

# 市售中药炮制用辅料醋的质量考察<sup>△</sup>

石典花\*, 孙立立#, 张 军(山东省中医药研究院, 济南 250014)

中图分类号 R283.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2014)35-3297-03  
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2014.35.11

**摘要** 目的:对市售中药炮制用辅料醋的质量进行考察。方法:采用薄层色谱(TLC)、高效液相色谱(HPLC)、滴定等方法,对市售食醋主要物质进行测定。结果:15批样品醋与对照品在TLC图相应位置上均检出相同颜色的斑点;15批样品醋可溶性无盐固形物的质量浓度为16.4~70.70 mg/ml;总酸质量浓度为38.0~59.2 mg/ml,乳酸质量浓度为1.16~9.71 mg/ml。结论:市售醋质量差异较大,亟需建立较为全面的食醋质量标准。

**关键词** 醋;含量测定;高效液相色谱法;薄层色谱法;滴定

## Study on the Quality of Marketed Adjuvant Vinegar for Processing TCM

SHI Dian-hua, SUN Li-li, ZHANG Jun(Shandong Academy of TCM, Jinan 250014, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To investigate the quality of marketed adjuvant vinegar for processing TCM. METHODS: The components of marketed vinegar were determined by TLC, HPLC, titration and other methods. RESULTS: The same color spots were detected on the corresponding position of TLC of 15 batches of vinegar and substance control. The concentration of soluble solids without salt were ranged from 16.4 to 70.70 mg/ml; the total acid content were ranged from 38.0 to 59.2 mg/ml, and the lactic acid content were ranged from 1.16 to 9.71 mg/ml. CONCLUSIONS: The quality of marketed vinegar has large differences, and more comprehensive quality standard of vinegar need to be established urgently.

**KEYWORDS** Vinegar; Content determination; HPLC; TLC; Titration

醋的化学成分较为复杂,主要成分为有机酸类。有机酸包括挥发性有机酸和不挥发性有机酸,前者以乙酸为主,占总酸的90%以上;后者以乳酸为主,约占总酸的10%<sup>[1-2]</sup>。目前,我国醋的品种多、品牌杂,加上很多无证手工酿造作坊,给醋的质量控制带来很大困难。醋也是中药炮制的重要液体辅料之一,醋制具有引药入肝、增强活血、增强疏肝行气解郁、降低毒性、缓和药性和矫味、矫臭的作用。文献报道,历代用醋炮制的药物有200余种,至今仍沿用的有70余种<sup>[3-4]</sup>。2010年版《中国药典》(一部)收载醋制中药22种<sup>[5]</sup>,但到目前为止,醋作为中药炮制辅料仍缺乏统一的质量标准及评价体系,现行的食醋国家标准不能完全满足炮制辅料的质量标准要求。本研究收集了市场上流通的食醋15批,在GB 18187-2000(酿造食醋)的基础上,通过课题组建立的方法对其进行质量考察,以期建立中药炮制辅料醋的质量标准和优选炮制用醋的品种提供参考。

## 1 材料

### 1.1 仪器

2695型高效液相色谱(HPLC)仪,包括2996型DAD检测器(美国Waters公司);XS205DU型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司);电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司);

△基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81173545);2008年度中医药行业科研专项(No.200807039);山东省中医药科技发展计划项目(No.2011-170、2011-178);国家中医药管理局全国名老中医药专家冯宝麟传承工作室建设项目(2010)

\* 助理研究员。研究方向:中药炮制。电话:0531-82949829。E-mail:shidianhua81@163.com

# 通信作者:研究员。研究方向:中药新药开发与中药炮制原理。电话:0531-82949829。E-mail:xingerx@163.com

司);pH酸度计(上海仪电科学仪器有限公司);10 ml微量滴定管、磁力搅拌器(德国IKA公司)。

### 1.2 试剂

硅胶G板(青岛海洋化工厂,厚度:0.20~0.25 mm,批号:20100902);201×7(717)CL型强碱性苯乙烯阴离子交换树脂(河北廊坊圣泉化工有限公司);果糖(北京蒲利精细化学品有限公司);葡萄糖(天津科密欧化学试剂有限公司);乳酸对照品(天津市科密欧化学试剂开发中心,批号:20110822,色谱标样,纯度≥90%);试验用水均为蒸馏水,蔗糖为食用白糖,其余试剂均为国产分析纯。15批醋均为市场流通产品,详见表1。

表1 15批醋的详细情况

Tab 1 Details of 15 batches of vinegar

序号	产品名称	产地	净含量/ml	批号	产品标准
1	鼎丰米醋	上海	800	20111115	GB18187
2	玉兔清香米醋	山东淄博	2 200	20111016Z	GB18187-2000 液态发酵
3	鲁花糯米香醋	山东烟台	500	20120103	GB18187-2000 液态发酵
4	巧媳妇精制米醋	山东淄博	1 600	20111211Z1	GB18187 固态发酵
5	德馨斋五粮米醋	山东济南	800	20111228	GB18187 固态发酵
6	紫林米醋	山西太原	820	20110629	GB18187 固态发酵
7	德馨斋清香米醋(袋)	山东济南	300	20120108C	GB18187 液态发酵
8	德馨斋米醋(袋)	山东济南	300	20120109C	GB18187 固态发酵
9	紫林陈醋(袋)	山西太原	350	20120117	GB18187 固态发酵
10	水塔陈醋(袋)	山西太原	350	20120105	GB18187-2000 液态发酵
11	巧媳妇餐伴伴香醋(袋)	山东淄博	350	20120103Z7	GB18187 固态发酵
12	天立老醋(袋)	天津市	280	20111217	GB18187 固态发酵
13	水塔陈醋	山西太原	420	20120101	GB18187-2000 固态发酵
14	海天老陈醋	广东佛山	800	20111113	GB18187 固态发酵
15	山西老陈醋(袋)	山西太原	400	20120107	GB19777

## 2 方法与结果

### 2.1 TLC鉴别

2.1.1 乳酸的TLC鉴别 醋液不经处理,取5 ml装入小瓶中作为供试品溶液。取乳酸对照品,加水制成每1 ml含10 mg的水溶液,作为对照品溶液。照TLC法<sup>[5]</sup>,取上述溶液各2  $\mu$ l,分别点于同一硅胶G薄层板上,以苯-乙酸乙酯-乙醚-甲酸(6:3:2:1, V/V/V/V)为展开剂,展开,取出,晾干,100  $^{\circ}$ C烘烤2 h,放凉,喷以0.04%溴酚蓝水溶液(pH=7.5),置日光下检视。结果显示,15批醋供试品色谱中,在与对照品色谱相应的位置上,显相同颜色的黄色斑点。TLC图见图1。

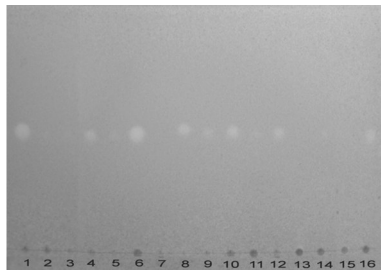


图1 15批醋中乳酸的TLC鉴别

1.鼎丰米醋;2.玉兔清香米醋;3.鲁花糯米香醋;4.巧媳妇精制米醋;5.德馨斋五粮米醋;6.紫林米醋;7.德馨斋清香米醋;8.乳酸对照品;9.德馨斋米醋;10.紫林陈醋;11.水塔陈醋(袋);12.巧媳妇餐伴侣香醋;13.天立老醋;14.水塔陈醋;15.海天老陈醋;16.山西老陈醋

Fig 1 TLC of lactic acid in 15 batches of vinegar

1.Dingfeng rice vinegar; 2.Yutu qingxiang rice vinegar; 3.Luhua rice savory vinegar; 4.Qiaoxifu refined rice vinegar; 5.Dexinzhai wuliang rice vinegar; 6.Zilin rice vinegar; 7.Dexinzhai qingxiang rice vinegar; 8.lactic acid control; 9.Dexinzhai rice vinegar; 10.Zilin mature vinegar; 11.Shuita mature vinegar (bag); 12.Qiaoxifu cancan banlv savory vinegar; 13.Tianli old vinegar; 14.Shuita mature vinegar; 15.Haitian mature vinegar; 16.Shanxi mature vinegar

2.1.2 葡萄糖、果糖、蔗糖的TLC鉴别 醋液不经处理,取5 ml装入小瓶中作为供试品溶液。取果糖、葡萄糖、蔗糖适量,分别制成10 mg/ml的果糖50%乙醇溶液、10 mg/ml的葡萄糖50%乙醇溶液和10 mg/ml的蔗糖50%乙醇溶液,作为对照品溶液。照TLC法<sup>[5]</sup>,吸取上述4种溶液各2  $\mu$ l,分别点于同一硅胶G(0.3 mol/L磷酸二氢钠水溶液浸泡)薄层板上,以正丁醇-甲醇-丙酮-水(10.0:4.0:8.0:2.5, V/V/V/V)为展开剂,控制展开条件为温度26  $^{\circ}$ C、湿度70%,展开,取出,晾干,喷以二苯胺显色剂,110  $^{\circ}$ C烘10 min,置日光下检视。结果显示,15批醋供试品色谱中,在与对照品色谱相应的位置上,显相同颜色的斑点。TLC图见图2。

## 2.2 醋中可溶性无盐固形物的测定

按照GB 18187-2000(酿造食醋)中规定,对所收集的15批食醋中的可溶性无盐固形物进行测定,结果见表2。由表2可见,15批食醋中可溶性无盐固形物质量浓度为16.40~70.70 mg/ml,均符合GB 18187-2000的要求。

## 2.3 醋中总酸含量的测定

吸取10 ml样品,置100 ml量瓶中,加水至刻度,混匀。吸取20 ml,置200 ml烧杯中,加60 ml水,开动磁力搅拌器,用NaOH标准溶液(0.05 mol/L)滴定至酸度计指示pH=9.6。记录消耗NaOH标准滴定溶液(0.05 mol/L)的体积,据此计算总酸含量。加入10 ml甲醛溶液,混匀。再用NaOH标准滴定溶液(0.05 mol/L)调节pH=8.2,再加入10 ml甲醛溶液,用NaOH标准滴定溶液(0.05 mol/L)滴定pH=9.2。同时做试剂空白试

验。15批醋总酸测定结果见表2。由表2可见,15批醋中总酸质量浓度为38.00~59.20 mg/ml,均符合GB 18187-2000(酿造食醋)关于醋中总酸含量的要求。

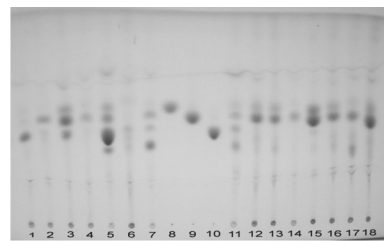


图2 15批醋中葡萄糖、果糖、蔗糖的TLC鉴别

1.鼎丰米醋;2.玉兔清香米醋;3.鲁花糯米香醋;4.巧媳妇精制米醋;5.德馨斋五粮米醋;6.紫林米醋;7.德馨斋清香米醋;8.葡萄糖对照品;9.果糖对照品;10.蔗糖对照品;11.德馨斋米醋;12.紫林陈醋;13.水塔陈醋(袋);14.巧媳妇餐伴侣香醋;15.天立老醋;16.水塔陈醋;17.海天老陈醋;18.山西老陈醋

Fig 2 TLC of glucose, fructose and sucrose in 15 batches of vinegar

1.Dingfeng rice vinegar; 2.Yutu qingxiang rice vinegar; 3.Luhua rice savory vinegar; 4.Qiaoxifu refined rice vinegar; 5.Dexinzhai wuliang rice vinegar; 6.Zilin rice vinegar; 7.Dexinzhai qingxiang rice vinegar; 8.glucose control; 9.fructose control; 10.sucrose control; 11.Dexinzhai rice vinegar; 12.Zilin mature vinegar; 13.Shuita mature vinegar (bag); 14.Qiaoxifu cancan banlv savory vinegar; 15.Tianli old vinegar; 16.Shuita mature vinegar; 17.Haitian mature vinegar; 18.Shanxi mature vinegar

表2 15批醋可溶性无盐固形物、总酸和乳酸含量测定结果(mg/ml)

Tab 2 Results of content determination of soluble solids without salt, total acid and lactic acid in 15 batches of vinegar(mg/ml)

编号	样品名称	可溶性无盐固形物	总酸	乳酸
1	鼎丰米醋	53.50	51.70	9.71
2	玉兔清香米醋	25.60	41.20	1.67
3	鲁花糯米香醋	53.70	54.40	2.41
4	巧媳妇精制米醋	58.80	51.50	3.47
5	德馨斋五粮米醋	43.00	45.80	2.79
6	紫林米醋	55.60	46.90	6.75
7	德馨斋清香米醋(袋)	16.40	38.00	1.16
8	德馨斋米醋(袋)	40.90	47.10	2.51
9	紫林陈醋(袋)	50.40	43.00	3.71
10	水塔陈醋(袋)	38.50	44.20	2.09
11	巧媳妇餐伴侣香醋(袋)	55.20	47.40	2.53
12	天立老醋(袋)	18.50	38.80	2.11
13	水塔陈醋	40.00	48.60	2.24
14	海天老陈醋	64.30	53.70	7.24
15	山西老陈醋(袋)	70.70	59.20	3.02

## 2.4 HPLC法测定醋中乳酸的含量

2.4.1 色谱条件 色谱柱:Lichrospher-C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu$ m);柱温:25  $^{\circ}$ C;流动相:0.1 mol/L磷酸二氢钾(磷酸调节pH至3.0);流速:0.5 ml/min;检测波长:215 nm<sup>[6-7]</sup>;进样量:10  $\mu$ l。

2.4.2 对照品溶液的制备 精密称取乳酸对照品适量,加超纯水制成每1 ml含1.0 mg乳酸的溶液,即得。

2.4.3 供试品溶液的制备 精密量取醋原液5 ml,通过预处理好的离子交换树脂柱(内径:1 cm,长:8 cm),先用25 ml水洗

至接收液为中性。阻留在柱上的组分以 20 ml 1 mol/L 的 NaOH 溶液洗脱至 25 ml 的量瓶中,用水定容。再精密量取 10 ml,水浴蒸干,用 2 mol/L 的盐酸溶液调节 pH=3,再用流动相定容至 10 ml,过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,即得。

2.4.4 系统适用性试验 分别精密吸取对照品溶液和供试品溶液各 10  $\mu\text{l}$ ,注入液相色谱仪,在上述色谱条件下进样测定。结果表明,供试品中乳酸与其相邻峰的分离度均 $>1.5$ ,并能达到基线分离,且保留时间适中;对照品峰的保留时间及峰形与供试品中乳酸的保留时间及峰形一致,峰形对称,无拖尾现象产生。在该色谱条件下,色谱柱的理论板数以乳酸计不低于 15 917。HPLC 图见图 3。

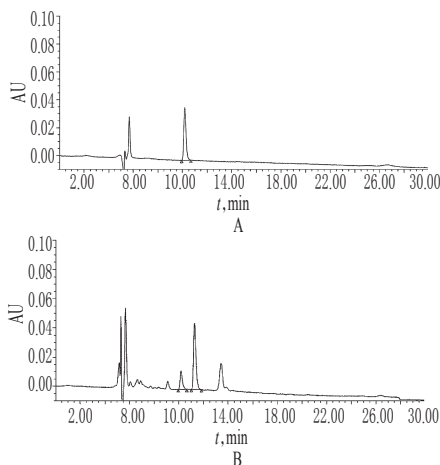


图3 高效液相色谱图

A.乳酸对照品;B.醋供试品

Fig 3 HPLC chromatograms

A.lactic acid reference substance;B.vinegar sample

2.4.5 线性关系考察 精密称取乳酸对照品适量,加超纯水制成每 1 ml 含乳酸 1.186 6 mg 的对照品溶液,分别取 4、8、12、16、20  $\mu\text{l}$ ,以上述色谱条件进样测定,记录峰面积。以进样量( $x, \mu\text{g}$ )为横坐标,峰面积积分值( $y$ )为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程为 $y=40\ 939x-970.5(r=0.999\ 2)$ 。结果表明,乳酸进样量在 4.746 4~23.732 0  $\mu\text{g}$  范围内与峰面积积分值呈良好线性关系。

2.4.6 精密度试验 精密吸取乳酸对照品溶液 10  $\mu\text{l}$ ,按上述色谱条件连续进样测定 5 次。结果, $\text{RSD}=0.26\% (n=5)$ ,表明仪器精密密度良好。

2.4.7 稳定性试验 精密吸取紫林米醋(山西太原)供试品溶液 10  $\mu\text{l}$ ,按上述色谱条件,分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样测定。结果, $\text{RSD}=1.85\% (n=6)$ ,表明供试品 24 h 内测定结果稳定。

2.4.8 重复性试验 取同一紫林米醋(山西太原)样品,共 6 份,每份 5 ml,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液。分别精密吸取供试品溶液和对照品溶液各 10  $\mu\text{l}$ ,注入液相色谱仪,按上述色谱条件测定。结果,乳酸的含量为 6.80 mg/ml, $\text{RSD}=1.85\% (n=5)$ ,表明本方法重复性良好。

2.4.9 加样回收率试验 取已知乳酸含量的醋 6 份,分别精密量取 2.5 ml,各精密加入乳酸对照品适量,依“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,按上述色谱条件进样测定并计算回收率。结果,乳酸平均回收率为 98.63%, $\text{RSD}=2.18\% (n=6)$ ,表明

本方法测定结果准确。

2.4.10 样品含量测定 取醋样品各 5 ml,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液。吸取供试品溶液和对照品溶液各 10  $\mu\text{l}$ ,按上述色谱条件进样测定并计算乳酸含量,结果见表 2。由表 2 可见,15 批醋中的乳酸质量浓度为 1.16~9.71 mg/ml。

### 3 讨论

本试验在醋 TLC 鉴别研究中增加了葡萄糖和蔗糖的鉴别,进一步补充和完善了辅料醋的标准。结果表明,市场上流通的 15 批醋中均能检出乳酸、果糖、葡萄糖和蔗糖,但斑点大小和颜色有所差异;醋中可溶性无盐固形物的质量浓度为 16.40~70.70 mg/ml,总酸质量浓度为 38.00~59.20 mg/ml,乳酸质量浓度为 1.16~9.71 mg/ml。可见,15 批醋质量差异较大,可能与产地及发酵方式不同有关。

醋中主要成分乙酸对植物细胞的穿透力较强,药物经醋制后能改变其物理状态,有利于成分的浸润、溶解、置换、扩散等溶出过程的进行,产生助溶作用,提高有效成分的溶出率。乙酸能与具有腥膻气味的三甲胺类结合成盐而无臭气;另外,难溶于水的游离生物碱能与醋酸结合,形成生物碱盐而增大溶解度,如醋炙延胡索<sup>[8-9]</sup>。因此,醋中含酸量的高低会对中药所含成分产生不同程度的影响,但是否醋中总酸和乳酸的含量越高质量越好尚需进一步考证。

综上所述,醋的质量不一,其用于中药炮制对药材的影响不一,进而导致醋制饮片质量不一,影响临床疗效,所以亟需建立、健全食醋的质量标准。同时也应明确,满足什么条件的醋才能用于中药炮制,只有这样才能从根本上保证醋制中药饮片的质量。

### 参考文献

- [1] 上海酿造技术研究所.发酵调味品生产技术[M].北京:中国轻工业出版社,2002:409.
- [2] 毛淑杰,李先端,马志静.HPLC 测定中药炮制辅料醋中乳酸的含量[J].中成药,2007,29(2):243.
- [3] 钱秀中.中药醋制原理探析[J].中医研究,2006,20(5):33.
- [4] 陈琳,吴皓,王媚,等.中药炮制辅料醋中总酸和乳酸的含量测定[J].中国中医药信息杂志,2010,17(9):52.
- [5] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2010 年版.北京:中国医药科技出版社,2010:12、61、81、82、130、148、173、182、193、207、209、227、241、251、257、263、269、304、360、附录 34.
- [6] 赵景婵,郭治安,常建华,等.有机酸类化合物的反相高效液相色谱法的分离条件研究[J].色谱,2001,19(3):260.
- [7] 杨毅,李崎,陈蕴,等.反相高效液相色谱法测定啤酒中的有机酸[J].食品与发酵工业,2003,29(8):6.
- [8] 贾天柱.中药炮制学[M].上海:上海科学技术出版社,2012:178.
- [9] 容穗华,高妮.正交试验优选延胡索微波炮制工艺[J].中国药房,2011,22(19):1769.

(收稿日期:2013-09-28 修回日期:2013-12-23)