

薏苡仁酸败度检查法和限度值的考察

罗云云¹, 朱涛¹, 杜伟锋^{2*}, 江康丽¹, 赵金凯¹, 葛卫红²(1.浙江中医药大学药学院, 杭州 311402; 2.浙江中医药大学中药炮制技术研究中心, 杭州 311401)

摘要: 目的 通过测定药食两用中药薏苡仁酸败度的酸值、羰基值及过氧化值, 比较不同贮藏条件下薏苡仁酸败度的差异, 并制定薏苡仁酸败度测定的质量限度指标。方法 参照中国药典 2015 年版第四部通则中酸败度测定法测定, 测定结果采用聚类分析与经验判别相关性分析, 初步拟定薏苡仁酸败度的限度值, 并用 12 批合格饮片对拟定的限度值进行验证。结果 所测定的 10 批样品的酸败度差异较大, 且酸败程度与外观性状及贮藏条件均具有一定的相关性, 拟定的限度值验证合理且数值服从正态分布。结论 拟定以酸值 ≤ 30.0 , 羰基值 ≤ 32.0 , 过氧化值 ≤ 0.035 作为薏苡仁酸败度测定的质量限度指标, 本方法重现性高, 操作简单, 可用于薏苡仁的质量控制。

关键词: 薏苡仁; 酸败度; 酸值; 羰基值; 限度值

中图分类号: R927.11 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2019)05-0567-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2019.05.011

引用本文: 罗云云, 朱涛, 杜伟锋, 等. 薏苡仁酸败度检查法和限度值的考察[J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(5): 567-570.

Investigation on Method of Coicis Semen Rancidity Test and the Limit Value

LUO Yunyun¹, ZHU Tao¹, DU Weifeng^{2*}, JIANG Kangli¹, ZHAO Jinkai¹, GE Weihong²(1.College of Pharmaceutical Science, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311402, China; 2.Research Center of Traditional Chinese Medicine Processing Technology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311401, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To determine the acid value, carbonyl value and peroxidation value of the degree of rancidity in the Chinese medicine Coicis Semen which was for medicine and food dual-use. To compare the differences in the acidity of Coicis Semen under different storage conditions, and establish the quality limit indicators for determination of rancidity of Coicis Semen. **METHODS** According to the fourth section of the Chinese Pharmacopoeia 2015 edition, the determination of acidity was determined by clustering analysis and empirical discriminant correlation analysis. The limit value of the rancidity of the Coicis Semen was preliminarily determined, and the proposed limit value was verified by 12 batches of qualified pieces. **RESULTS** The rancidity of the 10 batches of samples tested was quite different, and the degree of rancidity had a certain correlation with the appearance and storage conditions. The proposed limits were verified reasonably and the values were subject to normal distribution. **CONCLUSION** It is proposed that the acid value must ≤ 30.0 , the carbonyl value must ≤ 32.0 , and the peroxide value must ≤ 0.035 as the quality limit indicator for the determination of rancidity. This method has high reproducibility and simple operation, and can be used for quality control of Coicis Semen.

KEYWORDS: Coicis Semen; rancidity; acid value; carbonyl value; limit value

薏苡仁为禾本科植物薏苡 *Coix lacrima-jobi* L. var. *mayuen* (Roman.) Stapf 的干燥成熟种仁^[1]。其性凉, 味甘淡, 归脾、胃肺经; 有健脾渗湿、清热排脓、除痹、利水之功效。近年来, 关于薏苡仁油脂的药效学研究逐年增加, 因薏苡仁含有大量的脂肪油, 主要包括薏苡仁酯、甘油三酯类、脂肪酸类等^[2], 这些油脂类成分在抗肿瘤方面发挥着主要作用^[3-4], 但在贮藏过程中油脂成分易发生复杂的化学变化, 经光、热、湿并在适当催化剂(如

Cu、Fe 等金属离子)作用或微生物产生的脂肪酸作用下发生氧化^[5], 产生游离脂肪酸、过氧化物和低分子醛类、酮类等分解产物, 俗称走油, 因而会出现特异臭味(哈喇味), 这一过程称为油脂的氧化酸败, 有甚者色泽变深。食用因贮藏不当或因滞销而存放过久的已产生哈喇味的食品, 会导致中毒, 临床表现以胃肠病状为主, 有的患者会出现头晕、头痛、腹胀、腹泻、腹痛、恶心呕吐等症状^[6]。

笔者根据薏苡仁的质量情况, 依据传统经验

基金项目: 国家中药标准化项目(ZYBZH-Y-ZY-45); 浙江中医药大学国家自然科学基金预研项目(2016ZG19)

作者简介: 罗云云, 男, 硕士生 Tel: 13486170233 E-mail: luoyu94@163.com *通信作者: 杜伟锋, 男, 副研究员 Tel: 0571-87195895 E-mail: duweifeng_200158@sohu.com

判别,将购自全国不同药市的薏苡仁分成质量优的、质量一般尚可供药用与劣质不可供药用 3 类样品,测定了酸值、羰基值和过氧化值,以检查药材的不同酸败程度。提出了检查薏苡仁的质量指标,并对拟定的质量限度值进行合理性验证,供有关部门在制订薏苡仁的质量标准时作参考。

1 材料

1.1 仪器与试剂

IKA 数显型旋转蒸发仪 RV10(上海人和科学仪器有限公司);岛津 UV-2450 双光束紫外可见分光光度计(日本岛津公司);DFT-200 手提式高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司);ME204E/02 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);数显电子恒温水浴锅 1040(金坛市江南仪器厂);索式提

取器等。

正己烷(批号:20160601,20180422)、甲苯(批号:20170612)、乙醇(批号:20180428)、三氯甲苯(批号:20170308)均购自广东光华科技股份有限公司,均为分析纯;冰醋酸(浙江三鹰化学试剂有限公司,批号:20180501)为分析纯;水为娃哈哈纯净水。

1.2 样品

薏苡仁样品购置于浙江地区的超市、主要药材集散地及主要饮片公司,经浙江中医药大学中药饮片有限公司质管部钱敏中药师鉴定为药典收载的禾本科植物薏苡 *Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* (Roman.) Stapf 的干燥成熟种仁,薏苡仁药材样品信息见表 1,验证实验所用饮片样品见表 2。

表 1 薏苡仁药材样品信息

Tab. 1 Sample information of Coicis Semen

样品编号	产地	规格	购置日期	质量/g	贮藏环境	性状	经验判别
1	福建(超市)	统货	20160506	100	常温普通包装	发霉,有很强的哈喇味	不可供药用
2	福建(超市)	统货	20160506	100	常温普通包装	发霉,有较强的哈喇味	不可供药用
3	福建(超市)	统货	20160506	100	常温真空包装	有轻微的哈喇味	尚可供药用
4	福建(超市)	统货	20160506	100	低温真空包装	无哈喇味,有淡淡的米香味	质优
5	贵州(河北安国数字中药都)	统货	20170920	100	低温真空包装	有轻微的哈喇味	尚可供药用
6	贵州(安徽亳州中药材专业市场)	统货	20170808	100	低温真空包装	有较强的哈喇味	不可供药用
7	贵州(广西玉林中药材专业市场)	统货	20170919	100	低温真空包装	无明显的哈喇味	质优
8	贵州(四川成都荷花池中药材专业市场)	统货	20170823	100	低温真空包装	有轻微的哈喇味	尚可供药用
9	云南(河北安国数字中药都)	统货	20170920	100	低温真空包装	无明显的哈喇味	尚可供药用
10	云南(广西玉林中药材专业市场)	统货	20170919	100	低温真空包装	无明显的哈喇味	尚可供药用

表 2 薏苡仁饮片验证样品

Tab. 2 Validation samples of Coicis Semen pieces

编号	出厂批号	厂家	编号	出厂批号	厂家
YZ-01	1708160202	亳州沪谯药业	YZ-07	1707029	四川新荷花
YZ-02	1709010	江西天齐堂	YZ-08	1705084	四川新荷花
YZ-03	17070501	山东博康	YZ-09	170629004	北京仟草
YZ-04	170930	绍兴震元	YZ-10	170401	山东百味堂
YZ-05	170601	上海同济堂	YZ-11	171112	南京海源
YZ-06	16122001	盛实百草药业	YZ-12	171201	杭州桐阁堂

2 方法与结果

油脂的酸败有 2 类,一类是氧化性的酸败;一类是水解性的酸败。氧化性的酸败会产生过氧化物,这种物质继续分解就会生成醛和酮及其他含羰基的氧化物,使油脂成分为主要药效物质的中药药效进一步降低,我国用过氧化值及羰基值来判断油脂氧化酸败的程度。水解性酸败会产生游离脂肪酸,从而加速脂肪的酸败,由此导致的酸败通过酸值来衡量,例如沈霞飞等^[7]利用样品的

酸度和过氧化值来评价油菜花粉药材酸败的程度。

故本实验以与油脂酸败相关性较大的酸值、羰基值及过氧化值为评价指标,参照中国药典 2015 年版第四部通则中酸败度测定法测定,每批次样品平行测定 3 次取平均值记录结果。

2.1 油脂的提取方法

取薏苡仁 30 g,研碎成粗粉,置 250 mL 的索氏提取器中,加正己烷 100 mL,置水浴上加热回流 2 h,放冷,用 3 号垂熔漏斗滤过,滤液置旋转蒸发仪中减压回收溶剂至尽,所得油脂供检测用。

2.2 酸败度的测定

2.2.1 酸值的测定 取供试品 3 g,精密称定,置 250 mL 锥形瓶中,加乙醇-乙醚(1:1)混合液[临用前加酚酞指示液 1.0 mL,用氢氧化钠滴定液(0.1 mol·L⁻¹)调至微显粉红色]50 mL,振摇使完全溶解,用氢氧化钠滴定液(0.1 mol·L⁻¹)滴定,至粉红色持续 30 s 不褪。以消耗氢氧化钠滴定液的体

积(mL)为 A , 供试品的质量(g)为 W 计算酸值。结果见表 3。

$$\text{供试品酸值} = A \times 5.61 / W$$

2.2.2 羰基值的测定 取供试品 0.5 g, 精密称定, 置 25 mL 量瓶中, 加甲苯溶解, 稀释至刻度, 摇匀。精密量取 5 mL 置 25 mL 具塞刻度试管中, 精密加 4.3% 三氯醋酸的甲苯溶液 3 mL 及 0.05% 2,4-二硝基苯肼的甲苯溶液 5 mL, 混匀, 置 60 °C 水浴中加热 30 min, 冷却后沿管壁缓缓加入含 4% 氢氧化钾的乙醇溶液 10 mL, 加乙醇至 25 mL, 密塞, 剧烈振摇 1 min, 放置 10 min, 以相应试剂为空白, 用紫外-可见分光光度法在 453 nm 波长处测定吸光度。结果见表 3。

$$\text{供试品的羰基值} = 1000 \times 5 \times A / (854 \times W)$$

式中: A 为供试品的吸光度, W 为供试品的质量(g), 854 为各种羰基化合物的 2,4-二硝基苯肼衍生物的摩尔吸收系数平均值。

2.2.3 过氧化值的测定 取供试品 2 g, 精密称定, 置 250 mL 的干燥碘瓶中, 加三氯甲烷-冰醋酸 (1:1) 混合溶液 30 mL, 使溶解。精密加新制碘化钾饱和溶液 1 mL, 密塞, 轻轻振摇 0.5 min, 在暗处放置 3 min, 加水 100 mL, 用硫代硫酸钠滴定液 (0.01 mol·L⁻¹) 滴定至溶液呈浅黄色时, 加淀粉指示液 1 mL, 继续滴定至蓝色消失; 同时做空白试验, 按下式计算。各样品所测的过氧化值结果见表 3。

$$\text{供试品的过氧化值} = 100 \times (A - B) \times 0.001269 / W$$

式中: A 为油脂消耗硫代硫酸钠滴定液的体积 (mL), B 为空白试验消耗硫代硫酸钠滴定液的体积 (mL), W 为油脂的质量(g), 0.001269 为硫代硫酸钠滴定液 (0.01 mol·L⁻¹) 1 mL 相当于碘的质量(g)。

表 3 各样品的酸败度指标 ($n=3$)

Tab. 3 Indicators of rancidity of each sample ($n=3$)

样品编号	酸值	羰基值	过氧化值
1	44.66	43.23	0.0508
2	35.02	33.94	0.0475
3	22.76	32.54	0.0348
4	17.35	27.60	0.0189
5	29.34	29.25	0.0299
6	38.56	31.89	0.0317
7	24.29	25.13	0.0253
8	25.98	26.56	0.0265
9	26.70	28.54	0.0268
10	25.65	25.82	0.0244

2.3 聚类分析

将 10 批测得的数据 (表 3) 导入 SPSS 19.0 统计

软件中, 采用 ward 法进行聚类分析, 度量标准为平方 Euclidean 的距离, 聚类分析树状图如图 1 所示, 结果显示 10 批薏苡仁样品初步分为 2 类, 即 1, 2, 6 和 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10。

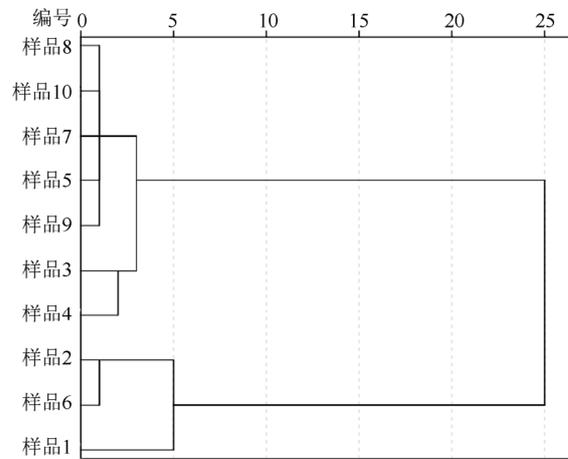


图 1 聚类分析树状图

Fig. 1 Cluster analysis tree

2.4 验证实验

对从各饮片公司收集的 12 批次薏苡仁饮片进行酸败度的测定, 按“2.2”项下实验方法测定, 对初步拟定的薏苡仁酸败度质量限度指标进行验证, 结果显示这 12 批薏苡仁的酸值、羰基值及过氧化值分别分布在 [17.88, 28.10]、[22.02, 31.24]、[0.0142, 0.0327] 的区间内, 且从外观性状上初步评价均为合格饮片。接着对这 12 批次薏苡仁饮片的酸败度结果进行频数统计及正态分布检验, 结果发现其数值分布基本满足正态分布, 且极大值分别 ≤ 30.0, 32.0 及 0.035。结果见表 4、图 2。

表 4 12 批薏苡仁饮片验证实验结果

Tab. 4 Verification results of 12 batches of Coicis Semen pieces

编号	酸值	羰基值	过氧化值	验证评价
YZ-01	24.56	26.34	0.0262	合格
YZ-02	28.10	30.45	0.0310	合格
YZ-03	20.98	25.01	0.0201	合格
YZ-04	27.68	31.24	0.0327	合格
YZ-05	21.03	24.98	0.0186	合格
YZ-06	23.14	25.78	0.0216	合格
YZ-07	26.68	29.32	0.0283	合格
YZ-08	25.54	26.35	0.0241	合格
YZ-09	19.67	24.06	0.0197	合格
YZ-10	22.43	27.88	0.0294	合格
YZ-11	18.97	25.14	0.0221	合格
YZ-12	17.88	22.02	0.0142	合格
$\bar{x} \pm s$	23.06 ± 3.466	26.55 ± 2.711	0.0240 ± 0.0056	/

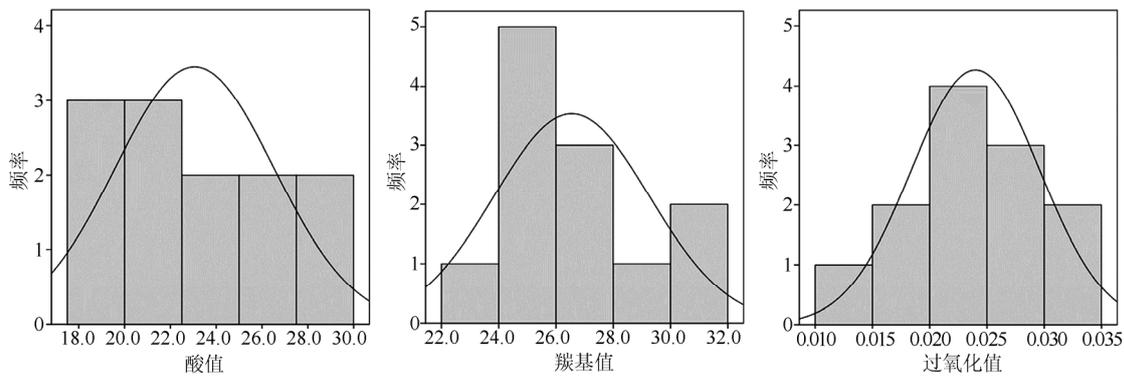


图2 酸值、羰基值、过氧化值的频数正态分布统计图

Fig. 2 Normal distribution graph of frequency values of acid value, carbonyl value and peroxide value

3 讨论与小结

对表3中1~4批样品薏苡仁酸值、羰基值及过氧化值进行 t 检验发现酸值 P 为0.016、羰基值 P 为0.002、过氧化值 P 为0.013,三者的 P 值均 <0.05 ,即不同储藏条件下薏苡仁的3个酸败度指标存在差异,且低温真空包装下薏苡仁的酸败程度最低,质量最优;对5~10批各药市购置的薏苡仁样品的酸败程度分析可以发现,市面上薏苡仁药材的质量良莠不齐,差异较大;结合经验判别,结果与之基本吻合,故在鉴别中可参考薏苡仁外观性状初步判断其酸败程度的严重与否。

根据酸值、羰基值及过氧化值3组指标的组间聚类分析绘制的树状图表明当距离为10时,可将这10批样品初步分为2类,结果见“2.3”项,结合表1中经验判别可见若将1,2,6归为一类(不可供药用),其余归为另一类(可供药用),与聚类分析结果一致,故依据测定结果和经验判别分析可初步拟定以酸值 ≤ 30.0 ,羰基值 ≤ 32.0 ,过氧化值 ≤ 0.035 作为薏苡仁酸败度测定的质量限度指标。

最后对从国内各大饮片公司收集的12批检验合格的薏苡仁饮片的酸败度测定结果进行限度指标的合理性验证,结果表明以酸值 ≤ 30.0 ,羰基值 ≤ 32.0 ,过氧化值 ≤ 0.035 作为薏苡仁酸败度测定的质量限度指标是合理可靠的。

在羰基值测定中,0.05% 2,4-二硝基苯肼的甲苯溶液是过饱和溶液,因此在实际操作中,加入量常常不一致,导致结果偏差。因此笔者建议0.05% 2,4-二硝基苯肼的甲苯溶液应过滤后使用,或者根据袁汉幸^[8]的探讨将2,4-二硝基苯肼苯溶液的浓度改为0.025%,并且2,4-二硝基苯肼的甲苯溶液应精密加入,因为反应过剩的2,4-二硝基苯肼与氢氧化钾反应生成酒红色,影响实验结果的重现性。

油脂供试品制备后应尽快进行测定分析。如

需暂存,应密闭、避光低温保存。

实验结果表明,薏苡仁的酸败程度与其贮藏环境及外观性状有关。在贮藏年限相同的情况下,低温真空包装的薏苡仁酸值、羰基值和过氧化值均较小,反之则大;当薏苡仁呈现的气味无哈喇味时,其酸值、羰基值和过氧化值均较小,当薏苡仁的哈喇味渐渐由淡变成浓,甚至有强烈霉味时,其酸值、羰基值与过氧化值也渐渐增大。因此笔者认为可采用酸败度检查来检验薏苡仁的质量,使之更具科学性。

影响不饱和脂肪酸氧化酸败的因素很多,包括了含不饱和脂肪酸油脂的结构、空气、光照、温度、水分、金属离子及存放时间。因此在药材存放过程中应尽量断绝与空气接触,避光低温贮存,且贮藏时间不宜过久,当环境中存在Cu、Fe等金属离子存在时,可以利用增效剂络合金属离子,提高抗氧化效果^[5]。

REFERENCES

- [1] 中国药典. 四部[S]. 2015: 204.
- [2] 巩晓杰, 滕建业. 药食两用中药薏苡仁研究进展[J]. 亚太传统医药, 2013, 9(8): 74-75.
- [3] 张明发, 沈雅琴. 薏苡仁油抗肿瘤药理研究进展[J]. 世界中医药, 2012, 7(1): 87-89.
- [4] 杜萌, 丁安伟, 陈彦. 薏苡仁化学成分及其防治肿瘤作用机制研究[J]. 吉林中医药, 2012, 32(2): 195-198.
- [5] HE W H, WAN W X. Methods to control oxidative rancidity of poly unsaturated fatty acid [J]. China Feed(中国饲料), 2001(15): 29-30.
- [6] 哈喇味的食品有毒[J]. 新疆农垦科技, 2015(4): 78.
- [7] SHEN X F, FANG L, WANG R W. Research on quality control of rancid sample in rape pollen raw material and its preparations [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2014, 31(3): 308-309.
- [8] QIU H X. Discussion on determination method of carbonyl group value in rancidity test of Chinese Pharmacopoeia [J]. Chin Pharm Affairs(中国药事), 1998, 12(2): 98.

收稿日期: 2018-06-30

(本文责编: 沈倩)