

## 甘草及其活性成分的表面活性比较研究

马鸿雁, 李霞, 李楠, 高亚男

成都中医药大学药学院, 四川成都 610075

**摘要:** 目的 研究甘草及其活性成分的表面活性, 为更合理地研究甘草中成分的增溶能力提供参考。方法 在不同温度下, 采用 Wilhelmy 吊片法测定溶液的表面张力和溶液的临界胶束浓度 (CMC)。结果 分析了溶液的表面活性效能、效率和表面过剩浓度, 甘草水煎液表面活性较好。结论 甘草中除皂苷组分具有表面活性外, 其他组分对表面活性有贡献。

**关键词:** 甘草; 甘草酸单铵盐; 甘草皂苷; 表面活性; 临界胶束浓度

中图分类号: R282.71 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2011)03-0227-03

## Comparative analysis on surface activity of *Glycyrrhiza Radix* and its active ingredients

MA Hong-yan, LI Xia, LI Nan, GAO Ya-nan

School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China

**Abstract: Objective** To study the surface activity of *Glycyrrhiza Radix* and its active ingredients, and provide the reference for solubilizing capabilities of *Glycyrrhiza Radix* and its active ingredients. **Methods** The Wilhelmy plate method was used to determine the surface tension of the aqueous solutions of monoammonium glycyrrhizinate, glycyrrhizinate; saponins in *Glycyrrhiza Radix*, and *Glycyrrhiza Radix*, and the critical micelle concentration (CMC) at different temperatures. **Results** The efficiency, efficacy and surface concentration were analyzed, and the surface activity of the solution of *Glycyrrhiza Radix* was better. **Conclusion** There are other components to contribute to the surface activity of *Glycyrrhiza Radix* solutions except saponins in *Glycyrrhiza Radix*.

**Key words:** *Glycyrrhiza Radix*; monoammonium glycyrrhizinate; saponins in *Glycyrrhiza Radix*; surface activity; critical micelle concentration (CMC)

甘草为豆科甘草属植物甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的根, 有抗炎、抗过敏、增强免疫和解毒等药理作用<sup>[1]</sup>。甘草主要成分为皂苷类、黄酮类、多糖类, 其中三萜类化合物有 60 多种<sup>[2-3]</sup>。中外学者对甘草化学成分的提取分离、鉴定以及药理作用进行了研究<sup>[4-6]</sup>, 但对甘草中有效成分的物理性质报道较少。李鸣<sup>[7]</sup>以四君子汤作研究, 用甘草分别与各药分煎、合煮的总水溶物比较, 结果表明甘草有增溶作用。杜薇<sup>[8]</sup>认为甘草的主要增溶成分是甘草酸。为了探讨甘草中成分的增溶能力, 本实验以甘草酸单铵盐对照品、甘草皂苷、甘草药材水煎液为研究对象, 采用 Wilhelmy 吊片法测定各溶液的表面张力, 分析临界胶束浓度和表面张力, 解析了表面活性的效能、效率和表面过剩浓度, 探讨了甘草及其活性成分的表面活性。

### 1 材料与仪器

甘草购于四川江油恒源药业集团有限公司, 经

成都中医药大学药学院卢先明教授鉴定为甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 的根, 符合《中国药典》2010 年版一部“甘草”项下有关规定; 甘草皂苷购自富捷生物技术有限公司, 以甘草酸计质量分数为 75%; 甘草酸单铵盐对照品购自中国药品生物制品检定所, 批号 100081-200406; HCl、NaOH 为分析纯; 水为重蒸水。

TDL—5 型离心机 (上海安亭科学仪器厂); FA1104 型电子天秤 (上海精科天平厂); RE—52C 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂); Sigma 703 表面张力仪 (芬兰 KSV 公司); 最大气泡法表面张力仪 (成都教学仪器厂); pH 计 (上海精密仪器仪表有限公司)。

### 2 方法与结果

#### 2.1 水表面张力的校正

在不同温度下, 采用 Wilhelmy 吊片法测定表面张力值, 并以表面张力对温度进行回归, 以此水的

收稿日期: 2010-10-11

基金项目: 成都中医药大学校基金资助项目 (310-041)

作者简介: 马鸿雁 (1976—), 女, 讲师, 理学硕士, 主要研究方向为中药药剂学、物理药剂学。

Tel: 13408495453 E-mail: microelements@126.com

表面张力为校正曲线，对各表面张力进行校正，见图 1。

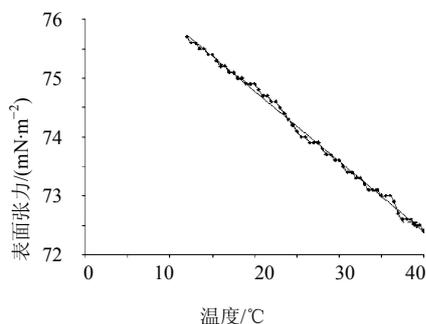


图 1 水在不同温度下表面张力及其校正值

Fig. 1 Surface tensions and their adjusted values of water at different temperatures

### 2.2 甘草酸单铵盐溶液的表面张力的计算

在 100 mL 量瓶中配制质量浓度为 0.029~0.640 mg/mL 的 16 个甘草酸单铵盐溶液，恒温，采用 Wilhelmy 吊片法测定表面张力值，绘制表面张力 - 质量浓度曲线，计算临界胶束浓度及相关参数值。以测定的 15、20、25、30、35、40 °C 时的表面张力值，绘制不同温度下的表面张力 - 质量浓度曲线，见图 2。

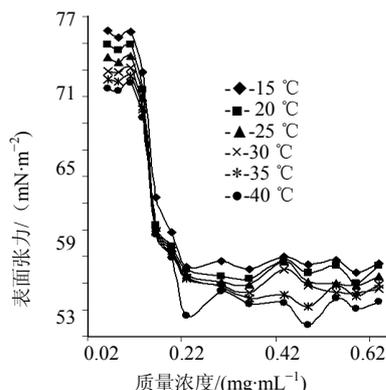


图 2 甘草酸单铵盐不同温度下的表面张力 - 质量浓度曲线

Fig. 2 Surface tension-concentration curves of monoammonium glycyrrhizinate at different temperatures

### 2.3 甘草皂苷溶液的表面张力的计算

在 100 mL 量瓶中配制质量浓度 0~0.6 mg/mL 的甘草皂苷溶液，并加入适量 NaOH 溶液或 HCl 溶液调节 pH 值，在 30 °C 测定表面张力值，绘制定温表面张力 - 质量浓度曲线，见图 3。

### 2.4 甘草水煎液的表面张力

取甘草药材 100 g，分别加 10 倍量的水煎煮 2 次，每次 1 h，合并滤液，离心，取上清液浓缩到

500 mL。制备一系列质量浓度的甘草水煎液，在 30 °C 测定表面张力值，制定表面张力 - 质量浓度曲线，见图 4。

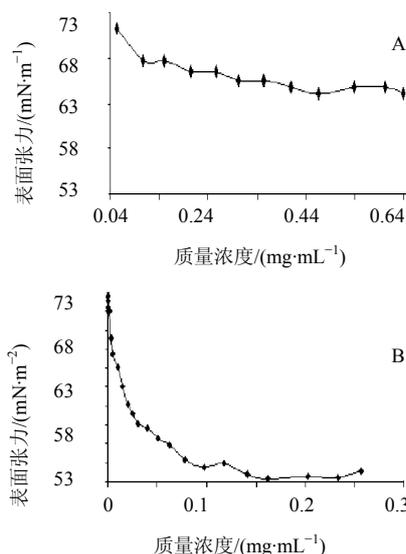


图 3 pH 8 (A) 和 pH 3 (B) 时，甘草皂苷溶液表面张力-质量浓度曲线

Fig. 3 Surface tension-concentration curves of saponins in *Glycyrrhiza Radix* at pH 8 (A) and pH 3 (B)

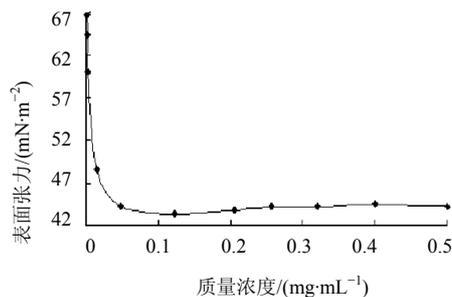


图 4 甘草水煎液表面张力-浓度曲线

Fig. 4 Surface tension-concentration curve of *Glycyrrhiza Radix* extract

表面活性可以用效率和效能表征。效率指溶液表面张力明显降低所需的最低浓度，浓度越低表示表面活性剂降低溶剂表面张力的效率越高，即临界胶束浓度 (CMC) 越低表面活性的效率越高。效能指表面活性剂在 CMC 时能够使溶剂表面张力降低到的最小值 (SFTc<sub>mc</sub>) (相对水而言)<sup>[9]</sup>。因此以 CMC 及其对应的表面张力最低值表征甘草的表面活性。

甘草酸单铵盐 CMC 约在 0.2 mg/mL 时，表面张力约为 57 mN/m<sup>2</sup>；甘草皂苷 CMC 约为 0.1 mg/mL 时，SFTc<sub>mc</sub> 约为 55 mN/m<sup>2</sup>；甘草水煎液 CMC 约为 0.05 mg/mL 时，SFTc<sub>mc</sub> 约为 44 mN/m<sup>2</sup>；与普通

的非离子表面活性剂比较,各溶液的表面活性的效率和效能均较低;而甘草水煎液效率和效能都较大,表面活性较为明显。在一定温度范围内,甘草酸单铵盐的表面活性受温度影响,温度越高表面活性越大。甘草皂苷在碱性条件下基本没有表面活性,而在酸性条件下表面活性较大。甘草皂苷中的羧基是产生表面活性主要部位。

### 3 讨论

表面活性也可以用吉布斯(Gibbs)吸附方程定量描述:

$$\Gamma = -(C/RT)(d\sigma/dc)_T = -(1/2.303RT)(d\sigma/d\lg C)_T$$

$\Gamma$ 是溶质的表面过剩浓度(即溶液单位表面上与溶液内部相比溶质的过剩量),与表面积有关,单位是 $\text{mol}/\text{cm}^2$ , $C$ 是本体溶液浓度( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), $\sigma$ 是溶液的表面张力( $\text{dyn}/\text{cm}$ ), $R$ 和 $T$ 分别是气体常数和绝对温度, $(d\sigma/dc)_T$ 表示恒温时表面张力随溶液浓度改变的变化程度

$\Gamma$ 和 $d\sigma/d\lg C$ 共同反映了表面活性物质的表面活性。当 $d\sigma/d\lg C$ 为负值时,则表面活性剂在表面层的浓度必定大于它在溶液内部的浓度,即形成正吸附,而降低表面张力的吸附都是正吸附,这是溶剂分子对溶质分子的吸引力小于溶剂分子自身吸引时发生的现象。表面活性剂吸附于界面的动力是降低相界面的自由能<sup>[10]</sup>,也就是降低表面张力, $\Gamma$ 值越大,表明溶液单位表面上与溶液内部相比溶质的过剩量越大,即表面活性剂在气液界面处堆积越密,产生的吸附越强烈,使表面张力降低幅度越大。因此, $\Gamma$ 值越大,表面活性越好。以甘草酸单铵盐溶液、甘草皂苷溶液、甘草水煎液的表面张力-浓度曲线计算表面过剩浓度 $\Gamma$ ,分别是0.6849、0.7888、2.7979。因此甘草水煎液表面活性较好。此结果

与CMC和SFT分析结果一致。

从溶液的CMC和SFT方面,分析甘草酸单铵盐对照品、甘草皂苷、甘草药材水溶液的表面活性效率和效能以及表面过剩浓度,3种溶液均具有表面活性,但甘草水煎液表面活性最为明显。由此可知:甘草中皂苷组分具有表面活性外,其他组分对甘草的表面活性有贡献。

### 参考文献

- [1] 李若洁,石倩,程彬峰,等.甘草酸协同麻黄碱的平喘作用机制研究[J].药物评价研究,2010,33(3):183-186.
- [2] 彭励,胡正海.甘草生物学及化学成分的研究进展[J].中草药,2005,36(11):1744-1747.
- [3] Hou Y Y, Yang Y, Yao Y, et al. Neuroprotection of glycyrrhizin against ischemic vascular dementia *in vivo* and glutamate-induced damage *in vitro* [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(2): 125-131.
- [4] 何华,葛志伟,刘雳,等.甘草黄酮对阿霉素细胞毒性的影响及其构效关系研究[J].中草药,2010,41(6):941-945.
- [5] 阚微娜,谭天伟.微波法提取甘草中有效成分的研究[J].中草药,2006,37(1):61-64.
- [6] 郭波红,程怡,林绿萍.甘草次酸脂质体的制备及其药剂学性质的研究[J].中草药,2010,41(3):380-383.
- [7] 李鸣.甘草的增溶作用初探[J].中成药研究,1984(2):37.
- [8] 杜薇.甘草的溶解性研究[J].湖南中医药导报,1996,12(6):32-34.
- [9] 屠锡德,张钧寿,朱家璧.药剂学[M].北京:人民卫生出版社,2004:57-103.
- [10] K 霍姆博格, B 琼森, B 科隆博格,等.水溶液中的表面活性剂和聚合物[M].第二版.韩丙勇,张学军,译.北京:化学工业出版社,2005:554-557.

### 经集中程序获得共同体上市授权的新药(2011-01-31、2011-02-25公布)

商品名	活性成分	开发公司	获批时间	适应证
Docetaxel Teva Pharma	docetaxel	Teva Pharma B.V.	2011-01-21	乳腺癌、非小细胞肺癌、前列腺癌
Potactasol	topotecan	Actavis Group PTC ehf.	2010-01-06	单用治疗卵巢转移癌和复发性小细胞癌;联合顺铂用于宫颈癌
Fluenz	influenza vaccine (live attenuated,nasal)	MedImmune LLC	2011-01-27	预防24个月至18岁儿童的流感发生
Iasibon	ibandronic acid	Pharmathen S.A.	2010-01-21	阻止乳腺癌和骨转移患者的骨骼事件发生