

# 毛细管电泳在中药研究中的应用

□周丽娟 刘清飞 王义明 罗国安\*  
(清华大学生命科学与工程研究院 北京 100084)

**摘要:** 综述了近几年毛细管电泳技术在中药材和炮制品的鉴定、中药材及中药制剂的成分分析、中药指纹图谱的建立、中药手性药物的分离及药代动力学研究领域中的应用概况。

**关键词:** 毛细管电泳 中药鉴定 指纹图谱 手性药物 药代动力学

毛细管电泳 (Capillary Electrophoresis CE) 又称高效毛细管电泳 (HPCE) 或毛细管电分离法 (CESM), 是由 1967 年瑞典化学家 Hjerten<sup>[1]</sup> 最先提出的毛细管区带电泳的概念于 80 年代后期迅速发展起来的一项新技术。高效毛细管电泳是经典电泳技术和现代微柱分离相结合的产物, 具有色谱和电泳两种分离机制, 现已成为近年来分析化学中发展最为迅速的领域之一。它兼有高压电泳的高速、高分辨率及高效液相色谱法 (HPLC) 的高效率的优点, 广泛用于离子型生物大分子的快速分析, DNA 序列的测定, 单个细胞和病毒的分析, 在中药有效成分分析中亦显示出巨大的优势, 对中药现代化的发展起着推动作用。本文就近年来高效毛细管电泳在中药研究中的应用作一简要的介绍。

## 一、高效毛细管电泳简介

### 1 原理

高效毛细管电泳, 是一类以毛细管为分离通道, 以高压直流电为驱动力, 依据样品各组分之间淌度和分

配行为上的差异而实现分离的新型液相分离分析技术。仪器结构包括一个高压电源、一根毛细管、一个检测器和两个供毛细管两端插入而又可和电源相连的缓冲液贮瓶。在电解质溶液中, 带电粒子在电场的作用下, 以不同的速度向其所带电荷相反方向迁移的现象叫电泳。CE 所用的石英毛细管, 在  $\text{pH} > 3$  的情况下其硅胶表面带负电, 和溶液接触时形成了一双电层, 在高电压作用下, 双电层中的水合阳离子引起溶液在毛细管内整体向负极方向流动, 形成电渗流 (EDF)。粒子在毛细管电解质溶液中的迁移速度, 等于电泳和电渗流两种速度的矢量和。正离子电泳方向和电渗一致, 故最先流出。中性粒子电泳速度为零, 故其迁移速度相当于电渗流速度。负离子运动方向和电渗流方向相反, 但因为电渗流速度, 故它将在中性粒子之后流出, 这样因各种粒子迁移速度不同而实现分离<sup>[2]</sup>。

### 2 分离模式

高效毛细管电泳分离模式较多, 按类型可分为毛细管电泳和非水毛细管电泳。按分离模式分为常用的 6 种分离模式<sup>[2]</sup>: 毛细管区带电泳 (Capillary Zone Electrophoresis, CZE)、毛细管胶束电动色谱 (Micellar

收稿日期: 2006-12-05

修回日期: 2007-03-22

\* 联系人: 罗国安, 本刊编委, 教授, 博导, 研究方向: 中药方剂化学, 现代中药质量标准体系研究, Tel 010-62781688 Email luoga@mail.tsinghua.edu.cn

Electrokinetic Capillary Chromatography, MECC)、毛细管等速电泳 (Capillary Isotachopheris CIP)、毛细管凝胶电泳 (Capillary Gel Electrophoresis CGE)、毛细管等电聚焦电泳 (Capillary Isoelectric Focusing CIEF) 及毛细管电色谱 (Capillary Electrochromatography, CEC)。毛细管区带电泳 (CZE) 和毛细管胶束电动色谱 (MEKC) 是高效毛细管电泳的最常用的两种分离模式。按联用类型分类, 主要有不同电泳技术之间的联用、HPLC/HPCE 技术、HPCE/MS 技术、毛细管电泳-核磁技术、毛细管电泳-质谱-质谱技术等, 联用技术拓宽 HPCE 的应用范围, 可快速完成众多复杂成分的分离与结构鉴定, 在中药及其复方制剂化学成分的分析中尤为重要。另外, CEC 技术的发展, 也扩大了分析的对象, 例如蛋白质, 多肽和中药的复杂成分, 柱制备是 CEC 研究的一个领域, 手性分离技术和基于亲和作用的固定相技术和其他的新型技术的发展都扩大了 CEC 的应用领域; 微芯片毛细管电泳技术以其微型化、高效的特点, 显示出了强大的发展潜力, 制作和接口的技术在不断地走向成熟<sup>[3-6]</sup>。这些新方法和新技术的应用在药物分析中有极大的潜力。

### 3 特点

与高效液相色谱法 (HPLC) 相比, HPCE 具有灵敏度高、分辨率高、速度快、样品少、成本低、应用范围广、适宜分离“脏”样品、大小分子可同时分析、毛细管极易清洗、柱子价格低、仪器维护比较简单、溶剂消耗少、运行费用低等优点。

## 二、高效毛细管电泳在中药研究中的应用

### 1 中药材成分分析

HPCE 已日益广泛地应用于中药生药化学成分分离和含量测定, 该法简便快速, 有较好的重现性, 可作为许多中药有效成分的分离和质量控制方法。分析成分主要包括生物碱、黄酮、苷类、酚类、有机酸、香豆素、蒽醌类等组分。本实验室采用毛细管电泳法定量分析中药材灯盏花<sup>[10]</sup>中的灯盏乙素和大黄<sup>[23]</sup>中的 5 种蒽醌成分, 则该法简便、快速、重现性好。见表 1。

### 2 中药制剂成分分析

毛细管电泳法具有量微、快速、高效、溶剂消耗少、柱子便宜且易于清洗等优点, 目前广泛应用于中药制剂的成分分析, 日益成为控制中药产品质量的一种方法。

本实验室魏惠珍<sup>[33]</sup>等建立了毛细管区带电泳法测定元胡止痛片和元胡止痛口服液中延胡索乙素的含量的方法, 采用  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Tris -  $45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸二氢钠 (磷酸调 pH 5.30) - 40% 异丙醇为缓冲液, 分离电压为 29kV, 结果, 延胡索乙素得到完全的分离, 峰形对称, 结果准确可靠。魏铭<sup>[34]</sup>等采用高效毛细管电泳法测定苦参碱脂质体中的苦参碱的含量, 该法简便、快速、准确、可靠, 能够控制苦参碱脂质体的质量。本实验室饶毅<sup>[35]</sup>等采用毛细管电泳法测定灯盏花注射液和灯盏花片中灯盏花乙素的含量, 试验采用  $57 \text{ cm} \times 50 \mu\text{m (id)}$  未涂层石英毛细管, 20kV 的分离电压,  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  硼砂缓冲液 (pH 8.50 加磷酸调节) 的分离条件, 结果该法回收率高、简便、快速、准确。Yuqin Li<sup>[36]</sup>等采用非水毛细管电泳法, 以槐定碱为内标物, 在最优的电泳条件下, 测定了马钱子及其制剂“腰痛宁胶囊”中的土的宁和马钱子碱, 方法简便, 快速, 重现性好, 回收率高, 该法不但能有效地控制马钱子和腰痛宁胶囊的质量, 而且也为马钱子的其他制剂的分析提供了借鉴。Keyu<sup>[37]</sup>等以采用毛细管胶束电动色谱法在 7min 内将牡丹皮及其制剂“双丹颗粒”中的芍药醇和芍药苷进行分离, 并对两者进行定量分析, 线性好, 回收率高, 可以用该法控制牡丹皮及其制剂的质量。Zhen Hu<sup>[38]</sup>等采用毛细管胶束电动色谱法, 以  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸二氢钠和  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的十二烷基硫酸钠为缓冲溶液, 调节 pH 为 9.0 11min 内分离并测定了人工牛黄和其 4 种制剂种的胆酸、猪去氧胆酸、鹅去氧胆酸, 方法简便、准确、快速, 能够控制人工牛黄和制剂的质量。饶毅<sup>[39]</sup>等采用毛细管电泳法, 以  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tris -  $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  磷酸二氢钠 (pH 5.50) - 20% 异丙醇为缓冲液, 氢溴酸东莨菪碱为内标物, 对复方苦参碱中苦参碱、氧化苦参碱和槐定碱同时定量。于燕

莉<sup>[40]</sup>等采用高效毛细管电泳法建立了痹痛宁贴剂中东莨菪碱、乌头碱的含量测定方法,结果制剂中两种生物碱能较好分离,加样回收率东莨菪碱为 98.4%,乌头碱 96.6%,RSD 分别为 1.61%、1.17% ( $n=5$ )。

此外,常通口服液中大黄酸的测定、苦豆子总碱注射液生物碱的测定、消炎抗菌片中没食子酸的测定、四味土木香散中氧化苦参碱的测定均采用高效毛细管电泳法,多种中药制剂均用该法分离要测定的有效成

分,简便,快速,该法已作为控制中药制剂质量的一种方法。

### 3 中药材和中药炮制品鉴定

传统的中药鉴别主要依据形态学和解剖学的特征从药材的来源、形状、显微及理化性质等方面对药材进行鉴别,然而目前这些方法存在着越来越多的缺点,对经过加工炮制后的、贵重的药材难以鉴别。毛细管电泳以其独特的优势被应用于传统方法难以鉴别的药

表 1 毛细管电泳法在中药材分析中的应用

中药	分析内容	化合物类型	分析方法
洋金花 <sup>[7]</sup>	定量分析莨菪烷生物碱	生物碱	CZE
黄连、马鞭草、黄柏、白屈菜、十大功劳 <sup>[8]</sup>	定量分析原小檗碱型生物碱	生物碱	NACE
白屈菜和博落回 <sup>[9]</sup>	分离并定量分析白屈菜红碱和血根碱	生物碱	NACE-LIF
灯盏花 <sup>[10]</sup>	定量分析灯盏乙素	黄酮	CZE
益母草 <sup>[11]</sup>	分离并定量分析山奈酚、芸香苷、金丝桃苷、槲皮苷、槲皮素	黄酮	CE
马齿苋 <sup>[12]</sup>	定量分析山奈酚、芹菜素、杨梅素、槲皮素、木犀草素	黄酮	
红三叶 <sup>[13]</sup>	定量分析大豆苷元、染料木素、鹰嘴豆芽素	黄酮	CE-ED
红景天 <sup>[14]</sup>	定量分析没食子酸	有机酸	CZE
马兜铃等中草药 <sup>[15]</sup>	定量测定马兜铃酸	有机酸	CE-LIF
忍冬 <sup>[16]</sup>	分离并分析超氧化物、木犀草素、咖啡酸、绿原酸	酚酸、黄酮	CE-DE
牡丹皮 <sup>[17]</sup>	定量分析苷类和糖类	苷类、糖类	CE-ED
甘草 <sup>[18]</sup>	分离并定量分析甘草酸、18 $\beta$ -甘草次酸、18 $\alpha$ -甘草次酸	皂苷类	CZE
西番莲属 <sup>[19]</sup>	分离并定量分析黄酮苷	苷类	CE
小野芝麻 <sup>[20]</sup>	定量分析毛蕊花糖苷	苷类	M ECC
大黄、大黄茶 <sup>[21]</sup>	定量测定大黄素、芦荟大黄素、大黄酸	蒽醌类	M ECC
皱叶酸模 <sup>[22]</sup>	分离三种蒽醌类化合物	蒽醌类	MEC
大黄 <sup>[23]</sup>	分离大黄酸、芦荟大黄素、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚	蒽醌类	CEC
丹参 <sup>[24]</sup>	定量分析丹酚酸 B	酚酸类	HPCE-DAD
牡丹皮 <sup>[25]</sup>	快速分离检测丹皮酚	酚类	CE-HFCD
唐古特大黄 <sup>[26]</sup>	测定多糖中单糖的组成及物质的量之比	糖类	HPCE-DAD
女贞 <sup>[27]</sup>	测定甘露醇和三糖	糖类	CE-ED
羊蹄、何首乌 <sup>[28]</sup>	定量分析大黄素、大黄酚及 8- $\beta$ -D-葡萄糖苷	蒽醌、糖类	CZE
雷公藤 <sup>[29]</sup>	定量分析雷公藤内酯和雷公藤内酯酮	酯类	M ECC
三种柑橘类植物 <sup>[30]</sup>	定量分析根中美国花椒素和黄木亭	香豆素类	MEKC
六种中药提取物 <sup>[31]</sup>	分离并定量分析熊果酸、齐墩果酸、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸	三萜	NCE
青蒿 <sup>[32]</sup>	定量分析青蒿素	倍半萜	HPCE-CD

材,特异性强,快速、灵敏、准确,在中药的鉴别中有着广泛的应用前景。

本实验室胡平<sup>[41]</sup>等采用高效毛细管电泳的方法对中药菟丝子的来源进行鉴别,该法得出的鉴别结果与电镜和显微鉴别的结果一致,毛细管电泳法可作为鉴别菟丝子的一种有效的方法。M. Zougagh<sup>[42]</sup>等采用 NACE 法分离并定量分析藏红花中的 7 种藏花素活性成分,结果该法可用于有效控制藏红花的质量。冯成强<sup>[43]</sup>等采用高效毛细管电泳法鉴定栀子及伪品水栀子蛋白多肽,方法特异性强,简便,速度快,从而避免了理化和显微鉴别的繁琐性。吕鹏<sup>[44]</sup>等应用毛细管区带电泳对 3 种虫草子座的水溶性成分进行了分析,结果这 3 种虫草子座的毛细管区带电泳图谱具有良好的特征性和重现性,区带毛细管电泳可以有效地鉴别该 3 种虫草子座,且简单、快捷、灵敏。刘萍<sup>[45]</sup>等应用高效毛细管电泳法对牛黄、人工牛黄、人胆结石及其伪品进行检测,获得其特征性的电泳图谱,结果通过该法得到的电泳图谱可以很容易鉴别牛黄、人工牛黄、人胆结石与伪品,方法简便、快速、准确,可用于牛黄等结石类中药的有效鉴别。Yuhua Cao<sup>[46]</sup>等利用川西獐牙菜中含有獐牙菜苦苷和芒果甙,而茵陈中含有绿原酸,采用 CE-ED 法在最优的条件下通过测定该 3 种成分,从而区分了川西獐牙菜和茵陈蒿,该法可被有效用于中药材的鉴定。柳仁民<sup>[47]</sup>等以非水毛细管电泳对粉防己甲醇提取液中的生物碱进行分离,并利用在线电喷雾离子阱质谱得到的准分子离子及碎片信息对其进行鉴定,结果毛细管电泳-质谱及质谱-质谱联用技术对粉防己甲醇提取物中生物碱进行分离鉴定,比传统的根据迁移时间或消度定性更加准确,可用于研究中药复杂成分。

#### 4 中药指纹图谱的建立

中药指纹图谱是国际公认的控制中药或天然药物质量最有效的方法之一,也是我国中药走向现代化的一个重要内容,毛细管电泳法的应用可为药材及制剂的鉴别及质量评价提供更加全面可靠的依据。

孙国祥<sup>[48]</sup>等采用毛细管区带电泳法,建立了连翘

药材的毛细管电泳指纹图谱,比较了 10 个不同产地的连翘药材,方法简便,快速,重现性好,可用于连翘药材质量的有效评价。黄晟<sup>[49]</sup>采用毛细管电泳法建立了虎杖药材的指纹图谱,可用于虎杖药材的定性鉴别,方法准确可靠,为提高虎杖药材质量控制标准提供参考。Ke Yu<sup>[50]</sup>等采用中心组合设计法和多变量分析法建立了黄芩的毛细管电泳指纹图谱,并在适当的电泳条件下定量测定了黄芩中的黄芩苷、黄芩素和汉黄芩素,指纹图谱和定量分析可用来作为评价黄芩质量的一种方法。郭涛<sup>[51]</sup>等建立了心舒口服液的毛细管电泳指纹图谱,并确立了制剂和药材指纹图谱之间的相关性,对心舒口服液进行了质量控制。孙国祥<sup>[52]</sup>等建立了苦碟子注射液的毛细管区带电泳指纹图谱,该法精密度和重现性好,为其质量控制建立了一种新的评价方法。

#### 5 中药手性药物的分析

手性问题牵涉到生命的起源及各种动植物的生存及演化,有手性的分子在人类的生命活动中起着极为重要的作用。天然的药物几乎都有手性,而近年来毛细管电泳技术以其自身的优势,对手性药物的分析具有独特的优点。

侯经国<sup>[53]</sup>采用  $\beta$ -环糊精及其衍生物作为手性选择剂对毛果芸香碱对映体分离的影响,结果采用羟丙基- $\beta$ -环糊精可使毛果芸香碱对映体得到分离,优化条件下手性分离达到 2.79。李晓海<sup>[54]</sup>等建立了以 HP- $\beta$ -CD 为手性选择剂,以  $40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Tris-H}_3\text{PO}_4$  (pH 4.0) -  $3.2\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  HP- $\beta$ -CD, 分离电压 15 kV, 柱温  $16^\circ\text{C}$ , 检测波长 254 nm 为色谱条件的 HPCE 分析方法,对 d 及 l 型一叶菝碱在大鼠体内代谢的高选择性进行了研究,测定条件下 2 种旋光异构体达到基线分离。周洁宇<sup>[55]</sup>等建立了一种简便快捷的拆分橙皮苷对映体高效毛细管电泳方法,以  $12\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的羟丙基- $\beta$ -环糊精为手性选择剂,使橙皮苷对映体得到基线分离,分离度为 1.50。Frantisek Kvasnicka<sup>[56]</sup>等采用 CZE 分离麦角乙脲的对映体,结果表明在酸性电解液中加入  $\gamma$ -CD 后,可检测到

0.02%的左旋麦角乙脲,且精密度为2.0%,回收率为(101±4)%。赵亮<sup>[57]</sup>等采用毛细管电泳法分离硝基喜树碱同分异构体,优化试验条件下,结果一对同分异构体能达到基线分离,分离度为3.35。

### 6 中药药代动力学研究

近年来,中草药效应成分的药代动力学得到极大的关注,通过对中药药代动力学的研究可以更科学系统地阐明中药组方的原理,为研究古方,筛选处方,开发新药提供科学的依据和方法。目前毛细管电泳法已应用于中药有效成分药代动力学的研究,阐明其药物代谢的机理和产物。

田景振<sup>[58]</sup>等利用高效毛细管电泳法测定两种自制葛根黄酮缓释胶囊中主要有效成分葛根素在家兔体内的药-时曲线,测算其体内药代动力学参数,检测其缓冲效果,以愈风宁心片作参比制剂,结果愈风宁心片及样品制剂在家兔体内均符合二室开放模型,葛根黄酮缓释胶囊呈现一定的缓释效果。Tegmeier M<sup>[59]</sup>等采用CE分析香豆素的7种代谢物,且一次和二次代谢物也可检测。陈亚飞<sup>[60]</sup>等利用毛细管电泳法分离兔血浆中苦参类生物碱,并测定了兔血浆中氧化槐果碱和氧化苦参碱的浓度经时变化过程,且对其药动学参数进行估算,结果氧化槐果碱和氧化苦参碱在体内符合开放式二室模型。罗奇志<sup>[61]</sup>等采用毛细管区带电泳法测定补阳还五汤及给药大鼠血清中阿魏酸的含量,以内标法定量,结果阿魏酸分离良好,血清中和补阳还五汤中阿魏酸的回收率分别为97.20% (n=3)和103.28% (n=3)。隋因<sup>[62]</sup>等采用毛细管电泳法测定含药血清指纹图谱,在灌胃给予红花提取物后60min所采血清的指纹图谱中出现新的峰,将含药血清加到豚鼠离体心脏系统,能显著增加其冠脉血流,增加心搏幅度及减慢心率。

### 三、展望

HPCE是20世纪80年代发展起来的新技术,在中药分析领域中充分展示了其优越性,有广阔的应用前景。HPCE样品处理简单,用量少,进样体积小,分

离迅速,溶剂消耗少,为中药分析、鉴定及建立中药指纹图谱提供了一种高效、准确的方法。在蛋白质分析中,HPCE可用蛋白质分子经胰蛋白酶酶解后产生的肽段的分离,并由此得到蛋白质的指纹图谱。在测定蛋白质和多肽的氨基酸序列时,HPCE可作为HPLC互补的一种技术,证明肽段的纯度和均一性。毛细管电泳重现性较差,线性范围窄,灵敏度低,尚无专属的监测器,但将HPCE技术与其他技术联用,拓宽了其应用范围,弥补了这方面的不足。采用CE与其他进样技术如流动注射联用、CE-NMR、CE-MS-MS、HPLC-HPCE-MS、CE-AES、CE-AFS、CE-ICP-MS以及不同电泳技术之间的联用,充分利用HPCE的高分离效率和MS或NMR的高灵敏度与定性鉴定性,能快速完成众多复杂成分的分离与结构鉴定,联用技术既可建立中药或复方药物指纹图谱,又可进行多种有效成分或指标成分定量,还可用于体内药物分析。随着新技术的发展,相信HPLC作为一种强有力的分析技术,将会在中药领域中发挥越来越重要的作用。

### 参考文献

- 1 Hjerten S. Free zone electrophoresis *Chromatogr Rev*, 1967, 9: 122~219.
- 2 罗国安,王义明. 毛细管电泳的原理及应用. (第一讲). 毛细管电泳简介. 色谱, 1995, 13(4): 254~256
- 3 Jin Y, Luo GA, Tang YH, et al. Microfabrication of integrated capillary electrophoresis chips and on-chip sample injection and separation *Journal Anal Sci* 2001, 17: 148~152.
- 4 Jin Y, Luo GA. Fabrication and application of an interface to couple microfluidic chips with electrospray ionization mass spectrometer *Anal Instrum*, 2003, 2: 4~10.
- 5 Jin Y, Luo GA. Fabrication of the microfluidic chips with integrated ultra-micro electrodes and its application in on-chip electrochemical detection *Chem J Chin Univ*, 2003, 24: 1180~1184.
- 6 Jin Y, Luo GA, Wang RJ. Development of integrated capillary electrophoresis chips *Chin J Chromatogr*, 2000, 18: 313~317.
- 7 李伟,李洪霞,柴金玲,等. 区带毛细管电泳法分离测定洋金花中莨菪烷类生物碱. 分析实验室, 2006, 25(5): 56~58
- 8 Gao WH, Lin SY, Jia L, et al. Analysis of protoberberine alkaloids in several herbal drugs and related medicinal preparations by non-aque

- ous capillary electrophoresis *J Separ Sci* 2005, 28 92~ 97.
- 9 Qian Liu Yingju Liu ManliGuo *et al* A simple and sensitive method of nonaqueous capillary electrophoresis with laser-induced native fluorescence detection for the analysis of chekerythrine and sanguinarine in Chinese herbal medicines *Talanta*, 2006 70(1): 202~ 207.
  - 10 饶毅, 魏惠珍, 王义明, 等. 毛细管电泳法测定灯盏花及提取物中灯盏花乙素含量. *中草药*, 2002 33(9): 796~ 798.
  - 11 Xu XQ, Ye HZ, Wang W, *et al* An improved method for the quantitation of flavonoids in *Herba Leonuri* by capillary electrophoresis *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53 5853~ 5857.
  - 12 Xueqin Xu, Lishuang Yu Guonan Chen Determination of flavonoids in *Portulaca oleracea* L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection *J Pharm Biom Anal* 2006, 41(2): 493~ 499.
  - 13 Y. Y. Peng J. N. Ye. Determination of isoflavones in red clover by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Fitoterapia*, 2006, 77 (3): 171~ 178.
  - 14 祝馨怡, 罗兴平, 陈立仁, 等. 高效毛细管电泳法测定红景天中没食子酸的含量. *中草药*, 2005 36(3): 443~ 444.
  - 15 Shih- Chung Hsieh, Ming- Feng Huang Bing- Shi Lin, *et al* Determination of aristolochic acid in Chinese herbal medicine by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection *J Chromatogr A*, 2006 1105(1- 2): 127~ 134.
  - 16 Peng YY, Liu FH, Ye JN. Determination of phenolic acids and flavones in *Lonicera japonica* Thunb by capillary electrophoresis with electrochemical detection *Electroanalysis* 2005 17: 356~ 362.
  - 17 Gang Chen, Luyan Zhang Yizhun Zhu Determination of glycosides and sugars in Moutan Cortex by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Jour Pharm Biom Anal*, 2006 41(1): 129~ 134.
  - 18 Cesare Sabbioni Roberto Mandrioli Anna Ferranti *et al* Separation and analysis of glycyrrhizin 18 $\beta$ - glycyrrhetic acid and 18 $\alpha$ - glycyrrhetic acid in liquorice roots by means of capillary zone electrophoresis *J Chromatogr A*, 2006 1081(1): 65~ 71.
  - 19 Elke Marchart Lisebette Krem, Brigitte Kopp Quantification of the Flavonoid Glycosides in *Passiflora incarnata* by Capillary Electrophoresis *Planta Medica*, 2003, 69(5): 452~ 456.
  - 20 蒋受军, 鲁静, 林瑞超, 等. 胶束毛细管电泳测定小野芝麻中毛蕊花糖苷的含量. *药物分析杂志*, 2005 25(2): 137~ 139.
  - 21 郑文捷, 陈兴国, 贾伟. 高效毛细管电泳法测定中药大黄及青海野生大黄茶中活性蒽醌类成分的含量. *中国中药杂志*, 2004 29(9): 870~ 873.
  - 22 Selma Bařkan Ayşe Daut- Özlem ir Kerim an Günaydin *et al* Analysis of anthraquinones in *Rumex crispus* by micellar electrokinetic chromatography. *Talanta*, 2007, 71(2): 747~ 750.
  - 23 颜流水, 王宗花, 罗国安, 等. 梯度加压毛细管电色谱同时分离大黄提取物中 5 种蒽醌类化合物. *高等学校化学学报*, 2004 25(5): 827~ 830.
  - 24 李翔, 赵亮, 张国庆, 等. 毛细管电泳法测定丹参中丹酚酸 B 的含量. *药物分析杂志*, 2004 24(4): 439~ 440.
  - 25 翟海云, 徐健君, 陈璜光, 等. 牡丹皮中有效成分丹皮酚的毛细管电泳快速检测新方法. *分析测试学报*, 2006 25(1): 83~ 86.
  - 26 赵燕, 刘莉, 杨兴斌, 等. 高效毛细管电泳法测定唐古特大黄多糖中单糖的组成. *医药导报*, 2005 24(11): 981~ 983.
  - 27 Gang Chen, Luyan Zhang Xingliang Wu *et al* Determination of mannitol and three sugars in *Ligustrum lucidum* Ait by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Anal Chim Acta*, 2005 530(1): 15~ 21.
  - 28 Junko Koyama Izumi Oriita Kazuko Kawanishi *et al* Capillary Electrophoresis for Simultaneous Determination of Emodin Chrysophanol and Their 8- $\beta$ -D-Glucosides *Chem Pharm Bull*, 2003, 51: 418~ 420.
  - 29 Song Xinrong Yang Gengliang Zhao Jingxiang *et al* Separation of Triptolide and Triptonide in *Tripterygium Wilfordii* Hook f by Capillary Electrophoresis *JH dei Univer (Natural Science Edition)*, 2001 21(2): 183~ 187.
  - 30 Wang Shufang Ju Yong Chen Xingguo *et al* Separation and Determination of Coumarins in the Root Bark of Three Citrus Plants by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *Planta Medica*, 2003, 69(5): 483~ 486.
  - 31 Shengda Qi Lan Ding Kan Tian *et al* Novel and simple nonaqueous capillary electrophoresis separation and determination bioactive triterpenes in Chinese herbs *J Pharm Biom Anal*, 2006 40(1): 35~ 41.
  - 32 黄宝美, 姚程炜. 高效毛细管电泳电导法测定青蒿素的含量. *分析测试学报*, 2006 25(2): 109~ 111.
  - 33 魏惠珍, 饶毅, 王义明, 等. 毛细管电泳法测定元胡止痛片和元胡止痛口服液液中延胡索乙素的含量. *药物分析杂志*, 2002 22(4): 272~ 274.
  - 34 魏铭, 刘小平, 李惠, 等. 苦参碱脂质体的制备工艺研究. *中国药物与临床*, 2006 6(5): 328~ 330.
  - 35 饶毅, 魏惠珍, 王义明, 等. 高效毛细管法测定灯盏花素系列制剂的含量. *中成药*, 2002 24(8): 584~ 586.
  - 36 Yuqin Li Xiaojin He Shengda Qi *et al* Separation and determination of strychnine and brucine in *Strychnos nux-vanica* L. and its preparation by nonaqueous capillary electrophoresis *J Pharm Biom Anal*, 2006 41(2): 400~ 407.
  - 37 Ke Yu, Yuwen Wang Yuyu Cheng Determination of paeonol and paeoniflorin in Chinese medicine Cortex Moutan and 'Shuangdan' granule

- by micellar electrokinetic capillary chromatography. *J Pharm Biom Anal* 2006, 40(5): 1257~ 1262.
- 38 Zhen Hu, Lang Chong He, Jian Zhang *et al*. Determination of three bile acids in artificial Calculus Bovis and its medicinal preparations by micellar electrokinetic capillary electrophoresis. *J Chromatogr B*, 2006, 837(1): 11~ 17.
- 39 饶毅, 魏惠珍, 王义明, 等. 毛细管电泳法同时测定复方苦参注射液中三种生物碱的含量. *分析科学学报*, 2003, 19(3): 225~ 227.
- 40 于燕莉, 潘菡清, 井莉, 等. 高效毛细管电泳法测定痹痛宁贴剂中东莨菪碱及乌头碱的含量. *解放军药学报*, 2005, 21(1): 65~ 67.
- 41 胡平, 罗国安, 王如骥, 等. 中药菟丝子的高效毛细管电泳法鉴别. *药学报*, 1997, 32(7): 549~ 552.
- 42 M. Zougagh B. M. Simonet A. Rios *et al*. Use of non-aqueous capillary electrophoresis for the quality control commercial saffron samples. *J Chromatogr A*, 1085(2005): 293~ 298.
- 43 冯成强, 张义玲, 张文生, 等. 栀子及其混滑品水栀子的蛋白高效毛细管电泳法鉴别. *北京中医药大学学报*, 2006, 29(5): 347~ 349.
- 44 吕鹏, 孙迎节, 凌建亚, 等. 毛细管区带电泳在虫草鉴别中的应用. *中医药学报*, 2002, 30(5): 19~ 20.
- 45 刘萍, 古今, 冯建涌, 等. 牛黄 人工牛黄 人胆结石及一种牛黄伪品的毛细管电泳鉴别. *解放军药学报*, 2005, 21(4): 307~ 309.
- 46 Yuhua Cao, Yun Wang, Jiannong Ye. Differentiation of *Swertia Mussoitii* Franch from *Artemisia Capillaris* Herba by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *J Pharm Biom Anal* 2005, 39(1): 60~ 65.
- 47 柳仁民, 何风云, 孙爱玲, 等. 毛细管电泳-电喷雾-质谱-质谱分离鉴定防己生物碱. *药学报*, 2004, 39(5): 363~ 366.
- 48 孙国祥, 慕善学, 侯志飞, 等. 连翘的毛细管电泳指纹图谱研究. *色谱*, 2006, 24(2): 196~ 200.
- 49 黄晟, 张国庆, 娄子洋, 等. 虎杖药材高效毛细管电泳指纹图谱研究. *药物分析杂志*, 2006, 26(1): 24~ 26.
- 50 KKe Yu, Yifei Gong, Zhongying Liu, *et al*. Quantitative analysis and chromatographic fingerprinting for the quality evaluation of *Scutellaria baicalensis* Georgi using capillary electrophoresis. *J Pharm Biom Anal* 2007, 43(2): 540~ 548.
- 51 郭涛, 隋因, 孙沂, 等. 心舒口服液毛细管电泳指纹图谱的研究. *中草药*, 2006, 37(6): 839~ 843.
- 52 孙国祥, 董玉霞, 慕善学, 等. 苦碟子注射液毛细管电泳指纹图谱. *沈阳药科大学学报*, 2006, 23(4): 233~ 236.
- 53 侯国经, 王柱命, 何天稀, 等. 毛果芸香碱对映体的毛细管电泳手性分离. *分析测试学报*, 2004, 23(1): 64~ 66.
- 54 李晓海, 张金兰, 周同惠. 一叶萩碱的高效毛细管电泳手性分离及其大鼠体内立体选择性代谢研究. *药学报*, 2002, 37(1): 50~ 53.
- 55 周洁宇, 章种玮, 许学术, 等. 毛细管电泳法手性拆分橙皮苷对映体. *食品科学*, 2006, 27(5): 202~ 205.
- 56 František Kvasnicka, Bohumir Biba, Ladislav Cvak. Capillary Zone electrophoresis separation of enantiomers of lisuride. *J Chromatogr A*, 1066(2005): 255~ 258.
- 57 赵亮, 张国庆, 柴逸峰. 毛细管电泳法分离硝基萜树碱的同分异构体. *药学服务与研究*, 2003, 3(2): 96~ 97.
- 58 田景振, 魏凤环. 葛根黄酮缓释胶囊家兔体内药代动力学研究. *山东中医药大学学报*, 2003, 27(6): 454~ 456.
- 59 Tegmeyer M, Muhlau A, Ducker D, *et al*. A new method of capillary electrophoresis for metabolites of coumarin. *Pharmazie* 2000, 55(2): 94~ 96.
- 60 陈亚飞, 田颂九, 宋景政, 等. 苦参总碱注射液的药动力学研究. *中国药理学杂志*, 2002, 37(7): 524~ 526.
- 61 罗奇志, 佟丽, 杨蒙蒙, 等. 喂饲补阳还五汤的大鼠血清中阿魏酸的高效毛细管电泳分析. *中草药*, 2004, 35(4): 388~ 390.
- 62 隋因, 孙沂, 郭涛, 等. 运用血清药理学方法研究红花对豚鼠离体心脏的作用. *沈阳药科大学学报*, 2003, 20(5): 373~ 376.

## Capillary Electrophoresis and Its Applications in TCM Research

Zhou Lijuan, Liu Qingfei, Wang Yinling, Luo Guoan

(Department of Chemistry, Tsinghua University, 100084 Beijing)

This article reviewed recent applications of capillary electrophoresis in a range of TCM researches including rating traditional Chinese medicines, analyzing TCM ingredients and preparations, and studying fingerprint charts, chiral separation, and metabolic dynamics.

Keywords: capillary electrophoresis; TCM identification; fingerprint; chiral drugs; pharmacokinetics

(责任编辑: 张述庆, 责任编审: 张志华, 责任译审: 邹春申)