

炮制对半夏淀粉基础物理化学性质的影响

王晖^{1*}, 马慧芬¹, 徐贇晟¹, 常艳旭¹, 李晶晶², 庞晓虎², 窦志英¹

(1. 天津中医药大学中药学院, 天津市现代中药重点实验室, 天津 300193;

2. 天津市中药饮片厂有限公司, 天津 300110)

[摘要] 目的:前期研究结果发现半夏中大分子淀粉类物质会影响共煎药物中小分子化合物的溶出,拟通过检测半夏、法半夏淀粉的基本物理化学性质来探究炮制对半夏淀粉产生的影响。方法:通过测量半夏和法半夏淀粉的溶解度、润胀度、水结合能力、晶体结构、微观形态来评定炮制对半夏淀粉产生的影响。结果:法半夏和半夏中的淀粉在微观形态上无明显差异,但法半夏淀粉的溶解度、润胀度、水结合能力与半夏淀粉相比显著降低,分别从30.80%,17.22%和10.56降低至13.93%,10.13%和7.82;而结晶度明显提高,半夏淀粉的结晶度31.77%,法半夏淀粉的结晶度55.11%。结论:炮制能影响半夏中淀粉类成分的物理化学性质,推测炮制会对该药物药效产生影响可能与淀粉的性质发生改变有关。

[关键词] 半夏; 淀粉; 炮制; 理化性质; 法半夏; 结晶度; 溶解度

[中图分类号] R283.1;R943.1;Q246;R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)22-0032-05

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017220032

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170906.1426.074.html>

[网络出版时间] 2017-09-06 14:26

Effect of Processing on Physicochemical Properties of Starch in Pinelliae Rhizoma

WANG Hui^{1*}, MA Hui-fen¹, XU Yun-sheng¹, CHANG Yan-xu¹, LI Jing-jing²,

PANG Xiao-hu², DOU Zhi-ying¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Modern Chinese Medicine, School of Chinese Materia Medica, Tianjin

University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 2. Tianjin Chinese Medicine

Yinpian Factory Co. Ltd., Tianjin 300110, China)

[Abstract] **Objective:** According to previous study, macromolecular compounds like starch can influence the dissolution of small molecule compounds in the decoction. This study was in order to investigate the effect of processing on starch by determining the basic physicochemical properties of starch in Pinelliae Rhizoma and Pinelliae Rhizoma Praeparatum. **Method:** The effect of processing on starch was evaluated by detecting the swelling degree, solubility and water binding capacity, crystal structure and micromorphology of starch in Pinelliae Rhizoma and Pinelliae Rhizoma Praeparatum. **Result:** There was no significant difference in microstructure between starch in Pinelliae Rhizoma and Pinelliae Rhizoma Praeparatum. Compared with starch in Pinelliae Rhizoma, swelling degree, solubility and water binding capacity of starch in Pinelliae Rhizoma Praeparatum were obviously decreased from 30.80%, 17.22% and 10.56 to 13.93%, 10.13% and 7.82, respectively; but the crystallinity of starch in Pinelliae Rhizoma Praeparatum was significantly increased from 31.77% to 55.11%. **Conclusion:** Processing can influence the physicochemical properties of starch in Pinelliae Rhizoma. Combined with our previous study, we speculate that the change of starch in Pinelliae Rhizoma is one of the reasons influencing the efficacy during processing.

[收稿日期] 20170417(011)

[基金项目] 天津市自然科学基金项目(17JCYBJC28900)

[通讯作者] *王晖,博士,讲师,从事中药炮制学以及中药质量研究,Tel:022-59596221,E-mail:tgwanghui@163.com

[Key words] Pinelliae Rhizoma; starch; processing; physicochemical properties; Pinelliae Rhizoma Praeparatum; crystallinity; solubility

许多中药(半夏、山药、葛根等)均含有大分子化合物——淀粉^[1],但研究人员往往更多关注中药中的小分子活性成分,淀粉类成分作为中药中的非活性物质几乎被忽视。在本课题组先前的研究中,发现富含淀粉的白薇与川乌配伍后会影 响川乌中小分子物质乌头类生物碱在煎煮液中的含量^[2],进一步研究发现半夏和白薇在与川乌合煎过程中,淀粉类成分会降低川乌中生物碱类成分的溶出^[3]。

半夏为天南星科植物半夏 *Pinellia ternata* 的块茎,味辛,性温,有毒,具有燥湿化痰、降逆止呕、消痞散结的功效^[4]。因半夏有毒,一般需要炮制后入药。半夏用甘草和生石灰炮制后毒性降低,称法半夏,除此之外还有清半夏、姜半夏、荆半夏等^[5]。不同炮制方法会对半夏中化学成分产生不同的影响。张跃进等^[6]研究了不同炮制方法对半夏中生物碱、鸟苷、蛋白质和总糖含量的影响,结果发现经不同炮制方法炮制后,这些化学成分会产生不同的变化。另有学者对半夏的各种毒性成分(如生物碱类、草酸钙针晶、凝集素蛋白等)进行了分析研究^[7-8]。但该药材中除了含有药物活性成分生物碱类、氨基酸类和甾醇类等,还含有大量淀粉。目前,关于炮制对半夏中各种化学成分的研究已有很多报道,但炮制对半夏中淀粉的影响尚未见报道,而从之前的研究结果来看,淀粉理化性质的改变会影响半夏中有效成分的溶出^[3]。

淀粉的理化性质一般包括直链淀粉含量、膨胀度、溶解度、水结合能力、微观形态、结晶类型、热特性、糊化及老化特性等^[9-10]。很多对淀粉的研究也是从这几个方面入手,如沈娜等^[11]研究葛根中淀粉的理化性质,就是从淀粉的微观形态、透明度、糊化和老化特性方面入手。周红英等^[12]比较不同产地半夏淀粉的理化性质时,分别从淀粉的形态、膨胀度、溶解性、持水性、结晶类型、热特性和糊化特性等方面进行研究。

本实验选择常用的淀粉溶解度和润胀度、水结合能力、晶体结构、微观形态等为指标,评价炮制对半夏淀粉的影响,为炮制对大分子物质的影响机制分析提供参考。

1 材料

XM-800Y 型中药粉碎机(永康市铂欧五金制品有限公司),TG16-WS 型台式高速离心机(长沙湘仪

离心机仪器有限公司),FA2004A 型电子天平(上海精天电子仪器有限公司),BT125D 型电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

半夏(华邈中药工程技术开发中心,产地江苏,批号 110701)和甘草饮片(天津中医药大学附属保康医院药房,产地内蒙,批号 120108011)经天津中医药大学窦志英教授鉴定,均符合 2015 年版《中国药典》(一部)的相关要求;生石灰粉末(天津津科精细化工研究所),水为娃哈哈纯净水,试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 法半夏的炮制 取半夏 500 g,用水浸泡至内无干心,以甘草石灰水(取甘草 75 g,加水煎煮 2 次,合并煎液,倒入用石灰 50 g 加适量水制成的石灰液中,搅匀)浸泡,每日搅拌 1~2 次,采用氢氧化钙调节 pH 保持在 12 以上,至剖面黄色均匀,口尝微有麻舌感时,取出,洗净,60℃ 烘干,即得。

2.2 半夏淀粉的提取^[12-13] 将生半夏 50 g 置于中药粉碎机中粉碎,过 150 目筛,用 85% 乙醇浸提 24 h,同一粉末重复提取 3 次,以尽量除去其中的脂溶性物质和小分子化合物。把得到的残渣用水反复悬浮、沉降,至上层液变澄清。弃去上清液,取底层的淀粉乳于 4 500 r·min⁻¹ 离心 15 min,刮掉上层的纤维素、蛋白质等比淀粉轻的物质,并去掉下层比淀粉重的泥沙和组织断片等杂质。经过多次反复沉降离心后,得到半夏淀粉层,用烘箱于 55℃ 干燥 24 h,得半夏淀粉;将得到的粉末进一步研细,过 200 目筛,得白色的半夏淀粉粉末约 20 g,备用。

2.3 法半夏淀粉的提取 同 2.2 项下半夏淀粉提取方法制备。

2.4 基本理化性质的测定

2.4.1 微观形态 不同来源及不同生理生化特性的淀粉,颗粒大小及形态均会产生差异^[14]。观察淀粉粒的大小、形状和构造是鉴别淀粉的种类的主要方法之一^[15],故选择观察半夏和法半夏的整体状况和淀粉的微观形态以确定二者构造是否相同。在显微镜下观察半夏、法半夏淀粉提取物,半夏、法半夏横切面,半夏、法半夏粉末,见图 1~3。

由图 1,2 可知,半夏、法半夏横切面和粉末并无明显差异。由图 3 可知,半夏、法半夏淀粉提取物的微观形态也无明显区别。说明二者经甘草汁和石灰

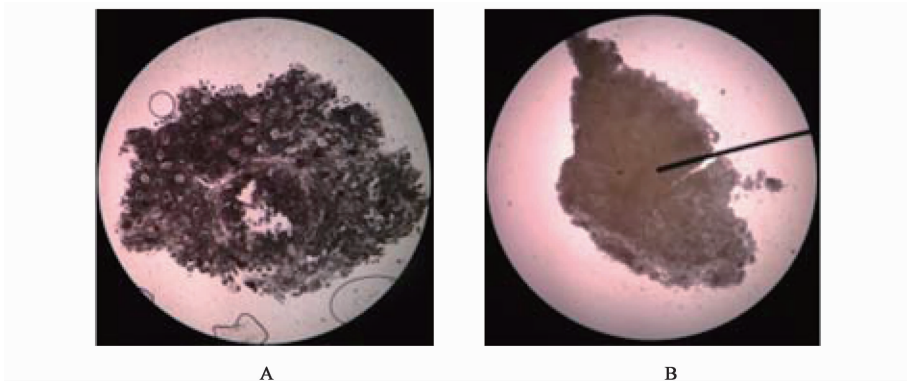


图 1 半夏(A)和法半夏(B)的横切面比较(×40)

Fig.1 Comparison of cross section of Pinelliae Rhizoma (A) and Pinelliae Rhizoma Praeparatum (B) (×40)

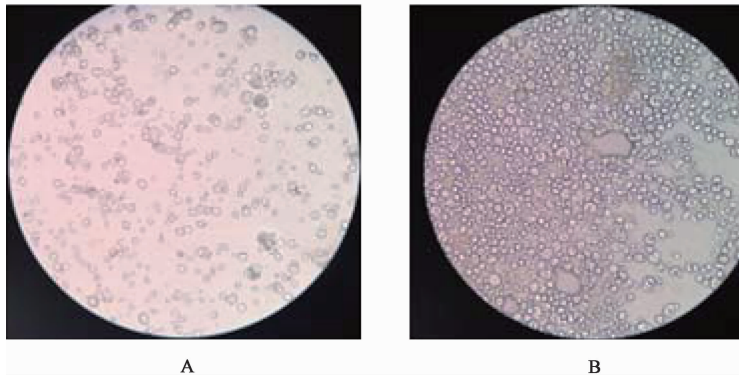


图 2 半夏(A)和法半夏(B)粉末的显微结构比较(×400)

Fig.2 Comparison of Pinelliae Rhizoma(A) powder and Pinelliae Rhizoma Praeparatum(B) powder(×400)

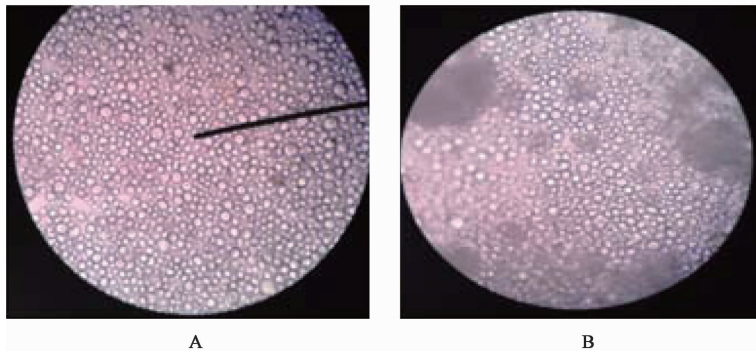


图 3 半夏(A)和法半夏(B)淀粉的显微结构比较(×400)

Fig.3 Comparison of microstructure of starch in Pinelliae Rhizoma (A) and Pinelliae Rhizoma Praeparatum (B) (×400)

水浸泡后,形状和构造基本未发生变化。

2.4.2 润胀度和溶解性的测定 准确称取样品 1.0 g(以无水物计),放入离心管中,加水定容至 50 mL。为防止淀粉沉淀,边振动,边在 90 °C 的温度下加热 1 h。随即于 3 000 r·min⁻¹离心 30 min。弃去上清液后放在蒸气浴上蒸发使之干涸,在 110 °C 下干燥 3 h,称定沉淀部分的质量,计算溶解度(S)和润胀度^[16]。

$$S = A/W \times 100\%$$

$$\text{润胀度} = P/[W(100 - S)] \times 100\%$$

式中 A 为上清液蒸干恒重后的质量, W 为样品质量, P 为离心后沉淀物的质量。见表 1。结果发现半夏和法半夏淀粉的溶解度相差约 16%, 而润胀度也相差 7% 左右, 且半夏淀粉的溶解度和润胀度都较高。通过 SPSS 19.0 软件分别对半夏淀粉粉末、法半夏淀粉粉末的溶解度和润胀度进行分析, 结果说明二者的溶解度和润胀度有极显著差异。表明半夏在经过甘草汁和石灰水浸泡后, 淀粉溶解度和润胀度均降低。溶解度和润胀度一般与淀粉颗粒大小和淀粉内部的羟基有关^[17-18], 而上述试验已经证

明了二者的形态没有明显区别。因此,造成法半夏淀粉溶解度和润胀度降低的,可能是浸泡过程中淀粉内部的大部分羟基受到了影响,从而降低了淀粉与水的结合能力。

表 1 半夏、法半夏淀粉粉末的溶解度和润胀度比较

Table 1 Swelling degree and solubility of starch in Pinelliae Rhizoma and Pinelliae Rhizoma Praeparatum powder

样品	上清液恒重 后质量 /g	溶解度 /%	离心后沉淀 物的质量 /g	润胀度 /%
半夏淀粉粉末	0.308 1	30.81	11.925	17.24
半夏淀粉粉末	0.307 4	30.74	11.785	17.02
半夏淀粉粉末	0.308 7	30.87	12.034	17.41
法半夏淀粉粉末	0.146 0	14.60	8.720 2	10.21
法半夏淀粉粉末	0.133 1	13.31	8.719 9	10.06
法半夏淀粉粉末	0.138 9	13.89	8.716 5	10.12

2.4.3 水结合能力的测定 半夏淀粉水结合能力的测定按照 Yamazaki^[19]描述的方法进行测定,此方法被 Medcalf 等^[20]改进过。称取淀粉 2.5 g 悬浮于 50 mL 的水中,悬浮液不停地搅拌 1 h,于转速 3 000 r·min⁻¹离心 10 min,自由水从湿淀粉中轻轻地倒出,排水 10 min,称定湿淀粉的质量,计算水结合能力(WBC)^[20]。

$$WBC = (w_2 - w_1) / w_1$$

式中 w_2 为淀粉的质量, w_1 为干淀粉的质量。结果半夏淀粉粉末、法半夏淀粉粉末的 WBC 分别为 10.56, 7.82。法半夏中淀粉与水的结合能力明显低于半夏中的淀粉 ($P < 0.01$), 说明二者与水结合能力有极显著差异。表明在甘草汁和石灰水的混合物中浸泡后,半夏中的淀粉与水的结合能力明显降低,并进一步证明了溶解度降低可能是其与水的结合能力下降的原因。

2.4.4 晶体结构 X 射线衍射技术是用来揭示淀粉颗粒晶体结构的常用手段^[21],运用 X 射线衍射技术来分析半夏淀粉与法半夏淀粉的晶体结构,见图 4。结果显示半夏、法半夏淀粉粉末晶体结构在 2θ 为 29.339° 时差异较大,且在 39.463, 43.159, 47.169, 48.336 度时也有明显差异。运用 Jade 6.5 软件计算半夏淀粉粉末和法半夏淀粉粉末的结晶度分别为 31.77% 和 55.11%。结晶度 = $Ac / (Ac + Aa)$, 式中 Ac 为晶区部分的面积, Aa 为非晶区部分的面积。

由图 4 可知,半夏、法半夏淀粉粉末的晶体结构

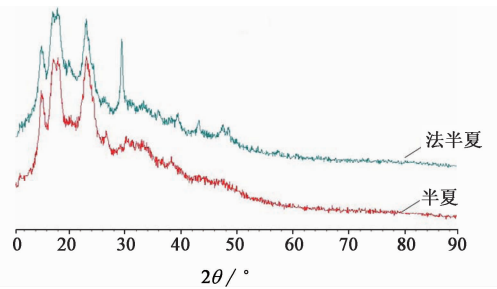


图 4 半夏、法半夏淀粉粉末的 X 射线衍射分析比较

Fig. 4 Comparison of X-ray diffraction pattern of starch in Pinelliae Rhizoma and Pinelliae Rhizoma Praeparatum

有明显差异。一般情况下,影响淀粉结晶度的因素有直链淀粉含量、淀粉的含水量、样品的制备方法、植物的生长条件以及采收时的成熟度等^[22]。 2θ 等于 29.339° 时,晶体结构的有所不同,结合法半夏炮制方法为在甘草汁和石灰水的混合物中浸泡,推测是在浸泡过程中直链淀粉的含量或者淀粉含水量发生了变化。

从上述结果可知,半夏、法半夏淀粉的溶解度、润胀度、与水结合能力和晶体结构均有明显差异,但微观形态却无明显差异。说明因长时间浸泡在甘草汁和石灰水中,半夏淀粉的溶解度、润胀度、水结合能力发生了改变,但由于整个过程中并未使用物理、化学或者生物改性手段等技术,故未对其形态造成明显的改变。

3 讨论

本实验通过测量半夏、法半夏淀粉的微观形态、溶解度和润胀度、水结合能力、晶体结构等基本物理化学性质,来探究炮制对半夏淀粉产生的影响。除微观形态以外,半夏淀粉的其余理化性质都有明显变化,证实了前期研究的推断——炮制对半夏的基础物理化学性质产生了影响。

法半夏的炮制主要是用甘草汁加石灰水浸泡来消除半夏的毒性,由于并未进行高温处理,因此对淀粉的微观形态并未产生明显的影响,但浸泡的过程影响了淀粉的溶解度、润胀度、水结合能力和晶体结构。而半夏中淀粉的这些物理化学性质的改变可能是半夏炮制后化学成分改变的原因之一。

前期研究证实大分子淀粉成分确实会对煎煮液中小分子物质的溶出产生影响。也就是说,通过本文研究并结合前期的研究结果,可推测炮制不仅会直接影响某些小分子成分,而且还可通过影响药物中的淀粉类大分子而间接影响小分子活性成分的溶出,进而影响药物或者方剂的药效。该结果提示,在研究中药炮制及复方配伍的过程中,有必要关注其

中大分子物质的改变及其对小分子成分的影响,这样才能更好地阐明炮制及配伍的机制,后续将探索淀粉理化性质与小分子物质溶出性能之间的相关性。

[参考文献]

[1] 王书军. 富含淀粉中药贝母、山药中淀粉的研究[D]. 天津:天津大学,2006.

[2] 王晖,陈宁,许妍妍,等. 基于 RRLC-Q-TOF-MS 技术分析白藜对制川乌主要化学成分溶出的影响[J]. 中草药,2013,44(15):2059-2066.

[3] 王晖,张艳军. 半夏和白藜分别与生川乌合煎过程中淀粉类成分对生川乌生物碱类成分溶出的影响[J]. 中草药,2014,45(11):1545-1550.

[4] 姚军强. 半夏的药理作用及其临床配伍运用[J]. 中医研究,2013,26(2):3-5.

[5] 贺斌. 中药半夏炮制的历史沿革及现代药理研究[J]. 基层医学论坛,2014(13):1629.

[6] 张跃进,孟祥海,许玲,等. 不同炮制方法对半夏化学成分含量的影响研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2008,14(12):21-23.

[7] 钟凌云. 半夏刺激性毒性成分、炮制减毒机理及工艺研究[D]. 南京:南京中医药大学,2007.

[8] 袁海建,贾晓斌,印文静,等. 炮制对半夏毒性成分影响及解毒机制研究报道分析[J]. 中国中药杂志,2016,41(23):4462-4468.

[9] 王晶. 芡实淀粉性质的研究[D]. 长春:吉林农业大学,2011.

[10] 刘琳. 球磨和湿热处理对淀粉结构和理化性质的影响[D]. 郑州:河南工业大学,2015.

[11] 沈娜,李亦蔚,汪霞丽,等. 葛根淀粉性质及改性方法研究进展[J]. 食品与机械,2012,28(4):245-249.

[12] 周红英,王建华,隋鹏,等. 半夏淀粉的理化特性[J]. 应用化学,2010,27(1):117-121.

[13] 常虹,周家华,兰彦平,等. 葛根淀粉提取工艺研究[J]. 现代食品科技,2009,25(5):523-526.

[14] Svegmak K, Hermansson A M. Microstructure and rheological properties of composites of potato starch granules and amylose; a comparison of observed and predicted structures [J]. Food Struct, 1993, 12(2): 181-193.

[15] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:345-356.

[16] Leach H W, McCowen L D, Schoch T J. Structure of the starch granule. Swelling and solubility patterns of various starches[J]. Cereal Chem, 1959, 36(6): 534-544.

[17] Singh J, Singh N. Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars [J]. Food Chem, 2001, 75(1): 67-77.

[18] Hoover R, Sosulski F. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches [J]. Starch-Stärke, 1986, 38(5): 149-155.

[19] Yamazaki W T. Interrelations among bread dough absorption, cookie diameter, protein content, and alkaline water retention capacity of soft winter wheat flours [J]. Cereal Chem, 1954, 31(2): 135-142.

[20] Medcalf D G, Gilles K A. Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties [J]. Cereal Chem, 1965, 42(6): 558-568.

[21] Cairns P, Bogracheva T Y, Ring S G, et al. Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch [J]. Carbohydr Polym, 1997, 32(3): 275-282.

[22] Nara S. On the relationship between regain and crystallinity of starch [J]. Starch-Stärke, 1978, 30(6): 183-186.

[责任编辑 刘德文]