陆金兰，朱星宇，刘玲，张希琼，徐柳，陈志鹏，李伟东*
(, , ,
210023)

： 通过对不同产地和品牌的米醋进行指纹图谱研究，为建立中药炮制辅料米醋的药用质量标准提供基础。收集33批米醋，采用HPLC方法，通过对流动相种类、色谱柱、洗脱程序、流动相pH的考察，优化米醋HPLC指纹图谱的分析方法，并对其中20批黑醋指纹图谱进行相似度、聚类分析和主成分分析。 米醋浓度以1∶3稀释进样，色谱条件为色谱柱：Thermo Hypersil GOLD(5 μm，250 mm×4.6 mm)，流动相：0.07%磷酸水(pH=2.28～2.38)-甲醇梯度洗脱，流速：1 mL/min，柱温：30 ℃，进样量：10 μL。此时特征峰分离效果最佳。米醋分白醋和黑醋，其指纹图谱差异较大，白醋几乎只有一个醋酸峰，单从HPLC方面无法判断配制白醋和酿造白醋的区别；20批黑醋指纹图谱相似度差异较大，聚类分析和主成分将其聚为几类。将同一品牌恒顺不同类型的米醋进行相似度比较，发现相似度较高，可见同一品牌内的米醋由于酿造工序、原料相似，品质比较均一稳定。 市场上的米醋种类繁多，质量也参差不齐，实验选择20批常用黑醋进行指纹图谱分析，比较不同种类米醋的差异，为中药炮制辅料米醋的药用质量标准提供参考。

：米醋；指纹图谱；HPLC；药用质量标准
：R283 ：A ：1672－0482(2017)05－0463－07
DOI：10.14148/j.issn.1672-0482.2017.0463

Study on Fingerprints of Traditional Chinese Medicine Processing Accessories of Rice Vinegar

LU Jin-lan, ZHU Xing-yu, LIU Ling, ZHANG Xi-qiong, XU Liu, CHEN Zhi-peng, LI Wei-dong*

(School of Pharmacy, Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Engineering Center of State Ministry of Education for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing, 210023, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To provide the basis for the medicinal quality standard of Chinese medicine processing accessories of rice vinegar through analysis with fingerprints of different kinds of origin and brand of rice vinegar. **METHODS** 33 batches of vinegar were collected. The mobile phase, column, elution, the mobile phase pH were investigated and the analysis method of HPLC fingerprint was optimazated, Among them, 20 batch of rice vinegar fingerprint were chosen to perform the similarity, cluster analysis and principal component analysis. **RESULTS** The concentration of rice vinegar was diluted at 1∶3 when it was injected. Chromatographic column was Thermo Hypersil GOLD (5 μm, 250 mm×4.6 mm); the mobile phase was composed of methanol and 0.07% phosphoric acid aqueous solution and a gradient elution program at flow rate of 1 mL/min was applied. The column temperature maintained at 30 ℃. The injection volume was 10 μL. Then, the separation of characteristic peaks was optimum. Rice vinegar was divided into black vinegar and white vinegar. Furthermore, there was a big difference between black vinegar and white vinegar. The white vinegar almost showed only one peak of acetic acid, so, it's impossible to distinguish between brewing white vinegar and formulated white vinegar by HPLC. Similarity evaluation showed that 20 batch of white vinegar's fingerprints had palpable difference. Besides, clustering analysis and principal component analysis splited them into several categories. Different types of Hengshun vinegar indicated high similarity. Hence it could be seen that the quality of rice vinegar from the same brand was uniform and stable because of similar brewing processes and similar materials . **CONCLUSION** There are varieties of rice vinegar on the market with extensive source and uneven quality. 20 batches of black rice vinegar were chosen to compare the differences by HPLC fingerprints analysis, which provides reference for the medicinal quality control standard of traditional Chinese medicine processing accessories of rice vinegar.

：2017-05-11； ：2017-08-01
： (81373970)
： (1994－)， ， 2016 。* ：liweidong0801@163.com

KEY WORDS: rice vinegar; fingerprints; HPLC; medicinal quality standard

,2006
。“ ”
“ ” 。
, ,
。 ,
。 , ,
, 、 。 ,
[1] , , 、
、 、 [2-3]。
: 、
、 。 ,
, , ;
, 、 ; ,
, 、 、
; , , [4]、
[5]; , 。
, ,
, ,
, 。2015
《 》 ,
。 , [6],
《 》[7] 。
, ,
, ,
,
,
。 , 、 、
, ,
, ,
, ,
, 。
, 40 。2015
《 》( ) 25 ,
、 、 10
, 35 , 、
、 、 。 ,
, 。
, ,
,

[8]。 , ,
,
[9]。
《 》《 》
《 》《 》《
( )》 ,
,
, [10], 、
。
, ,
。
33 , ,
,
, ,
,
。

1

1.1

EPED (
); ( );
BT125D (sartorius);
Waters2695 、DAD 、UV
(Waters)。

1.2

L- (:A22J7L18282,HPLC≥98%)、L
- (:WXBB0881V,HPLC≥99%)、
(, :Y16M8Y5370,HPLC≥98%)
; (
); ( ); (TEDIA)。

1.3

33 , 13
20 , 1。

2

2.1

2.1.1 :Thermo Hypersil GOLD(250 mm×4.6 mm,5 μm)。 :A
0.07% (pH2.28~2.38),B ,
2 ,
220 nm; 1 mL/min, 30 ℃, 10 μL。

1 33

HT		20170324B	( )	、
LH1		20170414		、
LH2		20170412		
GD1		20160112		、 、 、 、 、
GD2		20170307		、
JSS1		20170304		
JSS2		20170209		、 、
JSS3	9°	20161213		
DH		20170331		、 、 、 、
ZJ1		20161025		、 、 、
ZJ2		20170428		、 、 、 、
ZJ3		20170220		、 、 、
ST1		20170105		、 、 、
ST2	6°	20160509		、 、 、
ST3	-3	20161124		、 、 、
ST4	9°	20170103		、
BGS		20170102		、 、 、
LCC	( )	20170331		、 、
JH1		20170412		、 、 、 、
JH2		20170328		
HXD		20161201		、
XH1	( )	20170406		
XH2		20170413		
CB	9°	20170315		
HS1		20170124		、 、 、
HS2		20170316		、
HS3	-	20170224		、 、 、
HS4		20170401		、
HS5	-	20161105		、 、 、
HS6		20170215		、
HS7	9°	20170107		
HS8	6°	20160805		
HS9		20170427		、

2

/min	A/%	B/%
0	98	2
30	67	33
40	51.5	48.5

2.1.2

1) 10.0 mg, 10.0 mg/mL 。

2) 4.16 mg, 4.16 mg/mL 。

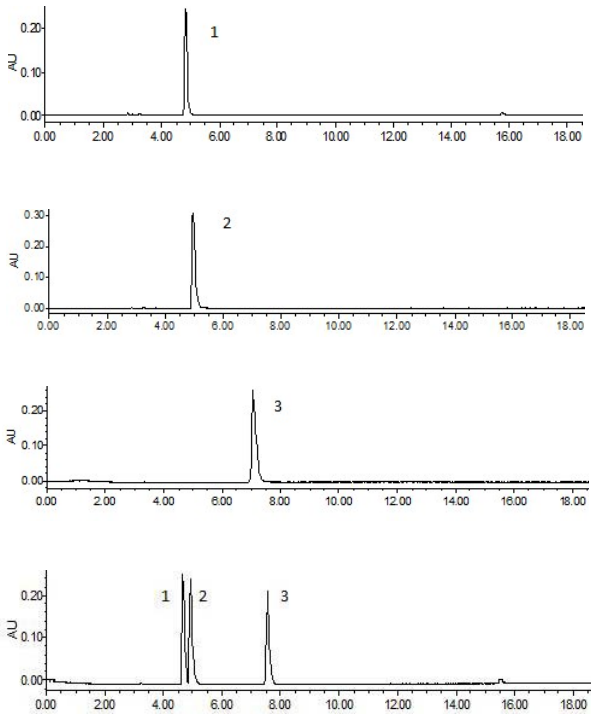
3) 2.00 mg, 0.2 mg/mL 。

4) 10.0 mg、 4.12 mg 0.24 mg 1 mL , , ,

10.0 mg/mL， 4.12 mg/mL 0.24 mg/mL 。

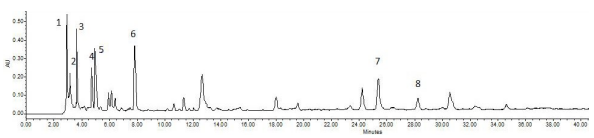
2.1.3 3 mL 10 mL ， 0.07% ，0.22 μm ， 。

2.1.4 10 μL， ， 40 min ， 。 40 min HPLC 1～2。 8 ， 4、5、6 、 。



1. ；2. ；3.

1 HPLC



4. ；5. ；6.

2 HPLC

2.2

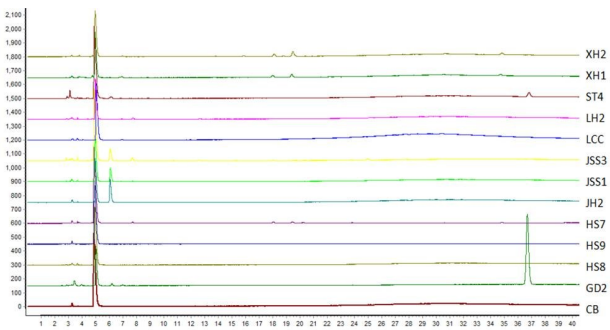
1) HS3 ， “2.1” 5 ， 5 ， RSD ， 。 RSD 0.16%， RSD 1.47%， 。

2) HS3 ， “2.2” 6 ， “2.1” ， RSD 0.20%， RSD 1.66%， 。

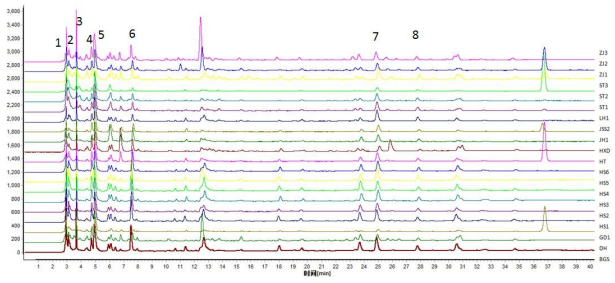
3) HS3 ， 2.2 ， “2.1” 0、2、4、6、8、12、24 h ， RSD 0.47%， RSD 1.76%， 24 h 。

2.3 HPLC ， ， 3 ， LCC ， ， 。 ， 、 、 ， ， 20 ， 4～5 。

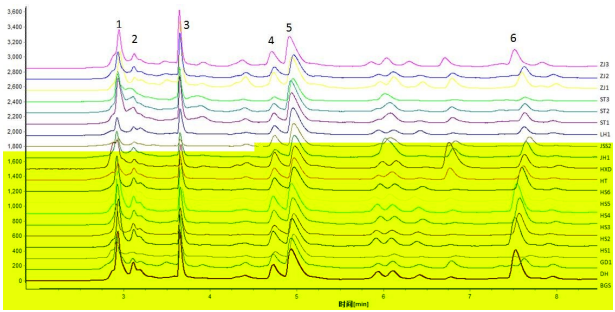
20 cdf 《 2012 》， HS3 ， ， ， ， 20 ， 25 ， 8 ， 3 ～4。



3 13



4 20



4： ； 5： ； 6：

5 20 0～8 min

3 20

	1	2	3	4	5	6	7	8
ZJ3	0.600	0.635	0.741	0.958	1.000	1.528	5.052	5.639
ZJ2	0.591	0.628	0.735	0.955	1.000	1.536	5.023	5.602
ZJ1	0.599	0.634	0.740	0.958	1.000	1.538	5.065	5.649
ST2	0.595	0.630	0.740	0.960	1.000	1.548	5.052	5.633
ST3	0.591	0.620	0.735	0.957	1.000	1.542	5.031	5.612
ST1	0.595	0.630	0.739	0.959	1.000	1.545	5.046	5.627
LH1	0.591	0.629	0.737	0.958	1.000	1.539	5.028	5.609
JSS2	0.593	0.629	0.736	0.955	1.000	1.548	5.039	5.617
JH1	0.588	0.627	0.735	0.956	1.000	1.538	5.028	5.606
HXD	0.589	0.627	0.736	0.953	1.000	1.532	5.029	5.607
HT	0.591	0.628	0.735	0.954	1.000	1.532	5.018	5.596
HS6	0.588	0.627	0.735	0.955	1.000	1.529	5.027	5.608
HS5	0.596	0.633	0.741	0.957	1.000	1.530	5.062	5.650
HS4	0.595	0.631	0.740	0.957	1.000	1.527	5.055	5.639
HS3	0.591	0.630	0.738	0.956	1.000	1.528	5.043	5.624
HS2	0.587	0.627	0.736	0.955	1.000	1.523	5.022	5.601
HS1	0.596	0.631	0.740	0.957	1.000	1.521	5.037	5.620
GD1	0.586	0.626	0.736	0.958	1.000	1.552	5.037	5.613
DH	0.592	0.630	0.740	0.959	1.000	1.546	5.057	5.639
BGS	0.595	0.631	0.740	0.958	1.000	1.525	5.044	5.630
	0.592	0.629	0.738	0.957	1.000	1.535	5.040	5.621
RSD/%	0.64	0.53	0.32	0.19	0.00	0.59	0.28	0.29

4 20

	1	2	3	4	5	6	7	8
ZJ3	0.625	0.435	0.536	0.361	1.000	0.442	0.508	0.305
ZJ2	0.789	0.658	0.823	0.521	1.000	0.625	0.564	0.256
ZJ1	0.557	0.424	0.572	0.374	1.000	0.431	0.436	0.187
ST5	0.733	0.621	0.452	0.234	1.000	0.231	0.345	0.160
ST3	0.849	0.985	0.595	0.200	1.000	0.182	0.285	0.114
ST1	0.822	0.655	0.576	0.272	1.000	0.268	0.422	0.205
LH1	0.378	0.277	0.464	0.260	1.000	0.251	0.608	0.260
JSS2	0.341	0.190	0.154	0.342	1.000	0.355	0.448	0.161
JH1	0.697	0.565	0.456	0.288	1.000	0.671	0.470	0.203
HXD	0.978	0.445	0.457	0.563	1.000	0.575	0.511	0.248
HT	0.694	0.572	0.594	0.417	1.000	0.536	0.587	0.222
HS6	0.698	0.564	0.625	0.419	1.000	0.809	0.642	0.257
HS5	0.687	0.498	0.509	0.438	1.000	0.673	0.753	0.365
HS4	0.829	0.512	0.607	0.412	1.000	0.795	0.432	0.177
HS3	0.701	0.485	0.589	0.379	1.000	0.751	0.638	0.321
HS2	0.767	0.636	0.617	0.445	1.000	0.948	0.696	0.300
HS1	0.836	0.551	0.611	0.409	1.000	0.929	0.530	0.209
DH3	0.591	0.254	0.489	0.367	1.000	0.271	0.320	0.149
BGS	0.796	0.505	0.635	0.349	1.000	0.715	0.567	0.211
GD1	0.528	0.451	0.501	0.263	1.000	0.155	0.277	0.152
	0.695	0.514	0.543	0.366	1.000	0.531	0.502	0.223
RSD/%	22.69	33.17	23.28	25.60	0.00	47.94	26.69	29.32

2.4

20

0.638～0.923， ， 。

0.9 ，

0.9 ， HT、JSS2

ST3 0.6 ，

。20

5。 6

， 0.9 ， 6。

， （

、 ） ，

、

， ，

， 。

2.5

SPSS23.0 ，

20 ， 6 。

HPLC ， 10 ，

20 4 ：HS1、HS3、HS4、HS5、

BGS Ⅰ ，DH、ZJ1、ZJ3 Ⅱ ，ST1、

ST2 Ⅲ ，HT、JH1、HS2、HS6、ZJ2、

GD1、LH1、JSS2、ST3、HXD　　Ⅳ　。　　2.410，　　9.641%，　　3

2.6　　，　　X、Y、Z　　，

SPSS 23.0　　，　20　　PCA　　，　7。

，　　20　　，HS1、HS2、

。　　，　3　　HS3、HS4、HS5、HS6、BGS　　Ⅰ　，ZJ1、ZJ2、

80.95%，　1　　13.693，　ZJ3、GD1、LH1、ST1、ST2、DH　　Ⅱ　，HT、

54.774%；　2　　JH1、JSS2、ST3、HXD　　Ⅲ　。

4.133，　　16.531%；　3

5　20

	BGS	DH	GD1	HS1	HS2	HS3	ZJ3	HS5	HS6	HS4	HT	HXD	JH1	JSS2	LH1	ST1	ST3	ST2	ZJ1	ZJ2
BGS	1																			
DH	0.852	1																		
GD1	0.531	0.587	1																	
HS1	0.804	0.799	0.446	1																
HS2	0.706	0.682	0.417	0.854	1															
HS3	0.742	0.764	0.551	0.700	0.604	1														
ZJ3	0.851	0.881	0.518	0.758	0.669	0.688	1													
HS5	0.892	0.881	0.571	0.829	0.785	0.775	0.875	1												
HS6	0.736	0.741	0.526	0.889	0.789	0.733	0.670	0.758	1											
HS4	0.905	0.895	0.571	0.851	0.730	0.821	0.826	0.909	0.801	1										
HT	0.462	0.483	0.840	0.546	0.489	0.443	0.431	0.500	0.562	0.481	1									
HXD	0.552	0.657	0.536	0.569	0.487	0.799	0.530	0.573	0.632	0.644	0.465	1								
JH1	0.662	0.676	0.604	0.606	0.531	0.718	0.570	0.669	0.684	0.742	0.474	0.675	1							
JSS2	0.551	0.532	0.575	0.564	0.698	0.449	0.486	0.597	0.617	0.542	0.619	0.449	0.565	1						
LH1	0.690	0.755	0.585	0.796	0.730	0.756	0.658	0.738	0.866	0.763	0.568	0.675	0.709	0.598	1					
ST1	0.791	0.819	0.665	0.657	0.595	0.731	0.714	0.793	0.684	0.825	0.521	0.689	0.815	0.598	0.727	1				
ST3	0.429	0.450	0.871	0.337	0.295	0.419	0.385	0.436	0.375	0.463	0.860	0.403	0.513	0.548	0.436	0.597	1			
ST2	0.810	0.754	0.535	0.614	0.565	0.595	0.734	0.727	0.594	0.747	0.419	0.559	0.700	0.541	0.629	0.843	0.490	1		
ZJ1	0.702	0.805	0.636	0.679	0.599	0.829	0.679	0.745	0.689	0.761	0.557	0.812	0.675	0.531	0.741	0.749	0.493	0.656	1	
ZJ2	0.755	0.786	0.766	0.661	0.611	0.619	0.777	0.789	0.596	0.769	0.724	0.494	0.560	0.602	0.594	0.706	0.723	0.662	0.683	1
	0.886	0.911	0.750	0.849	0.771	0.849	0.847	0.910	0.843	0.923	0.690	0.752	0.797	0.691	0.848	0.886	0.638	0.805	0.866	0.851	1

6　　7

HS1	0.963	HS4	0.970
HS2	0.929	HS5	0.949
HS3	0.905	HS6	0.936
	1		

3

HPLC　　，

1∶3，　0.07%　　(pH=

2.28～2.38)-　　，　1 mL/min，

220 nm，　30 ℃，　10 μL。

，　40 min

，　、　、　，

。

33　　，　20　　13

，　HPLC　　，

。　　，

，　　，

。13　　1　　，

HPLC　　，　HPLC

。

，　20

，　　、

，　　、

、　、　，　　、

。

，

，　　，　　，

Ⅰ　HS1、HS2、HS3、HS4、

HS5、HS6、BGS，　BGS

，BGS ，

。

，

， [11]。

， ，

[12]。 ZJ1

， ZJ3 ， DH

， HS5 ，

ZJ1、ZJ3 DH ， ZJ1

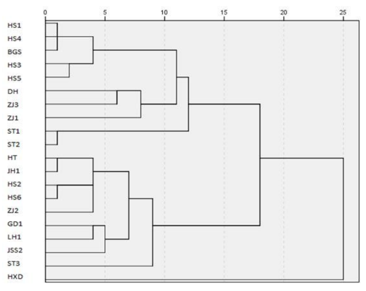
，DH ， HS5

ZJ3， 。

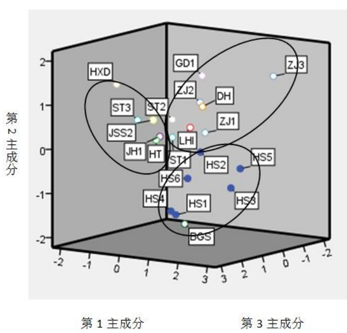
，

， ，

。



6 20 HPLC



7 20

HPLC ，

， ，

，

， ，

， ，

， 。

， ，

， ，

， 。

20 、

， 25 ， 8

：

[1] ， ， ，.
[J]. ( )，2016，52(9)：1095-1099.
WANG XN，HAN L，ZHANG H，et al. Institution of fingerprint of Amino Acids of table vinegar and its application to characterization of table vinegar[J]. Physic test Chem Anal Part B (Chem Anal)，2016，52(9)：1095-1099.

[2] ， ，. [J].
，2011，17(18)：295-297.
LI XR，GU XZ，MAO SJ. The history and health function of vinega[J]. Chin J Exper Tradit Med Form，2011，17(18)：295-297.

[3] ANUAR S，AZRINA A，AMIN I. Therapeutic effects of vinegar：a review[J]. Curr Opin Food Sci，2016，8：56-61.

[4] ， ， ，.
[J]. ，2016，38(1)：156-159.
SHENG FY，ZHOU LJ，YAN X，et al. Effects of Vinegar Processed *Rhizoma Cyperi* on hepatic-qi stasis type Rat[J]. Chin Tradit Pat Med，2016，38(1)：156-159.

[5] ， ， ，.
[J]. ，2014，36(3)：617-619.
WANG W，CHEN YH，WANG LN，et al. Comparative study of soothing the liver and relieving depression of *Bupleurum* and Vinegar-processed *Bupleurum*[J]. Chin Tradit Pat Med，2014，36(3)：617-619.

[6] . [D]. ：
，2015.
SUN HM. Chemical and Pharmacological Comparison of Raw and Vinegar-baked Radix Bupleuri[D]. Shanxi：Shanxi University，2015.

[7] ， . [M]. ： ，
2014：54.
LU TL，HU CJ. Science of Processing of Chinese Materia Medica[M]. Beijing：China medical science and technology press，2014：54.

[8] ， ， .
[J]. ，2017，42(7)：1401-1406.
YANG CY，CAO H，WANG XT. Status and suggestions for adjuvant standard for Chinese materia medica processing in China[J]. China J Chin Mater Med，2017，42(7)：1401-1406.

[9] ， . [J].
，2014，16(3)：519-525.
QIN KM，CAI BC. Some key problems during quality standard research of pieces of chinese crude drugs[J]. China J Chin Mater Med，2014，16(3)：519-525.

[10] ， . [J].
.2005，30(17)：1385-1388.
MAO SJ，DAI MH. Investigation on the application of vinegar in preparation of Chinese herbal medicine [J]. China J Chin Mater Med，2005，30(17)：1385-1388.

[11] . [D]. ：
，2014.
YU YJ. Organic Acids Analysis and Enhanced Lactic Acid Synthesis of Zhenjiang Aromatic Vinegar[D]. Wuxi：Jiangnan University，2014.

[12] ， ， .
[J]. ，2010，17(9)：52-54.
CHEN L，WU H，WANG M. Determination of total acid and lactic acid in processing drugs adjuvant vinegar[J]. Chin J Inform Tradit Chin Med，2010，17(9)：52-54.

(编辑：董宇)