

文章编号:1001-6880(2014)3-0364-06

多花黄精多糖的分级提取及结构初步分析

王 坤,岳永德*,汤 锋,荀 航,孙 眇,王 进

国际竹藤中心,北京 100102

摘要:本文研究了多花黄精多糖的分级提取及化学结构,为进一步开发利用提供理论依据。多花黄精样品粉碎经石油醚脱脂后,经用热水和不同浓度的 NaOH 溶液分级提取、乙醇沉淀得到多花黄精多糖(*Polygonatum cyrtonema* Hua polysaccharides)PCP1、PCP2、PCP3、PCP4 和 PCP5 等五个样品,采用糖组成分析、红外光谱分析、分子量及其分布、核磁波谱分析及热稳定性分析的方法分析其理化性质及结构特征。结果表明,五个样品都含有一定量的阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖醛酸,以及少量的木糖和葡萄糖醛酸,但是水提和进一步碱提的多糖样品在单糖相对含量上呈现出了显著的差异;红外光谱结果显示多花黄精多糖具有明显的糖类物质特征吸收峰且是含有吡喃环的酸性多糖;高效凝胶色谱法(HPGC)测得 PCP1、PCP2、PCP3、PCP4 和 PCP5 等五个样品的重均分子量分别为 2090 Da、38600 Da、42600 Da、34300 Da 和 24100 Da;与水提的样品相比,进一步碱提得到的样品分散度高,分子链长短分布不均匀,热稳定性较差;提取时碱液浓度越高,热稳定性越差;¹³C NMR 进一步表明 PCP1 异头碳构型主要是 β 型,有少量 α 型,含有六种糖残基,而进一步碱提得到的 PCP3 和 PCP5 的异头碳构型为 α 型,PCP3 含有四种糖残基,PCP5 含有两种糖残基。

关键词:多花黄精;多糖;单糖组成;热稳定性;结构分析

中图分类号:R284;Q946.91

文献标识码:A

Sequential Extraction and Structural Analysis of Polysaccharides from *Polygonatum cyrtonema* Hua

WANG Kun, YUE Yong-de*, TANG Feng, XUN Hang, SUN Jia, WANG Jin

International center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China

Abstract: To provide the theoretical foundation for further development and utilization of *Polygonatum cyrtonema* Hua, the sequential extraction and structural composition of *P. cyrtonema* polysaccharides (PCP) were studied. After removal of resin under petroleum ether reflux, crude polysaccharides were extracted from *P. cyrtonema* by water and different concentrations of alkaline solution extraction, and alcohol precipitation. Five samples (PCP1, PCP2, PCP3, PCP4 and PCP5) were successfully obtained. Their chemical structures and physical properties were characterized by monosaccharide analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), molecular weight determination, NMR spectroscopy and thermal analysis. Monosaccharide analysis indicated that the five polysaccharides basically all contained arabinose, galactose, glucose, mannose, xylose, glucuronic acid and galacturonic acid, but the relative amount of each monosaccharide were different. The FT-IR spectra revealed that the structure of PCP had the typical characteristics of carbohydrate polymer with pyranoid rings. The average molecular weights (Mw) of the five polysaccharides were 2090 Da, 38600 Da, 42600 Da, 34300 Da and 24100 Da, respectively. Six types of residues of PCP1 were connected by β - and α -glucoside bond. But residues of PCP3 and PCP5 were only connected by α -glucoside bond. Compared with water extraction sample, further alkaline solution extraction samples had higher dispersion degree, non-uniform molecular chain distribution and less thermal stability. In addition, it was found that when the concentration of alkaline was higher, the thermal stability was worse. ¹³C NMR spectra showed PCP1 anomeric carbon configuration was mainly β type with a small amount of α type, contained six sugar residues. PCP3 and PCP5 anomeric carbon configurations were α type. PCP3 contained four sugar residues and PCP5 contained two sugar residues.

Key words: *Polygonatum cyrtonema* Hua; polysaccharides; monosaccharide composition; thermal stability; structural analysis

收稿日期:2013-03-06 接受日期:2013-05-20

基金项目:国家林业公益性行业科研专项项目(201004055)

* 通讯作者 Tel:86-10-84789868;E-mail:yueyd@icbr.ac.cn

黄精始载于《明医别录》，是中国传统中草药。为百合科黄精属 (*Liliaceae*) 多年生草本植物，有黄精 (*Polygonatum sibiricum* Red.)、滇黄精 (*Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.) 和多花黄精 (*Polygonatum cyrtonema* Hua.) 等，其中以多花黄精的质量最佳、药效最好^[1]。黄精多糖是黄精化学组成的一个重要部分，含量可以达到 17.79%^[2]，是黄精的主要生物活性成分之一，现代药理学研究证明，黄精多糖具有抗衰老、抗肿瘤^[3]、降血糖^[4]、降血脂、防动脉硬化、抗病毒^[5]、抗菌^[6]、提高机体免疫力等多种药理作用。关于黄精多糖的组成、种类及分子量等理化性质则因黄精的品种和产地而有明显差异，张晓红等^[7]报道内蒙古野生黄精多糖是由单一果糖组成的相对分子量为 7073 Da 的同多糖；吴群绒等^[8]报道滇黄精多糖 I 主要是由葡萄糖组成的相对分子量为 8100 Da 的中性杂多糖，以 α-(1,4) 糖苷键链接。这些研究仅对黄精多糖的种类和结构做了初步探索。

另外，黄精多糖的提取分离工艺、含量测定及其药理作用方面国内外已有大量研究报道，但关于黄精多糖的组成和结构的研究报道甚少。本文采用多种现代仪器分析测试手段如离子色谱仪、红外光谱分析仪、凝胶色谱分析仪、核磁共振波谱仪、热重分析仪等，对黄精多糖的组成及含量进行表征，着重研究比较不同提取条件下黄精多糖的分离及结构特性，包括单糖组成、分子量及其分布和热稳定性等理化性质，为黄精多糖构效关系的研究和功能产品的开发利用提供了新的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄精原材料于 2011 年 10 月采于安徽省九华山，经安徽省林科院胡一民研究员鉴定为百合科植物多花黄精 (*Polygonatum cyrtonema* Hua.)。经洗净烘干，切片，用植物粉碎机粉碎成约 20 目，密封于磨口瓶于 -10 ℃ 冷冻保存，备用。

单糖标准品 (L-阿拉伯糖、L-鼠李糖、L-葡萄糖、L-半乳糖、D-甘露糖、D-木糖) 购买于美国 Sigma 公司；葡聚糖标样 (分子量分别为 180、2500、4600、7100、21400、41100、133800 和 2000000)；其它试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

BP-221S 电子天平 (d = 0.1 mg)，德国 Sartorius

公司；EYELAN-1000 旋转蒸发仪，日本 EYELA 公司；DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；恒温水浴锅，北京市长风仪器仪表公司；PURELAB Plus 型超纯水系统，美国 PALL-GELMAN 公司；IKA ETS-D5 加热型磁力搅拌器，德国 IKA 公司；LABCONCO Free Zone 冷冻干燥仪，美国 LABCONCO 公司；Nexus 傅立叶变换红外光谱仪，美国 Nicolet 公司；Q500 热重分析仪，美国 TA 公司；ICS3000 离子色谱仪，美国 Dionex 公司；Bruker AV300 核磁共振波谱仪，德国 Bruker 公司。

1.3 方法

1.3.1 分级提取

取多花黄精粉，用石油醚于 80 ℃ 回流脱脂 24 h，回收石油醚，药渣挥干溶剂；取去脂黄精粉 30 g，第一步：加入 600 mL 的蒸馏水 80 ℃ 提取 4 h，过滤得滤液，浓缩至原体积的 1/6，然后用 4 倍体积的乙醇醇沉，静置 24 h 后离心得沉淀，冷冻干燥得多花黄精多糖样品 PCP1；第二步：取第一步中的滤渣，加入 0.1% NaOH 溶液 80 ℃ 提取 4 h (料液比 1:20, g:v)，过滤得滤液，浓缩至原体积的 1/6，用 2 M 的 HCl 调节至中性，然后用 4 倍无水乙醇醇沉，静置 24 h 后离心得沉淀，冷冻干燥得 PCP2；第三、四、五步同二步，分别采用上一步的滤渣，用 0.5%、1.0%、2.0% 的 NaOH 溶液提取 (料液比 1:20)，得多花黄精多糖样品 PCP3、PCP4、PCP5。

1.3.2 单糖组分分析

黄精多糖的单糖含量采用一步酸水解法分析其相应的水解产物含量来确定^[9]。称取黄精多糖样品 5 mg，加入 0.125 mL 72% 的硫酸，在室温条件下不断振动，然后加入 1.35 mL 蒸馏水，稀释为 1.475 mL，然后放入 121 ℃ 烘箱中，加热 2.5 h，半小时晃动一次。冷却后，用 0.22 μm 亲水性滤膜过滤，除去不溶物。将滤液稀释 50 倍后，进高效离子色谱 (HPIC) 测定单糖组成。高效离子色谱仪配备脉冲安培检测器 (PAD) 及糖分析专用离子交换分析柱 (CarboPacTM PA1, i. d. 4 mm × 250 mm, 5 μm)。具体分析条件如下：淋洗液浓度为 18 mM NaOH，并柱后加碱 0.3 M NaOH，流速设为 0.5 mL/min，时间为 45 min；然后用 0.2 M NaOH 洗色谱柱 10 min，最后用 18 mM NaOH 平衡 10 min。酸性单糖采用 0.4 M NaOH 的流动相，流速设为 1.0 mL/min 分析 10 min。采用保留时间定性，外标法计算糖含量。

1.3.3 多糖分子量测定

黄精多糖的分子量测定采用凝胶色谱法(GPC)法^[10]。具体分析条件如下: Aquagel-OH(美国 Agilent, i. d. 7.5 mm × 300 mm, 8 μm)色谱柱, 示差检测器(RID), 淋洗液为含有 0.02 M NaCl 的 5 mM 磷酸钠缓冲液, pH 值为 7.5, 流速为 0.1 mL/min, 样品浓度为 0.1%。以已知分子量的多糖标准品的保留时间做标准曲线来计算多糖样品的分子量水平。

1.3.4 红外光谱分析

将黄精多糖样品以 1:100 比例同溴化钾混合后, 在玛瑙研钵中磨至约 200 目粉末, 在红外压片机上制成透明薄片, 采用红外光谱仪配备 DTGS(氘化硫三肽)热电检测器分析。扫描波长范围为 4000 ~ 400 cm⁻¹, 共扫描 64 次, 分辨率为 2 cm⁻¹。以纯溴化钾得到的红外光谱图作为背景。

1.3.5 核磁共振波谱分析

黄精多糖样品用重水(D₂O)溶解后在核磁共振仪上进行¹H NMR 和¹³C NMR 分析, 以四甲基硅烷(TMS)为内标物。核磁条件为氢谱(¹H NMR): 脉冲程序(PULPROG): zg; 驰豫延迟(D1): 2.00000000 sec; 采样通道¹H 高功率 90°脉宽(P1): 4.00 usec。碳谱(¹³C NMR): 脉冲程序(PULPROG): zgdc; 驰豫延迟(D1): 2.00000000 sec; 采样通道¹H 高功率 90°脉宽(P1): 3.00 usec。

1.3.6 热重分析

黄精多糖样品的热重(TGA)分析采用同步热分析仪测定。将 15 mg 样品置于铝坩埚中, 在氮气的环境下, 以 10 °C/min 的加热速度从室温加热到 600 °C, 连续记录样品的质量和放热数据而获得样

品的热稳定性数据。

2 结果与讨论

2.1 得率与单糖组成分析

通过热水和进一步 NaOH 溶液提取得到的五个多糖样品分别命名为 PCP1、PCP2、PCP3、PCP4、PCP5。PCP1 为白色粉末, 碱提的样品 PCP2-5 为黄褐色粉末。得率和糖分析的结果如表 1, 水提多糖的得率可以达到 40.3%, 进一步加入碱液提取滤渣里面的多糖, 当 NaOH 溶液的浓度由 0.1% 升至 0.5% 时, 样品的得率从 14.2% 升高到 20.1%, 然后随着 NaOH 溶液浓度的升高, 样品得率逐渐下降, 当用 2.0% 的 NaOH 提取时, PSP5 的得率最小, 为 6.4%。从表 1 可以看出, 所有样品都含有一定量的阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖和半乳糖醛酸, 以及少量的木糖和葡萄糖醛酸, 除了甘露糖之外, 其他单糖和糖醛酸, 在多花黄精的同属植物黄精(*P. sibiricum*)中均有发现^[11]。在单糖组成分析中, 水提和碱提的多糖样品呈现出了显著的差异, 通过进一步的碱提, 阿拉伯糖的相对含量由水提的 2.1% 增加到 20% 左右, 葡萄糖醛酸的相对含量也由 0.5% 提高到了 7% 左右, 半乳糖的相对含量也得到了明显提高, 可以达到总量的 60% 左右; 而葡萄糖、甘露糖、半乳糖醛酸的相对含量降低了, 在 PCP4 中, 他们的相对含量降到了 2.7%、6.7%、0.1%。碱提的样品中, 随着碱液浓度的增加, 葡萄糖和半乳糖醛酸的相对含量逐渐降低, 而甘露糖和葡萄糖醛酸的相对含量却在逐渐增加。

表 1 多花黄精多糖得率(质量百分比)及糖组成(相对百分比)测定结果

Table 1 Yield (weight %), sugar composition (relative weight % , w/w) of the five polysaccharides isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneura*

多糖样品 Samples	得率 Yield (%)	糖组成 Sugar composition (relative weight %)						
		阿拉伯糖 Arabinose	半乳糖 Galactose	葡萄糖 Glucose	甘露糖 Mannose	木糖 Xylose	葡萄糖醛酸 Glucuronic acid	半乳糖醛酸 Galacturonic acid
PCP1	40.3	2.1	24.0	20.7	33.5	0	0.5	19.3
PCP2	14.2	18.5	59.8	9.0	2.3	0.4	5.3	4.7
PCP3	20.1	22.2	58.7	3.9	4.9	0.5	8.5	1.5
PCP4	13.5	21.0	61.3	2.7	6.7	0.4	7.9	0.1
PCP5	6.4	-	-	-	-	-	-	-

注:“-”表示未检测。

Note: “-” indicated not testing.

2.2 分子量及其分布

多糖样品的分子量是由凝胶色谱仪在水相中测定的,所得到的重均分子量、数均分子量以及分散度系数值列于表 2 中。为了更直观的描述样品 PCP1~5 之间变化,分子量分布图也示于图 1。从表 2 的数据可以看出,水提样品 PCP1 的分子量明显小于其他样品,并且与 PCP1 的分子量分布方式不同的是,进一步碱提得到的样品具有更广泛的分布范围,分散系数较大。

表 2 多花黄精多糖重均分子量、数均分子量和分散系数

Table 2 Weight average (w), number average (n) molecular weight and polydispersity (w/n) of the five polysaccharides isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneema* Hua

多糖样品 Samples	分子量分布 Molecular weight		
	重均分子量 Mw	数均分子量 Mn	分散系数 Mw/Mn
PCP1	2090	406	5.14
PCP2	38600	210	183
PCP3	42600	276	154
PCP4	34300	462	74.2
PCP5	24100	474	50.8

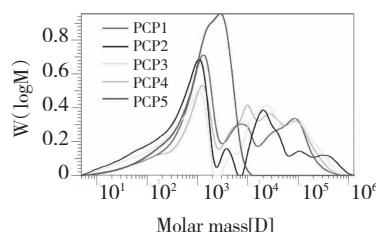


图 1 多花黄精多糖的分子量分布图

Fig. 1 Molecular weight distribution curves of the five polysaccharides isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneema* Hua

2.3 红外光谱分析

红外光谱分析结果如图 2 所示,用于提供更多的多糖结构信息,在 3415 cm^{-1} 处的强烈吸收峰是由于在氢键中 OH 的伸缩振动引起的,它表明了多糖链中强有力的分子内和分子间的相互作用。在 2930 cm^{-1} 处的峰,是由于脂肪族 CH_2 中非对称和对称的 C-H 键伸缩频率引起的,并且它们是多糖的典型吸收峰^[12]。以羧基为特征的糖醛酸可能会引起三个吸收峰^[13]: 1750 cm^{-1} 处的吸收峰是由于质子化的 C=O 键的伸缩振动引起的, 1620 cm^{-1} 和 1420 cm^{-1} 处的峰是质子化的羧酸 COO^- 基团的吸收峰,因此,PCP1~5 都是含有糖醛酸的酸性多糖,同时在 1620 cm^{-1} 附近的吸收峰,从 PCP1 到 PCP5,它的吸收是逐渐加强的,在水提的样品中主要含半乳糖醛酸,而进一步碱提的样品中含有相对较多的葡萄糖醛酸,这个结果与上述单糖组成分析的结果相符。 1045 cm^{-1} 附近的强吸收峰证明,单糖是以吡喃糖苷的形式存在的。以上均为多糖的典型结构,说明多花黄精多糖水提的和进一步碱提的样品都是吡喃环酸性多糖。

cm^{-1} 处的峰是质子化的羧酸 COO^- 基团的吸收峰,因此,PCP1~5 都是含有糖醛酸的酸性多糖,同时在 1620 cm^{-1} 附近的吸收峰,从 PCP1 到 PCP5,它的吸收是逐渐加强的,在水提的样品中主要含半乳糖醛酸,而进一步碱提的样品中含有相对较多的葡萄糖醛酸,这个结果与上述单糖组成分析的结果相符。 1045 cm^{-1} 附近的强吸收峰证明,单糖是以吡喃糖苷的形式存在的。以上均为多糖的典型结构,说明多花黄精多糖水提的和进一步碱提的样品都是吡喃环酸性多糖。

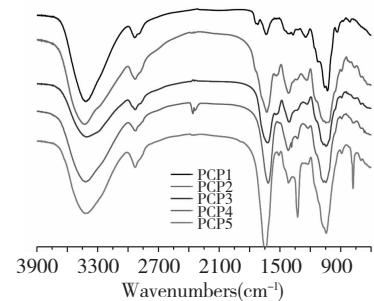


图 2 多花黄精多糖的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of the five polysaccharides isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneema*

2.4 核磁波谱分析

由于存在种类较多的连接单元,以致碳谱中的峰重叠现象比较明显,无法精确地归属每种连接单元中 C1~C6 的化学位移。

PCP1 的¹³C NMR 图谱(图 3)中 δ (ppm) 104.042、 δ 103.873、 δ 103.740、 δ 103.279、 δ 103.177、 δ 92.228 六个异头碳 C1 的信号中,在 δ 103 以上的有五个较强的吸收峰,在 δ 103 以下的只有一个弱吸收峰,说明 PCP1 中的异头碳构型五种为 β 型,一种为 α 型^[14],说明该糖含有六种糖残基。 δ 81.169、 δ 80.287、 δ 76.882、 δ 74.495、 δ 72.517、 δ 62.348、 δ 60.599 处的信号为糖上的其他碳信号。 δ 27.614 和 δ 23.940 处为 CH_3CON 中 CH_3 的共振信号。约 δ 18 处未出现碳信号,说明 PCP1 中没有鼠李糖的存在,以上分析结果与单糖组分分析结果一致。 δ 20.355 和 δ 16.881 为 $-\text{CH}_3$ 的共振讯号。PCP1 的¹H NMR 图谱(图 4)中 C1 上的质子 H1 的强吸收峰在 δ 4.582,还有一个非常弱的信号大于 δ 5.0,说明 PCP1 的异头碳构型主要是 β 型,有少量 α 型,这与¹³C NMR 谱的结果吻合。其他氢的化学位移重叠在 δ 3.3~3.9 区域内,更精确的结构尚待进一步研究。

PCP3 和 PCP5 的¹³C NMR 图谱(图 3)和¹H NMR 图谱(图 4)比较相近。PCP3 的¹³C NMR 图谱中 δ 107. 661、 δ 107. 625、 δ 104. 530、 δ 104. 570 四个异头碳 C1 的强吸收峰, 和 PCP5 的¹³C NMR 图谱中 δ 107. 574、 δ 104. 460 两个异头碳 C1 的强吸收峰都在 δ 103 以上, 说明 PCP3 和 PCP5 的异头碳构型为 α 型, PCP3 含有四种糖残基, 而 PCP5 含有两种糖残基。糖上的其他碳信号重叠在 860-84 区域内。PCP3 和 PCP5 的¹H NMR 图谱中 C1 上的质子 H1 的 δ 大于 5.0, 再次验证了 PCP3 和 PCP5 的构型为 α 型, 其他氢的化学位移重叠在 δ 3. 3-3. 9 区域内。

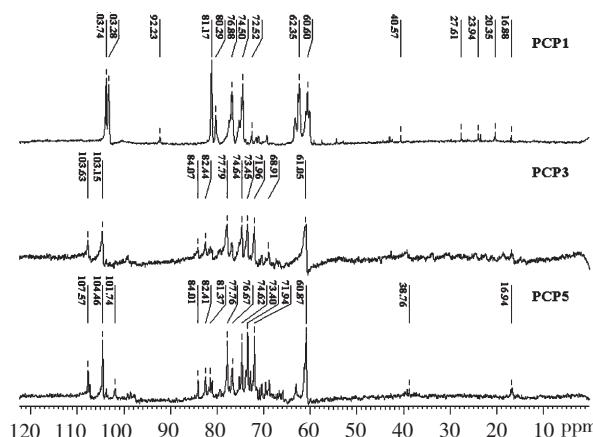


图 3 多花黄精多糖 PCP1、PCP3 和 PCP5 的¹³C 核磁共振波谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of the polysaccharides PCP1, PCP3 and PCP5 isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneurum*

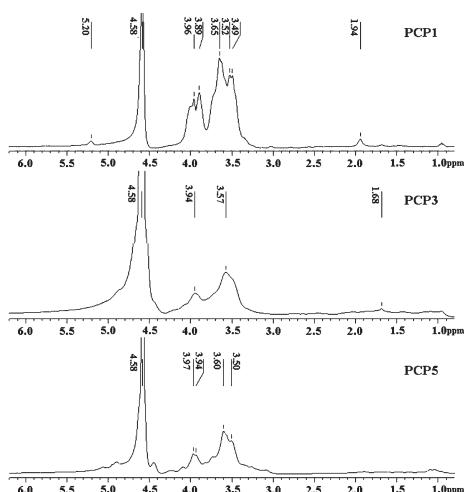


图 4 多花黄精多糖 PCP1、PCP3 和 PCP5 的¹H 核磁共振波谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectra of the polysaccharide PCP1, PCP3 and PCP5 isolated from the rhizomes of *P. cyrtoneura*

2.5 执稳定性分析

多糖的实用性能不仅与他们的化学特性有关，在很大程度上还依赖于他们的热学性能，热分析试验可以测定多种热学参数，帮助我们认识和预测多糖的热稳定性能^[15]。多糖样品 PCP1 ~ PCP5 的热重分析 TGA 曲线如图 5，它记录了多糖在加热的过程中质量的损失情况。多糖样品 PCP1 ~ PCP5 的 TGA 曲线都表明降解发生了四个阶段：从室温到 115 °C 为降解的第一阶段，大约有 10% 的质量损失，主要是由于水分的流失；第二阶段是大分子聚合物的降解，PCP1 ~ PCP5 的初始降解温度分别为 230、205、205 和 192 °C，在此期间 PCP1 ~ PCP5 的质量损失大约为 20%、30%、32%、30% 和 35%；第三阶段大约从 300 °C 到 500 °C，当温度达到 530 °C 时，PCP1 ~ PCP5 的质量损失分别为 55%、62%、63%、70% 和 75%；慢慢地随着温度的升高，多糖样品就成为碳化结构。

第二和第三阶段的数据表明多花黄精多糖的降解主要发生在第二阶段和第三阶段, PSP5 样品从 192 ℃就开始降解, 到 243 ℃时质量损失达到 40%, 相反 PCP1 样品初始降解温度在 230 ℃, 到第二阶段降解完成, 质量损失了 30%, PCP2、3、4 的热分析曲线相似, 介于 PCP1 和 PCP5 之间, 与进一步碱提的样品相比, 水提样品的初始降解温度高, 主链的断裂温度高, 并且质量损失率小, 所以水提多糖的热稳定性明显高于进一步碱提的多糖, 并且 NaOH 溶剂的浓度越高, 提取得到的黄精多糖样品热稳定性越差。结合分子量分布曲线图(图 1)可以看出, 进一步碱提的样品分散度非常高, 分子链长短分布不均匀不集中, 影响了聚合物的稳定性, 这一结果与热分析数据相一致。

3 结论

本文采用分级提取的方法,用热水和进一步碱

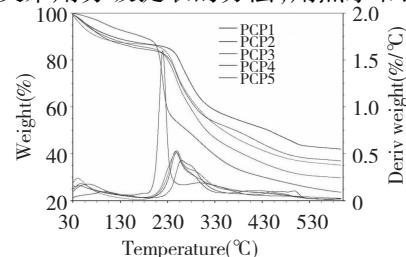


图 5 多花黄精多糖的热重分析曲线

Fig. 5 TGA curves of the five polysaccharides isolated from the rhizomes of *P. cyrtonema*.

液提取多花黄精,得到五种多糖样品(PCP1、PCP2、PCP3、PCP4 和 PCP5)。单糖组成分析结果表明,水提和进一步碱提得到的样品在单糖相对含量上呈现出了显著的差异,水提的样品中,半乳糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖醛酸的相对含量较高;而进一步碱提的样品中,阿拉伯糖和半乳糖的相对含量得到了很大的提高,可以达到总量的 80%,而葡萄糖、甘露糖和半乳糖醛酸的相对含量降低了。红外光谱结果显示多花黄精多糖是含有吡喃环的酸性多糖。

通过水提和进一步碱提得到的五个样品都含有一定量的糖醛酸,糖醛酸的存在可能是许多酸性多糖具有特征生理活性的重要原因之一^[16],这为多花黄精多糖进一步进行构效关系的研究提供了理论依据。

分子量和热稳定性分析表明,与水提的样品相比,进一步碱提得到的样品分散度高,分子链长短分布不均匀,热稳定性较差,并且提取时碱液浓度越高,热稳定性越差。核磁共振分析提供了更多的结构信息,¹³C NMR 进一步表明 PCP1 的异头碳构型主要是 β 型,有少量 α 型,含有六种糖残基,而进一步碱提得到的 PCP3 和 PCP5 的异头碳构型为 α 型,PCP3 含有四种糖残基,PCP5 含有两种糖残基。

参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission (国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China (中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2004. Vol I,215.
- 2 Huang ZG(黄赵刚),Liu ZR(刘志荣),Xia Q(夏泉),et al. Comparison of polysaccharide in *Polygonatum sibiricum* from different places. *Lishizhen Med Mater Med Res*(时珍国医国药),2003,14:526-527.
- 3 Jiang H(江华). The study of anti-tumor activity of *Rhizoma polygonati*. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med*(南京中医药大学学报),2010,26:479-481.
- 4 Gao Y(高英). Research on hypoglycemic effect of traditional Chinese medicine and extract of active ingredients of *Polygonatum sibiricum* with lowing glucose. Chongqing: Southwest University(西南大学),MSc. 2010.
- 5 Yan WL(晏为力),Pu Q(蒲蔷),Meng YW(蒙义文). Preparation of sulfates of two *Polygonatum* polysaccharides & their antiviral activities. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2000,12(5);60-65.
- 6 Hu JY(胡娇阳),Tang F(汤锋),Cao HQ(操海群),et al. Antifungal activities of *Polygonatum cyrtonema* extracts against post-harvest pathogens of fruits. *Plant Pro*(植物保护),2012,38(6):31-34.
- 7 Zhang XH(张晓红),Gereltu BJH(博·格日勒图),Zhao RGT(昭日格图),et al. Determination of relative molecular mass and composition for *Polygonatum sibiricum* polysaccharide by high performance liquid chromatography. *Chin J Chromatogr*(色谱),2005,23,394-396.
- 8 Wu QR(吴群绒),Hu S(胡盛),Yang GZ(杨光忠),et al. Separation, purification and structural studies of polysaccharides from *Polygonatum kingianum*. *Chem Ind Forest Prod*(林产化学与工业),2005,25(2):80-82.
- 9 Wang K, Yang HY, Xu F, et al. Structural comparison and enhanced enzymatic hydrolysis of the cellulosic preparation from *Populus tomentosa* Carr. by different cellulose-soluble solvent systems. *Bioresour Technol*,2011,102:4524-4529.
- 10 Xu XX(徐晓霞),Li Y(李炎),Liu H(刘华),et al. Determination of molecular weight (Mw) and weight distribution (Mw distribution) in *Polygonatum cyrtonema* Hua. polysaccharides by HPLC. *Sichuan J Physiol Sci*(四川生理科学杂志),2008,30:102-103.
- 11 Liu L,Dong Q,Dong XT,et al. Structural Investigation of Two Neutral Polysaccharides Isolated from Rhizome of *Polygonatum Sibiricum*. *Carbohydr Polym*,2007,70:304-309.
- 12 Leal D, Betty M, Miriam R, et al. FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydr Res*,2008,343:308-316.
- 13 Zhao MM,Yang N,Yang B,et al. Structural characterization of water-soluble polysaccharides from *Opuntia monacantha* cladodes in relation to their anti-glycated activities. *Food Chem*,2007,105:1480-1486.
- 14 Bubb WA. 2003. NMR spectroscopy in the study of carbohydrates: Characterizing the structural complexity. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*,2003,19:1-19.
- 15 Akbar J,Iqbal MS,Massey S,et al. Kinetics and mechanism of thermal analysis degradation of pentose- and hexose-based carbohydrate polymers. *Carbohydr Polym*,2012, 90: 1386-1393.
- 16 Lin Q(林启),et al. The Chemical Composition of Chinese Herbal Medicine(中草药成分化学). Beijing: Science Publishing House,1977. 113-140.