

高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法测定多花黄精多糖的单糖组成

何连军¹, 干雅平¹, 吕伟德¹, 饶君凤¹, 杨菊妹², 余家胜³

1. 杭州职业技术学院, 浙江 杭州 310018

2. 磐安县人民医院, 浙江 金华 322300

3. 杭州娃哈哈集团有限公司研究院, 浙江 杭州 310018

摘要: 目的 建立高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法(HPAEC-PAD)测定多花黄精多糖的单糖组成。方法 多花黄精多糖经提取后,用硫酸水解,用 CarboPac PA1 色谱柱(250 mm×4 mm, 10.0 μm)进行分离,采用梯度洗脱,HPAEC-PAD 测定多花黄精多糖中单糖的组成。结果 测得各单糖在 1~100 mg/L 线性关系良好($r>0.999$),最低检出限为 0.015~0.025 mg/L, RSD 为 1.35%~2.80%,加样回收率为 88.36%~111.3%。结果表明不同产地的多花黄精多糖均由鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖和果糖组成。结论 本实验所建立的方法分离效果好,灵敏度高,可用于多花黄精多糖的单糖组成和测定的分析研究。

关键词: 多花黄精; 多糖; 鼠李糖; 阿拉伯糖; 半乳糖; 葡萄糖; 甘露糖; 果糖; 阴离子交换色谱; 脉冲安培检测

中图分类号: R286.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)08-1671-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.08.029

Monosaccharide composition analysis on polysaccharides in *Polygonatum cyrtoneura* by high performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection

HE Lian-jun¹, GAN Ya-ping¹, LV Wei-de¹, RAO Jun-feng¹, YANG Ju-mei², YU Jia-sheng³

1. Hangzhou Vocational and Technical College, Hangzhou 310018, China

2. People's Hospital of Pan'an Country, Jinhua 322300, China

3. Research Institute of Hangzhou Wahaha Group Co. Ltd., Hangzhou 310018, China

Abstract: **Objective** To develop a method for determination of monosaccharide composition of *Polygonatum cyrtoneura* polysaccharides (PCR) by high performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD). **Methods** The water-soluble crude polysaccharides were extracted from the *P. cyrtoneura* Hua, then the polysaccharides were hydrolyzed with sulfuric acid, then separated by CarboPac PA1 column (250 mm × 4 mm, 10.0 μm) and with gradient elution, determination of monosaccharide composition in PCR by HPAEC-PAD. **Results** The results showed that within the range of 1—100 mg/L it has good linearity ($r > 0.999$), The detection limitation was 0.015—0.025 mg/L, 1.35%—2.80% RSD, the recovery rates were 88.36%—111.3%. The results showed that the polysaccharides in *P. cyrtoneura* Hua from different regions were composed of rhamnose, arabinose, galactose, glucose, mannose, and fructose. **Conclusion** The proposed method has good separation effect and high sensitivity, which can be used for the study on monosaccharide composition and content determination of PCR.

Key words: *Polygonatum cyrtoneura* Hua; polysaccharides; rhamnose; arabinose; galactose; glucose; mannose; fructose; anion-exchange chromatography; pulsed amperometric detection

黄精为百合科多年生草本植物,按形状不同,主要分为滇黄精 *Polygonatum kingianum* Coll. et Hemsl.、黄精 *Polygonatum sibiricum* Red. 和多花黄

精 *Polygonatum cyrtoneura* Hua 等,习称“大黄精”“鸡头黄精”“姜形黄精”,其中以多花黄精的质量最佳、药效最好^[1]。多花黄精又名姜形黄精,属于

收稿日期: 2017-02-11

基金项目: 浙江省科技厅分析测试科技计划项目(2015C37020)

作者简介: 何连军(1971—),男,硕士,高级实验师/高级工程师,研究方向为色谱、光谱分析技术研究。

Tel: (0571)56700178 E-mail: 446490485@qq.com

黄精中的优质品种, 中药取其干燥根茎入药, 具有补气养阴、健脾、润肺、益肾等功效。黄精多糖是黄精重要的化学组成部分, 量可以达到 17.79%, 是黄精的主要生物活性成分。现代药理学研究证明, 黄精多糖具有抗衰老、抗肿瘤、降血糖、调血脂、防动脉粥样硬化、抗病毒、抗菌、提高机体免疫力等多种药理作用^[2-5]。由于黄精多糖具有多种生物活性, 使得黄精成为天然的药物和保健食品。

目前, 植物多糖测定方法尚无统一标准, 常用的方法有滴定法^[6]、紫外比色法 (UV-Vis)^[7-8]、高效液相色谱法 (HPLC)^[9-10]、气相色谱法 (GC)^[11-12]和高效毛细管电泳 (HPCE)^[13-15]等。离子色谱 (IC) 是高效液相色谱的一种, 可以进行离子型物质的分析测定, 可同时测定多组分等突出优点^[16-18]。近年来, 高效阴离子交换色谱-脉冲安培检测法 (HPAEC-PAD) 得到了迅速发展, 鉴于糖类化合物分子具有电化学活性及在强碱溶液中呈离子化状态, 所以人们将 HPAEC-PAD 用于分析糖类化合物^[19-21], 但该法用于黄精多糖的测定还未见报道。

本实验采用超声辅助水浴提取多花黄精粗多糖, 然后用乙醇沉淀, 再用硫酸将多花黄精多糖水解为单糖, 采用 HPAEC-PAD 测定多糖水解液单糖的组成和摩尔比, 该方法不需将糖衍生化, 操作简便, 分离效果好, 灵敏度高, 可用于多花黄精多糖的单糖组成和定量测定的分析研究。

1 仪器、试剂与材料

DIONEX-ICS-5000 型离子色谱仪, 配 ED 电化学检测器 (配有三电极检测体系: 金盘工作电极、pH-Ag/AgCl 复合参比电极、钛对电极), 美国 Thermo-Fisher Scientific 公司; 色谱柱 CarboPac PA1 (250 mm×4 mm, 10.0 μm), 保护柱 CarboPac PA1 (50 mm×4 mm, 10.0 μm), 美国 Thermo-Fisher Scientific 公司; DFY-500 摇摆式高速中药粉碎机, 温岭市林大机械有限公司; AR223CN 电子天平, 奥豪斯仪器 (上海) 有限公司; HP550-S 数显电加热板, 大龙兴创实验仪器 (北京) 有限公司; SHB-III 循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司; TGL-16M 台式高速冷冻离心机, 上海卢湘仪离心仪器有限公司; DZF-6050MBE 真空干燥箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; DHG 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; RE-52AA 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; KQ3200E 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司;

YGC-6A 固相萃取仪, 郑州宝晶电子科技有限公司; 明澈-D 24UV 纯水/超纯水一体化系统, 美国 Millipore 公司; 0.22 μm MCE 针式过滤器滤头。

无水乙醇、浓硫酸、氢氧化钠等试剂均为优级纯; 鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖和果糖等单糖标准品 (质量分数≥99.0%), 购自上海源叶生物科技有限公司; 实验室用水为电阻率≥18.2 MΩ/cm 超纯水。

样品分别购自河南伏牛山、安徽九华山、四川乐山、浙江磐安、浙江富阳、江西武功山, 经笔者鉴定为多花黄精 *Polygonatum cyrtonema* Hua 新鲜根茎。

2 方法与结果

2.1 色谱条件和电化学测定条件

2.1.1 色谱条件 CarboPac PA1 色谱柱 (250 mm×4 mm, 10 μm); CarboPac PA1 保护柱 (50 mm×4 mm, 10 μm); 柱温 30 ℃; 进样体积 10 μL; 淋洗液: 纯净水 (A), 250 mmol/L NaOH (B), 0.5 mol/L NaAc+0.1 mol/L NaOH (C), 梯度洗脱程序见表 1, 体积流量为 1.0 mL/min。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient condition

t/min	A/%	B/%	C/%
0	94	6	0
12.0	94	6	0
16.0	70	30	0
22.0	50	50	0
30.0	20	50	30
30.1	14	6	80
32.0	14	6	80
33.0	20	80	0
36.0	20	80	0
36.1	94	6	0
40.0	94	6	0

2.1.2 电化学测定条件 脉冲安培检测; 检测池温度为 30 ℃; 金盘工作电极, pH-Ag/AgCl 复合参比电极, 钛对电极, 标准四电位糖分析模式, 检测电位波形见表 2。

2.2 多花黄精多糖的提取和纯化

取新鲜多花黄精根茎样品洗净, 晾干, 切成薄片, 放在恒温鼓风干燥箱中 60 ℃烘干, 粉碎后过 60 目筛, 低温保存。称取多花黄精粉末样品 20.0 g, 加 95%乙醇 200 mL 回流 2 h 脱脂, 滤过, 干燥得多花黄精药渣。药渣以 20 倍量的超纯水 100 ℃水浴下超声提取 1 h, 滤过, 滤渣重提 1 次, 合并滤液。

表 2 检测电位波形

Table 2 Detection of potential waveforms

时间/s	电位/V	积分点
0.00	0.10	开始
0.20	0.10	
0.40	0.10	
0.41	-2.00	结束
0.42	-2.00	
0.43	0.60	
0.44	-0.10	
0.50	-0.10	

减压浓缩滤液至 50 mL, 离心, 取上清液在搅拌下慢慢加入 200 mL 无水乙醇, 静置过夜, 离心, 用无水乙醇清洗沉淀 2 次, 真空干燥得多花黄精粗多糖。

2.3 多花黄精多糖水解液的制备

称取多花黄精粗多糖 25 mg, 加 2 mol/L 硫酸 10 mL, 沸水浴水解 3 h, 用 2 mol/L 氢氧化钠溶液中和至 pH 约为 7, 定容至 50 mL, 过 Cleanert PEP-2 固相萃取柱, 再过 0.22 μm 微孔滤膜, 取续滤液, 供离子色谱分析用。

2.4 单糖混合标准溶液的配制

分别称取鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖、果糖标准品各 50 mg 于 6 个 50 mL 量瓶中, 用超纯水溶解并定容至刻度, 配制质量浓度均为 1 000 μg/mL 的单糖标准储备溶液。分别精密吸取 6 种单糖标准储备溶液 5 mL 于 50 mL 量瓶中, 用超纯水稀释并定容到刻度, 配制质量浓度为 100 μg/mL 的单糖混合标准储备溶液。

2.5 标准曲线的制备

精密吸取上述单糖混合标准储备溶液 0.1、0.5、1、2、5、10 mL 于 10 mL 量瓶中, 加超纯水稀释并定容至刻度, 配制系列不同质量浓度的单糖混合标准溶液, 分别按“2.1”项下的色谱条件和电化学测定条件进样分析, 记录色谱图, 6 种单糖混合标准溶液的色谱图见图 1。由图 1 可见, 鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖、果糖 6 种单糖分离度良好。

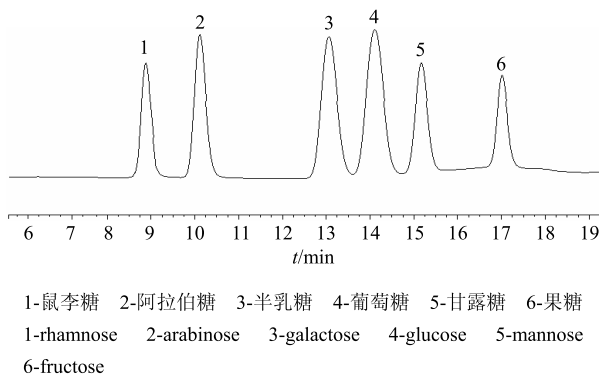


图 1 6 种单糖混合标准溶液的 IC 图

Fig. 1 Ion chromatogram of standard mixed solution of six monosaccharides

以各单糖标准溶液质量浓度为横坐标 (X), 色谱峰面积为纵坐标 (Y) 进行线性回归分析, 计算各单糖的回归方程和相关系数。将最低质量浓度的混合标准溶液逐步稀释, 分别按“2.1”项下的色谱条件和电化学测定条件进样分析, 记录色谱图。以 $S/N=3$ 确定检测限, 以 $S/N=10$ 确定定量限, 得到 6 种单糖的检出限及定量限, 结果见表 3。

表 3 6 种单糖的线性关系、线性范围、检测限及定量限

Table 3 Calibration curves, linearity range, LODs, and LOQs of six monosaccharides

单糖	线性方程	相关系数	线性范围/(mg·L ⁻¹)	检测限/(mg·L ⁻¹)	定量限/(mg·L ⁻¹)
鼠李糖	$Y=0.423\ 6\ X-0.019\ 6$	0.999 6	1~100	0.025	0.083
阿拉伯糖	$Y=0.575\ 3\ X+0.223\ 5$	0.999 6	1~100	0.017	0.058
半乳糖	$Y=0.775\ 1\ X-0.081\ 5$	0.999 8	1~100	0.016	0.054
葡萄糖	$Y=0.880\ 8\ X+0.190\ 8$	0.999 4	1~100	0.015	0.051
甘露糖	$Y=0.602\ 4\ X+0.162\ 1$	0.999 2	1~100	0.019	0.065
果糖	$Y=0.413\ 0\ X+0.123\ 9$	0.999 7	1~100	0.019	0.063

2.6 精密度试验

分别取上述中间质量浓度的同一单糖混合标准溶液, 按“2.1”项下的色谱条件和电化学测定条件连续进样 6 次, 记录色谱图, 以峰面积计算各单糖日内精密度, 6 个单糖成分的日内精密度 RSD 为

1.35%~2.80%。同时, 在 3 d 内连续重复进样 3 次, 记录色谱图, 以单日测得的各单糖峰面积的平均值计算日间精密度, 6 个单糖成分的日内精密度 RSD 为 1.52%~2.65%。日内和日间精密度的实验结果表明, 仪器精密度良好。

2.7 重复性试验

取浙江磐安的多花黄精粗多糖样品共 6 份, 按“2.3”项下方法进行水解处理, 按“2.1”项下色谱条件和电化学测定条件分别进样分析, 记录色谱图, 分别计算鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖、果糖的质量分数, RSD 为 1.65%~2.43%。结果表明, 方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

取上述已测定的多花黄精粗多糖样品 6 份, 减半精密称定, 按 80%、100%和 120%水平质量添加各单糖标准溶液进行加样回收率试验, 按“2.3”项下进行水解处理, 按“2.1”项下色谱条件和电化学测定条件分别进样, 记录色谱峰面积, 分别计算鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖、果糖的回收率, 各单糖的加样回收率在 88.36%~111.3%, RSD 为 2.34%~2.93%。表明本方法有良好的准确度。

2.9 样品的测定

取不同产地的多花黄精粉末, 按“2.2”及“2.3”项下方法提取、纯化、水解后, 按“2.1”项下色谱条件和电化学测定条件进样分析, 其中浙江磐安产地的多花黄精的色谱图见图 2, 与标样的保

留时间相比较, 可以得到多花黄精多糖由鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、果糖组成。按上述方法每批样品平行测定 3 次, 取平均值, 得到不同产地多花黄精多糖的单糖组成及物质的量比见表 4。结果表明, 不同产地的多花黄精多糖均由鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、果糖 6 种单糖组成, 但其量及物质的量比存在显著的差异, 其中河南伏牛山和安徽九华山产地的多花黄精根茎细小, 单糖量高, 说明其多糖量也高, 单糖组成的差异可能导致其生物活性具有一定的差异性。

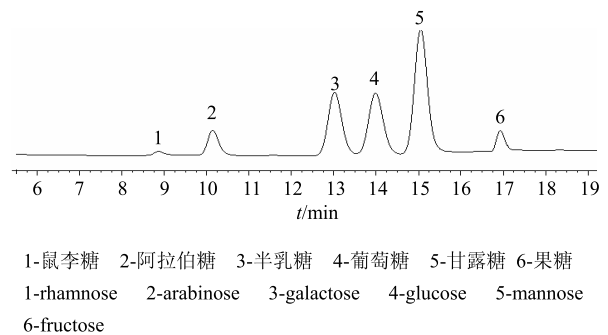


图 2 多花黄精多糖水解液的 IC 图

Fig. 2 Ion chromatogram of PCP solution

表 4 不同产地多花黄精多糖的单糖组成

Table 4 Monosaccharide composition of polysaccharides in PCP from different regions

产地	单糖物质的量比					
	鼠李糖	阿拉伯糖	半乳糖	葡萄糖	甘露糖	果糖
河南伏牛山	1.20	11.94	15.50	33.66	178.70	4.52
安徽九华山	0.74	7.26	17.06	24.34	123.68	8.75
四川乐山	1.05	10.62	20.90	17.17	33.04	26.68
浙江磐安	1.24	7.57	14.45	14.16	43.37	4.37
浙江富阳	0.49	4.99	6.96	17.35	36.87	13.76
江西武功山	0.14	3.20	3.56	14.63	18.87	24.00

3 讨论

3.1 多花黄精多糖中单糖组成的定性分析

据文献报到, 多花黄精多糖可能含有鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖、果糖、木糖、岩藻糖^[22-24]等单糖。分别配制多花黄精多糖中可能含有的 8 种单糖的标准溶液, 按“2.1”项下色谱条件和电化学测定条件进样分析, 记录色谱图。另取按“2.3”项下制备的多花黄精粗多糖水解液, 按“2.1”项下色谱条件和电化学测定条件进样分析, 记录色谱图, 与 8 种单糖标准溶液色谱图作比较,

以保留时间进行定性分析, 可以确定多花黄精多糖水解液中含有鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、果糖 6 种单糖。

3.2 淋洗液梯度洗脱条件的优化

由于糖具有很复杂的空间结构, 对于一些差向异构体的单糖 (如葡萄糖与半乳糖、甘露糖) pKa 相近, 形成共洗脱, 因此较难分离。本实验以纯净水、NaOH 溶液、NaOH 与 NaAc 溶液组成的三元淋洗液对鼠李糖、半乳糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、果糖 6 种单糖混合标准溶液进行梯度洗脱试

验,通过梯度洗脱改变流动相的 pH 值,从而改变糖化化合物的 pKa 值达到有效分离的目的。

在 50~300 mmol/L 内改变淋洗液 NaOH 溶液的浓度和梯度程序,考察对各单糖色谱峰分离度及峰形的影响。结果表明,随着 NaOH 浓度的升高,由于糖分子的质子解离程度的差异减小,各单糖保留值减小,洗脱时间加快,分离度变差。采用梯度洗脱,当 NaOH 浓度高于 250 mmol/L 时,半乳糖与葡萄糖、葡萄糖与甘露糖之间的色谱峰不能完全分离。在保证分离度的情况下,又要消除滞留时间长的单糖的拖尾现象,同时考虑节省分析时间,最终将 250 mmol/L NaOH 溶液作为淋洗液。由于乙酸钠所提供的 Ac^- 与固定相的亲合力大于 OH^- ,用 NaAc 溶液和 NaOH 溶液进行梯度淋洗可以进一步增加固定相的选择分离性,从而有效消除滞留时间较长的杂质对测定的干扰,加快分析时间,本实验以 0.5 mol/L NaAc+0.1 mol/L NaOH 作为杂峰的洗脱液。

分别设定淋洗液的体积流量为 0.8、1.0、1.2、1.5 mL/min,考察体积流量对 6 种单糖分析的影响。结果表明,体积流量低分析时间长,柱效降低,体积流量高各单糖分离度变差,考虑分离度、柱压、柱效及分析时长等因素,选择体积流量为 1.0 mL/min。

在以上的优化条件下,测得 50 mg/L 的单糖标准品混合液的色谱图可见 6 种单糖在优化的淋洗液梯度洗脱程序下,在较短的时间内实现了完全的分离,而且色谱峰峰形尖锐,有效地消除了拖尾现象。

4 结论

本实验采用超声辅助水浴提取多花黄精粗多糖,然后用乙醇沉淀,再经硫酸水解后过 PEP-2 固相萃取柱,最后经 0.22 μm 滤膜滤过后注入离子色谱仪。水解液中的混合单糖经 CarboPac PA1 色谱柱分离后,用 HPAEC-PAD 测定其组成和摩尔比。结果表明,不同产地的多花黄精多糖均由鼠李糖、阿拉伯糖、半乳糖、葡萄糖、甘露糖和果糖组成。本实验所建立的单糖测定方法不需将糖衍生化,操作简便,分离效果好,灵敏度高,可用于多花黄精多糖的单糖组成和定量测定的分析研究。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.

[2] 王 坤,岳永德,汤 锋,等. 多花黄精多糖的分级提

取及结构初步分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(3): 364-369.

[3] 姜程曦,张铁军,陈常青,等. 黄精的研究进展及其质量标志物的预测分析 [J]. 中草药, 2017, 48(1): 1-16.

[4] 王 坤,岳永德,汤 锋,等. 药用植物多花黄精研究进展 [J]. 时珍国医国药, 2014, 27(6): 1467-1469.

[5] 徐景萱,刘 力,杨胜祥,等. 多花黄精地上部分化学成分的研究 [J]. 中草药, 2016, 47(20): 3569-3572.

[6] 雷于国,王嘉铭,胡国元,等. 苯酚硫酸法和高锰酸钾滴定法测定香菇多糖含量的比较 [J]. 食药用菌, 2016, 24(2): 94-97.

[7] 秦俊杰,秦玉华. 热带赤灵芝中多糖含量测定方法研究 [J]. 河南科技, 2014, 8(15): 190-192.

[8] 宋永朋,唐 勋,曾 阳. 紫外法测定细果角茴香中多糖的含量 [J]. 青海农林科技, 2014(2): 50-52.

[9] 刘 宇,张耀文,李 清,等. HPLC-ELSD 法测定酸枣仁汤及提取物中多糖的含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2014, 31(1): 41-45.

[10] 罗立梅,陈朝银,李时琪,等. 高效液相色谱-蒸发光散射法测定皂荚壳多糖的单糖组分及其含量 [J]. 理化检验: 化学分册, 2013, 49(3): 270-273.

[11] 刘玉明,钱甜甜,李珂娴,等. 气相色谱法分析方格星虫多糖的单糖组成 [J]. 药物分析杂志, 2012, 32(8): 1362-1364.

[12] Fimbres-Olivarria D, López-Eliás J A, Carvajal-Millán, *et al.* Navicula sp. sulfated polysaccharide gels induced by Fe (III): rheology and microstructure [J]. *Int J Mol Sci*, 2016, 17(8): 1238-1243.

[13] Zhu Z Y, Xi L L, Subhani Q, *et al.* Simultaneous determination of glucose, D-gluconic, 2-keto-D-gluconic and 5-keto-D-gluconic acids by ion chromatography pulsed amperometric detection with column-switching technique [J]. *Talanta*, 2013, 113(1): 113-117.

[14] Arfelli G, Sartini E. Characterisation of brew pub beer carbohydrates using high performance anion exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection [J]. *Food Chem*, 2014, 142: 152-158.

[15] Rohrer J S, Basumallick L, Hurum D. High-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection for carbohydrate analysis of glycoproteins [J]. *Biochemistry (Moscow)*, 2013, 78(8): 697-709.

[16] Liu W, Liu Y M, Zhu R, *et al.* Structure characterization, chemical and enzymatic degradation, and chain conformation of an acidic polysaccharide from *Lycium barbarum* L. [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 147(9): 114-124.

[17] 于 青,尚 姝,冯有龙,等. 离子色谱法测定灵芝孢

- 子粉中多糖的含量 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(4): 344-347.
- [18] 柴 银, 王 虹, 刘雅萌, 等. 离子色谱测定多糖的单糖组成的方法学研究及其应用 [J]. 药物生物技术, 2016, 23(4): 332-336.
- [19] 饶君凤, 吕伟德, 章卓梁, 等. 离子色谱-脉冲安培法分析西红花多糖的单糖组成 [J]. 浙江大学学报: 理学版, 2015, 42(3): 330-333.
- [20] Lucia M, Stefano N, Aurora M, *et al.* Lactose, galactose and glucose determination in naturally “lactose free” hard cheese: HPAEC-PAD method validation [J]. *Food Chem*, 2017, 220: 18-24.
- [21] Wefers D, Bunzel M. Arabinan and galactan oligosaccharide profiling by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD). [J]. *J Agr Food Chem*, 2016, 64(22): 4656-4664.
- [22] 郑春艳. 九华山多花黄精皂苷和多糖的分离与纯化 [D]. 合肥: 安徽师范大学, 2010.
- [23] 王 聪. 多花黄精多糖提取分离、分子量测定及其粗多糖的初步药效研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2012.
- [24] 王 坤. 多花黄精多糖的分离制备及其结构研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2012.