

毛细管电泳在中药分析中的应用

山东省德州市药品检验所(253015) 李诗梅

1 简介

毛细管电泳(CE)是指以高压电场为驱动力,以毛细管为分离通道,依据样品中各组分之间淌度和分配行为上的差异而实现分离的一类液相分离技术^[1]。该仪器装置由高压直流电源、进样装置、毛细管和检测器组成^[2]。CE具有灵敏度高、柱效高、分析速度快、进样量少、实验成本低、应用面广等特点,与色谱法相比,克服了HPLC实验成本高,GC应用面窄,TLCS柱效低,重现性差,时间长等缺点,成为继HPLC之后发展迅速的分析方法之一。

2 CE在中药分析中的应用

从1981年Jorgenson等首创毛细管电泳至今,短短十几年,CE已由最初的蛋白质、肽类分离,扩大到从离子到中性物质,从小分子到生物大分子的一系列化合物的分离^[3],分离模式也由1种增加到6种。中药因成分复杂,离子型和中性物质并存,小分子与大分子共生,不得不采取先分离后分析的方法。CE以其较强的分离分析能力和选择性的优势,特别适用于中药分析。近年来CE在中药分析上的应用报道层出不穷,本文按其分离模式分述如下。

2.1 毛细管区带电泳(CZE):是CE的最基本模式。其原理是,在高电压作用下,粒子在毛细管内电解质中的迁移速度等于电泳和电渗流两种速度的矢量和,故正离子、中性粒子、负离子因迁移速度不同而实现分离。CZE一般采用磷酸盐或硼酸盐缓冲液,所考察的实验条件包括缓冲液的浓度、pH值、电压、温度和改性剂(如甲醇、尿素等)。

张国华等^[4]利用CZE对黄连及其成药中的7种小檗碱型生物碱进行了分离,同时测定了其中小檗碱,巴马汀和药根碱的含量,仅用6min便实现了基线分离,并指出与文献报道的方法(HPLC、经典柱色谱等)相比,CZE分析速度更快,效果更好,条件更易于接受。此外,Honda等^[5]测定了芍药根中芍药甙和氧化芍药甙的含量;Hermann等^[6]对钩藤属植物*Uncaria tomentosa*中6种羟基吲哚类生物碱进行了分离分析;Kenndler等^[7]采用硼酸盐缓冲液测定了熊果叶中熊果甙的含量;许顺吉^[8]对中药制剂中苦杏仁甙的含量进行了分析。

2.2 胶囊电动毛细管色谱法(MECC):是把一些离

子型表面活性剂(如十二烷基磺酸钠,简称SDS)加到缓冲液中,形成有一疏水内核的胶囊,而胶囊移动速度慢,中性粒子因其疏水性不同,在水和胶囊相形成分配差异,从而得以分离。MECC使CE能够用于中性物质的分离,大大拓宽了CE的应用范围,鉴于中药大多是离子型和中性物质的混合体,故MECC更适合于中药分析。

宗玉英等^[9]以含0.025mol/L SDS的0.025mol/L 3-环己氨基-1-丙烷磺酸-乙腈(100:10)为缓冲液(pH10.96)分离分析了大黄中大黄素、芦荟大黄素和大黄酸的含量。Liu等^[10~13]对麻黄中的6种生物碱以及黄连、黄柏和中药制剂中的小檗碱型生物碱进行了分析。岩上正藏等^[14~16]以含有SDS的硼酸盐-磷酸盐缓冲液(pH9)分离分析了6种汉方制剂中的甘草皂甙;在此基础上加入胆酸盐形成混合胶囊,同时分离并测定了甘草皂甙和芍药甙的含量;又报道以含25%乙腈和0.075mol/L胆酸盐的磷酸盐缓冲液,从人参中分离出人参皂甙Rb₁、Rb₂、Rc、Rd、Re、Rf、Rg₁等7种成分,获得良好的重现性。Pietta等^[17,18]采用MECC法对银杏和山金车中的黄酮类成分进行了分离。

在MECC中,胶束剂对分离起到很大作用,SDS、胆酸盐、环糊精等胶束剂的应用以及它们之间组成的混合胶束,极大地提高了MECC的选择性和分离度,使之更优于CZE。

2.3 毛细管等速电泳(CITP):采用先导电质和后继电解质,使溶质按其电泳淌度不同得以分离。常用于离子型物质(如有机酸等)的分析。

沈红梅等^[19]利用10mmol/L HCl、0.25%羟丙基甲基纤维素加β-丙氨酸调pH至3.3作为先导电质、10mmol/L丙酸为后继电解质,成功地分离了乌梅中的柠檬酸和苹果酸,并对不同采收期乌梅中柠檬酸和苹果酸的含量进行了动态分析。

3 前景展望

纵观CE,具有如下特点和优势:

3.1 仪器先进,功能齐备:由美国贝克曼公司生产的P/A CE5000系列毛细管电泳仪,拥有紫外/可见、激光诱发荧光、二级管阵列等多种检测器;具有高效率液体冷却功能,有利于提高柱效;并推出各类

检测盒和实用软件,为中药分析准备了基本条件。

3.2 基础研究,日新月异:有关分离模式、胶束剂、改性剂等研究,扩充了CE的性能。另外,CE的稳定性、可行性及规范化研究提高了可信度,使其更趋成熟,更有利于中药多组分分离分析。

3.3 应用研究,初见成效:CE在各领域内的实践,为其中药分析中的应用提供了丰富的经验和范例。近年来,国内外的一些中药专家都瞄准了此项研究,且已经取得了可喜的进展,但各类成分的分析规律还有待进一步探讨。

3.4 经济适用,前景可观:CE进样量为nl级(10^{-9} L),流动相仅几毫升,毛细管质优价廉,然其柱效却为几十万且成本低、效率高的特点,是其他方法所不能比拟的。因此从我国的国情出发,大力推广此项技术是很有前途的。

参考文献

- 1 罗国安,等.色谱,1995,13(4):254
- 2 罗国安,等.色谱,1995,13(6):437

- 3 关福玉.色谱,1995,13(1):30
- 4 张国华,等.色谱,1995,13(4):247
- 5 Honda S, et al. J Chromatogr, 1990, 515: 653
- 6 Hermann S, et al. J Chromatogr, 1992, 609: 375
- 7 Kenndler E, et al. J Chromatogr, 1990, 514: 383
- 8 许顺吉.中华药学杂志(台),1993,45(6):495
- 9 宗玉英,等.药理学学报,1995,30(8):594
- 10 Liu Y M, et al. J Chromatogr, 1992, 600: 370
- 11 Liu Y M, et al. J Chromatogr, 1992, 623: 196
- 12 Liu Y M, et al. J Chromatogr, 1993, 634: 329
- 13 Liu Y M, et al. J Chromatogr, 1993, 639: 323
- 14 岩上正藏,他.生药学杂志(日),1991,45(3):232
- 15 岩上正藏,他.生药学杂志(日),1992,46(1):49
- 16 岩上正藏,他.生药学杂志(日),1992,46(4):339
- 17 Pietta P G, et al. J Chromatogr, 1991, 549: 367
- 18 Pietta P G, et al. Planta Med, 1994, 60(4): 369
- 19 沈红梅,等.中国药学杂志,1995,30(3):133

(1995-10-19 收稿)

1996-02-01 修回)

欢迎订阅 1997 年《中草药》杂志

《中草药》杂志由国家医药管理局中草药信息中心站主办,国家医药管理局天津药物研究院出版,为中央级的、国内外公开发行的综合性药科学技术学术性期刊。

《中草药》杂志创刊于 1970-01,1992 年荣获国家科委、中共中央宣传部、国家新闻出版署组织的全国优秀科技期刊评比一等奖;1991 年荣获国家医药管理局医药情报成果一等奖;1990 年,1993 年两次荣获天津市优秀期刊奖。本刊为 1992~1993 年中国自然科学核心期刊,位居 300 种核心期刊之 24 位,为中药学期刊之首。本刊名列“药类核心期刊表”的第 3 位。1993-07~1994-06,我国有 60 种科技期刊进入“CA 千种表”,本刊名列第 762 位,为我国入选期刊第 28 位。中国科技信息研究所出版的《1994 中国科技论文统计与分析》中列出在全国 1240 种科技期刊中论文被引用次数较多的 20 种期刊,《中草药》杂志名列第 13 位;并列出国内影响因子较大的 50 种期刊,《中草药》杂志名列第 15 位。

本刊主要报道中草药化学成分;药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法;药理实验和临床观察;药用动植物的饲养、栽培、鉴别和资源调查等方面的研究论文,并辟有综述、短文、学术动态、信息等栏目。为了扩大信息量,本刊自 1996 年起新辟“国外动态”和“新产品、新设备、企业介绍”两个专栏,并改用激光照排,胶版印刷,以新的面目呈现在广大读者面前。

本刊为月刊,每月 25 日出版。国内外公开发行,国内邮发代号:6-77 国外代号:M-221 每期定价 7.80 元 请向当地邮局办理订阅手续。