

桃胶改良前后的溶胀性能分析

吴思平, 蔡延渠, 田先地, 钟娜娜, 周泽琴, 彭丽园, 吴燕红, 李苑新, 朱盛山*
(广东药学院 中药开发研究所, 广州 510006)

[摘要] 目的: 阐明溶剂、盐浓度、温度及 pH 对桃胶改良前后溶胀性能的影响, 为阐明其缓释性能提供实验依据。方法: 采用称重法测定原桃胶和改良桃胶辅料溶胀前后的干重、湿重, 计算平衡溶胀率。结果: 在不同溶剂中, 改良桃胶的平衡溶胀率普遍明显高于原桃胶; 桃胶改良前后的平衡溶胀率为二甲基亚砜 > 水 > 无水乙醇; 在不同盐浓度中, 桃胶改良前后的平衡溶胀率基本相同, 均不受盐浓度影响, 但显著小于水; 在不同温度中, 温度越高, 桃胶改良前后的溶胀性能均越大, 且改良桃胶更优; 在不同 pH 溶液中, 原桃胶易受酸碱度影响, 而改良桃胶的平衡溶胀率不受其影响, 且表现出最佳的溶胀性能。结论: 改良桃胶的溶胀性能显著优于原桃胶; 桃胶改良前后的溶胀性能受溶剂、温度的影响显著, 而对盐浓度和 pH (原桃胶易受影响) 则不敏感。

[关键词] 改良桃胶; 平衡溶胀率; 溶剂; 盐浓度; 温度; pH

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)20-0013-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015200013

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20150826.1529.014.html>

[网络出版时间] 2015-08-26 15:29

Swelling Properties Analysis of Peach Gum Before and After Being Improved WU Si-ping, CAI Yan-qu, TIAN Xian-di, ZHONG Na-na, ZHOU Ze-qin, PENG Li-yuan, WU Yan-hong, LI Yuan-xin, ZHU Sheng-shan* (*Institute of Chinese Materia Medica Development, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China*)

[Abstract] **Objective:** To clarify swelling properties of original peach gum and improved peach gum affected by solvent, salt concentration, temperature and pH value. **Method:** Weighing method was adopted to determine wet weight and dry weight of original peach gum and improved peach gum before and after swelling, calculated equilibrium swelling ratio. **Result:** Equilibrium swelling ratio of improved peach gum was significantly higher than original peach gum in different solvents; Polarity of solvent higher, equilibrium swelling rate of original peach gum and improved peach gum was higher. Equilibrium swelling ratio of improved peach gum was the same to original peach gum in different salt concentrations, this parameter was not affected by salt concentration, but it was significantly less than water. In different temperature, the higher of temperature, equilibrium swelling ratio of original peach gum and improved peach gum was higher, and improved peach gum was superior to original peach gum. In different pH value, original peach gum easily affected by pH value, equilibrium swelling ratio of original peach gum was not affected by pH value and showed better performance. **Conclusion:** Swelling properties of improved peach gum is significantly better than original peach gum; swelling properties of peach gum before and after being improved is easily effect by solvent polarity and temperature, but it is not sensitive to salt concentration and pH value (original peach gum is susceptible).

[Key words] improved peach gum; equilibrium swelling ratio; solvent; salt concentration; temperature; pH

[收稿日期] 20150413(001)

[基金项目] 广东省中医药局科研项目(20131252);国家自然科学基金项目(81373981);广东省教育厅高校重点实验室滚动支持项目(2013CXZDA021)

[第一作者] 吴思平, 在读硕士, 从事中药新剂型与新技术研究, Tel:020-39352540, E-mail: sipingwua@163.com

[通讯作者] *朱盛山, 教授, 从事中药新剂型与新技术研究, Tel:020-39352539, E-mail: zhush3@163.com

桃胶系桃或山桃等蔷薇科植物树干受机械伤或致病后分泌出来的胶质半透明物质,具有类似于水凝胶能显著地溶胀于水而不溶解的特性^[1-2]。缓释辅料的溶胀特性与其稳定性、渗透性、吸附性和生物相容性等功能紧密相关,可用于预测制剂的释药行为及使用条件^[3-5]。影响辅料溶胀特性的因素较多,主要包括溶剂的性质、环境温度、盐浓度和 pH 等。改良桃胶辅料是由原桃胶按一定料液比加入水,同时加入催化剂,沸水浴 1 h,放冷,加入 95% 乙醇醇沉,静置 12 h,离心取沉淀物,冷冻干燥,即得,前期已应用改良桃胶成功研制出中药缓释制剂。在此基础上,本实验采用称重法测定原桃胶和改良桃胶辅料溶胀前后的干重、湿重,计算平衡溶胀率,系统研究不同条件对改良桃胶溶胀性能的影响,为阐明其缓释性能提供实验依据。

1 材料

BP211D 型电子天平(德国 Sartorius 公司), PHS-25 型数字式酸度计(上海精密科学仪器有限公司)。改良桃胶辅料(自制),二甲基亚砜(天津市百世化工有限公司),水为蒸馏水,其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 不同溶剂对溶胀性能影响 将原桃胶或改良桃胶辅料干燥至恒重,准确称取 1 g 置于烧杯中,设定溶胀温度 40 ℃,分别在水、无水乙醇和二甲基亚砜溶剂中进行溶胀,用滤纸吸干其表面溶剂,称重,记录不同溶胀时间的湿桃胶辅料质量,按 $(W_s - W_d) / W_d \times 100\%$ 计算样品的溶胀率^[6]。式中 W_s 为桃胶在溶剂中一定时间或达到溶胀平衡时的质量, W_d 为干改良桃胶的质量。绘制溶胀动力学曲线,比较不同溶剂对溶胀性能的影响,见图 1~3。结果显示在二甲基亚砜、水、无水乙醇 3 种溶剂中,改良桃胶的平衡溶胀率普遍大于原桃胶,溶胀性能明显提高。其中改良桃胶在二甲基亚砜与水中的平衡溶胀率基本相同,均显著高于无水乙醇;在二甲基亚砜中溶胀约 12 h 即达到平衡,在水中需要溶胀 16 h,而在无水乙醇中则基本不变。原桃胶在各溶剂中的溶胀平衡时间均显著少于改良桃胶。

2.2 不同盐浓度对溶胀性能的影响 将原桃胶或改良桃胶辅料干燥至恒重,准确称取 1 g 于烧杯中,设定溶胀温度 40 ℃,分别在 0, 1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 10% 的氯化钠溶液中进行溶胀,用滤纸吸干表面溶剂,称重,记录湿桃胶辅料溶胀平衡后的质量,计算溶胀率,绘制溶胀动力学曲线,比较不同盐浓度

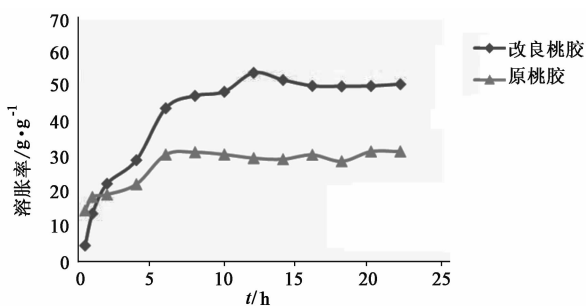


图 1 桃胶改良前后在二甲基亚砜中的溶胀动力学曲线

Fig. 1 Swelling kinetics curve of peach gum in dimethyl sulfoxide before and after being improved

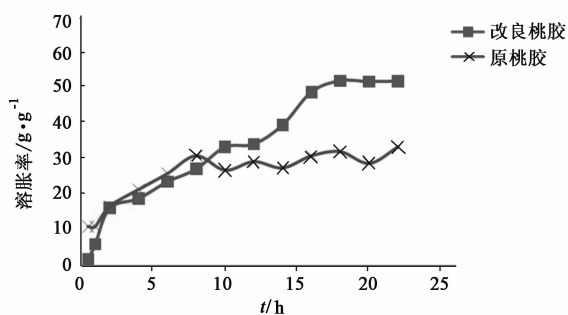


图 2 桃胶改良前后在水中的溶胀动力学曲线

Fig. 2 Swelling kinetics curve of peach gum in water before and after being improved

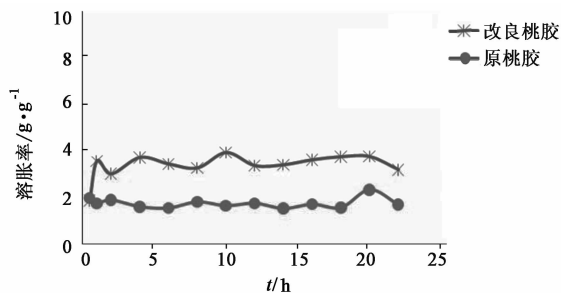


图 3 桃胶改良前后在无水乙醇中的溶胀动力学曲线

Fig. 3 Swelling kinetics curve of peach gum in ethanol before and after being improved

对溶胀性能的影响,见图 4。结果发现当盐质量分数为 0 (即全是水) 时,改良桃胶的平衡溶胀率大于原桃胶。当盐质量分数在 1% ~ 10% 时,改良桃胶的平衡溶胀率与原桃胶基本相同,且均显著小于在水中的平衡溶胀率。提示在不同盐质量分数溶液中,改良桃胶和原桃胶的平衡溶胀率基本一致,不受其影响,但均显著低于水。

2.3 不同温度对溶胀性能的影响 将原桃胶或改良桃胶辅料干燥至恒重,准确称取 1 g 于烧杯中,分别在不同温度(20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 ℃)的水溶液中进行溶胀,用滤纸吸干表面溶剂,称重,

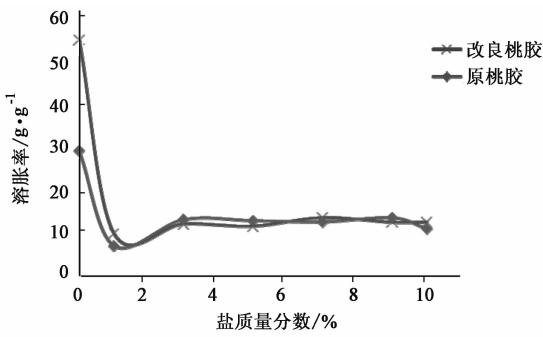


图 4 桃胶改良前后在不同盐质量分数中的溶胀动力学曲线
Fig. 4 Swelling kinetics curve of peach gum before and after being improved with different salt concentration

记录湿桃胶辅料溶胀平衡后的质量,计算溶胀率,绘制溶胀动力学曲线,见图 5。结果显示在 20 ~ 100 °C 时,改良桃胶的平衡溶胀率均大于原桃胶;随着介质温度的升高,原桃胶和改良桃胶的平衡溶胀率均缓慢上升;当温度 > 50 °C 时,两者的平衡溶胀率均明显提高,提示该温度可能是原桃胶和改良桃胶的一个临界温度。说明在不同温度下,改良桃胶的溶胀性能均高于原桃胶,同时溶胀性能随着温度的增加而增加。

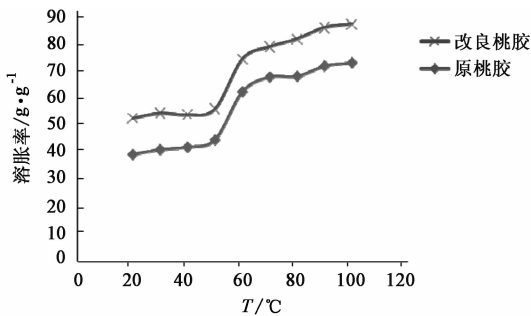


图 5 桃胶改良前后在不同温度中的溶胀动力学曲线
Fig. 5 Swelling kinetics curve of peach gum before and after being improved at different temperature

2.4 不同溶液 pH 对溶胀性能的影响 将原桃胶或改良桃胶辅料干燥至恒重,准确称取 1 g 于烧杯中,设定溶胀温度 40 °C,分别在盐酸缓冲液 (pH 1.2),酸性邻苯二甲酸酯缓冲液 (pH 3.0),中性邻苯二甲酸酯缓冲液 (pH 4.0,5.0),磷酸缓冲液 (pH 6.0,7.0,8.0),碱性硼酸盐缓冲液 (pH 9.0,10.0),氢氧化钠缓冲溶液 (pH 11.0,12.0,13.0) 中进行溶胀,记录湿桃胶辅料溶胀平衡后的质量,计算溶胀率,绘制溶胀动力学曲线,见图 6。结果显示在溶剂 pH 1 ~ 13 时,改良桃胶的平衡溶胀率均大于原桃胶;改良桃胶在酸、碱和中性环境中的平衡溶胀率变化范围小,而原桃胶则随 pH 变化波动明显。说明

在不同 pH 中,改良桃胶的溶胀性能优于原桃胶,对酸碱度不敏感,而原桃胶则易受溶剂酸碱度影响。

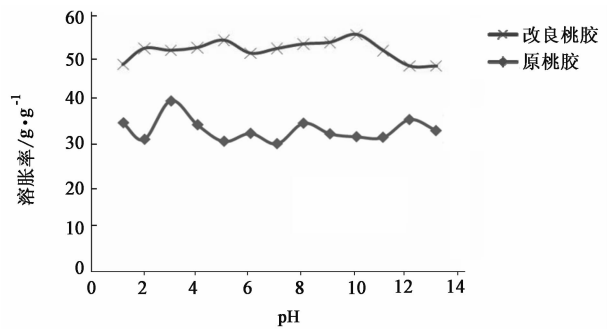


图 6 桃胶改良前后在不同 pH 溶液中的溶胀动力学曲线
Fig. 6 Swelling kinetics curve of peach gum before and after being improved at different pH value

3 讨论

3.1 溶剂对桃胶溶胀性能的影响 桃胶的溶胀性能主要受其亲水基团、疏水基团与溶剂的相互作用的影响。与原桃胶相比,改良桃胶的亲水基团更容易与溶剂形成氢键,使溶剂越容易渗透,表现出更佳的溶胀性能。二甲基亚砜作为非质子极性溶剂,不易给出质子,其产生溶剂化效应,易于产生离子-偶极作用及氢键作用,因此在二甲基亚砜中桃胶的溶胀性能显得比较好。水和乙醇均为质子极性溶剂,无水乙醇为弱极性溶剂,其与亲水基团形成氢键作用的能力比水差,因此桃胶在无水乙醇的溶胀能力低于水。

3.2 盐浓度对桃胶溶胀性能的影响 桃胶内、外部溶液的盐浓度不同,使得内、外两侧之间产生了渗透压。当外部溶液盐浓度低于内部溶液盐浓度,水会自外部溶液进入桃胶,使桃胶表现为具有吸水性。随着盐浓度的不断增加,桃胶改良前后的平衡溶胀率基本相同,表现出强吸水性,快速达到内外浓度平衡。

3.3 温度对桃胶溶胀性能的影响 桃胶改良后,其多糖分子链更好地舒展开,凝胶网络结构尺寸变大,水分子更容易进入网络内部扩散,所以溶胀性能优于原桃胶。温度在 20 ~ 50 °C 时,桃胶总多糖高分子链上的基团与水分子之间存在较强的氢键作用,使水分子比较容易进入凝胶,同时氢键作用使整个网络中的高分子链相互缠绕并呈现收缩状态,表现其溶胀率缓慢增加;当温度 > 50 °C 时,这种氢键作用将被逐渐削弱,而缠绕的高分子链会逐渐解开后分散到水溶液中,伴随着链间、水分子与链段间相互作用的变化,使改良桃胶吸水能力强、溶胀能力好,表

现出热溶胀特性。

3.4 pH 对桃胶溶胀性能的影响 可能是由于桃胶经过改良后其分子上没有引起 pH 敏感的基团,比如羧基,所以大分子与水分子之间的氢键作用未受到明显影响。课题组前期应用改良桃胶制备喘平缓释制剂,考察不同释放条件对其释放度的影响,结果发现 3 个药效指标成分(麻黄碱、伪麻黄碱、东莨菪碱)在模拟的体内胃肠道环境中能够均衡地释放,不受环境 pH 的影响^[7-9];这与改良桃胶溶胀性能表现出的对酸碱度不敏感基本一致,提示可用于预测药物的释放行为。

[参考文献]

[1] Qian H F, Cui S W, Wang Q, et al. Fractionation and physicochemical characterization of peach gum polysaccharide [J]. Food Hydrocolloid, 2011, 25 (5): 1285-1290.
[2] Chandrasekar M J, Kumar S M, Manikandan D, et al. Isolation and evaluation of a polysaccharide from *Prunus amygdalus* as a carrier for transbuccosal delivery of

Losartan potassium [J]. Int J Biol Macromol, 2011, 48 (5):773-778.

[3] 杜聪,贾晓辉,沈青. HPMC 水凝胶溶胀性能的影响因素研究[J]. 纤维素科学与技术,2011,19(1):47-51.
[4] 刘继伟,谷长生,宋文东,等. 木薯淀粉基质水凝胶的制备及溶胀性能研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(14):7696-7697,7700.
[5] 何乐,王世彬,郭建春,等. 海水中瓜尔胶溶胀性能研究[J]. 油田化学,2014,31(2):207-210.
[6] 易国斌,崔英德,杨少华,等. NVP 接枝壳聚糖水凝胶的合成与溶胀性能[J]. 化工学报,2005,56(9):1783-1789.
[7] 蔡延渠,陈健,谢吉福,等. 基于指纹图谱喘平缓释片复杂成分均衡释放的评价[J]. 中国中药杂志,2013,38(9):1360-1365.
[8] 蔡延渠,张志鹏,吴燕红,等. 喘平缓释片体外释放与人体内吸收的相关性研究[J]. 中国中药杂志,2013,38(20):3473-3478.
[9] 龚琼,朱盛山,吴思平,等. 改良辅料 I 与其他辅料配伍对喘平提取物缓释片释放度的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(5):11-15.

[责任编辑 刘德文]

《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)

经过中国科学院“中国科学引文数据库(Chinese Science Citation Database,简称 CSCD)”定量遴选、专家定性评估,《中国实验方剂学杂志》入选 2015—2016 年度 CSCD(E)。

2015—2016 年度 CSCD 收录来源期刊 1200 种,其中中国出版的英文期刊 194 种,中文期刊 1006 种。CSCD 来源期刊分为核心库和扩展库两部分,其中核心库 872 种(以备注栏中 C 为标记);扩展库 328 种(以备注栏中 E 为标记)。

CSCD 具有建库历史最为悠久、专业性强、数据准确规范、检索方式多样、完整、方便等特点,自提供使用以来,深受用户好评,被誉为“中国的 SCI”。CSCD 是我国第一个引文数据库,曾获中国科学院科技进步二等奖。该数据库已在我国科研院所、高等学校的课题查新、基金资助、项目评估、成果申报、人才选拔以及文献计量与评价研究等多方面作为权威文献检索工具获得广泛应用。