2022, 47(8): 307–311.
- [52] 张慧艳, 刘诗文, 齐诗哲, 等. 食品组学技术在食品真伪鉴别和溯源方面应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 948–955.
ZHANG HY, LIU SW, QI SZ, *et al.* Application progress of food omics technology in food authenticity identification and traceability [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(3): 948–955.
- [53] 静平, 吴振兴, 厉艳, 等. 组学技术在食品安全检测中的应用[J]. 分析科学学报, 2019, 35(6): 766–770.
JING P, WU ZX, LI Y, *et al.* The application of omics in the food safety detection [J]. J Anal Sci, 2019, 35(6): 766–770.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



陈赛赛, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品药品质量安全、粮油信息化与智能化。
E-mail: chen.saii001@163.com