

兰州百合多糖 BHP-1 的化学结构与形貌分析

惠和平^{1,2,3}, 金辉¹, 杨晓燕¹, 李秀壮¹, 辛爱一¹, 秦波^{1*}
(1. 中国科学院 西北特色植物资源化学重点实验室/甘肃省天然药物重点实验室,
兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 甘肃农业职业技术学院, 兰州 730020)

[摘要] 目的: 以兰州百合鳞茎中分离和纯化得到的多糖 BHP-1 为主要研究对象,综合运用仪器分析和化学反应等手段研究其初步的形貌特征和化学结构。方法: 采用热重分析(TG)及扫描电镜(SEC)技术分别分析多糖 BHP-1 的热稳定性和形貌结构特征;通过气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术,结合部分酸水解、高碘酸钠氧化-Smith 降解以及核磁共振波谱(NMR)分析等方法对多糖 BHP-1 的化学结构进一步的进行解析。结果: BHP-1 是以 1,4 连接的 α -D-吡喃葡萄糖和 1,4 连接的 β -D-吡喃甘露糖为基本骨架的甘露糖聚糖,在葡萄糖和甘露糖的 2 位和/或 3 位形成主要的分支,主链或支链的末端残基主要为 T- α -D-吡喃葡萄糖,同时在其结构片段中含有少量的 O-乙酰基。热重分析显示 BHP-1 在 220 ℃ 开始发生降解,520 ℃ 基本结束,说明 BHP-1 热稳定性良好。形貌分析显示 BHP-1 表面光滑有大量凹陷,凹陷处多为片层结构错落紧密堆积而成,并交织下陷呈不规则的孔洞。结论: 多糖 BHP-1 是一种热稳定性良好,表面光滑有大量的凹陷和孔洞,并含少量 O-乙酰基的甘露糖聚糖,其化学结构为首次报道。

[关键词] 兰州百合; 多糖; 化学结构; 热重与形貌分析; 甘露糖聚糖
[中图分类号] R284.2;R289;R22;R2-031 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2020)08-0170-06
[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20200614
[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20191204.1118.001.html>
[网络出版时间] 2019-12-04 11:30

Chemical Structure and Morphological Features of A Polysaccharide
BHP-1 Purified from Bulbs of *Lilium davidii* var. *unicolor*

HUI He-ping^{1,2,3}, JIN Hui¹, YANG Xiao-yan¹, LI Xiu-zhuang¹, XIN Ai-yi¹, QIN Bo^{1*}
(1. Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, CAS/Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Gansu Agriculture Technology College, Lanzhou 730020, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical structure and morphological features of a polysaccharide BHP-1 isolated and purified from the bulbs of *Lilium davidii* var. *unicolor*. **Method:** Thermogravimetry (TG) and scanning electron microscopy (SEC) was used to determine the thermal characteristics and the surface morphology changes of the polysaccharide BHP-1, respectively. The chemical structure of BHP-1 was analyzed by gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), partial acid hydrolysis, sodium periodate oxidation-Smith degradation and nuclear magnetic resonance (NMR). **Result:** The results showed that the backbone of the polysaccharide BHP-1 mainly contained α - (1 $\rightarrow$ 4) -linked *D*-glucopyranosyl and β - (1 $\rightarrow$ 4) -linked *D*-mannopyranosyl, and the branches were probably linked at the O-2 and/or O-3 of the mannosyl and glucosyl

[收稿日期] 20190728(013)
[基金项目] 国家重点研发计划项目(2017YFD0200804-05);国家自然科学基金项目(31570354,21775154,31772668,31560037)
[第一作者] 惠和平,在读博士,从事天然有机化学和天然产物化学研究,Tel:0931-4968372,E-mail:lzdxhui@163.com
[通信作者] * 秦波,研究员,从事天然产物化学和植物化学生态学研究,Tel:0931-4968372,E-mail:bqin@licp.cas.cn

residues, with *T*- α -*D*-glucopyranosyl as a terminal structure. It was a natural mannoglucose containing a small amount of *O*-acetyl group. BHP-1 began to degrade at 220 °C, and the degradation ended at 520 °C, indicating a good thermal stability, smooth surface and a large number of depressions. The depressions were formed by closely interlaced and sunken sheet layers with irregular holes. **Conclusion:** BHP-1 was a natural mannoglucose with a good thermal stability, smooth surface, a large number of depressions and irregular holes, and contained a small amount of *O*-acetyl group. Its chemical structure was reported for the first time.

[**Key words**] *Lilium davidii* var. *unicolor*; polysaccharide; structural characterization; thermogravimetric and topographic analysis; mannoglucose

兰州百合为百合科百合属川百合的一个变种,是一种多年生鳞茎类草本植物,其鳞茎硕大,药食两用,是全国惟一的甜百合,有很高的营养价值和药用价值,被视为“蔬菜人参”,具有润肺安神、祛痰止咳、清热利尿、美容养颜等功效^[1-2]。现代药理学研究表明,兰州百合含有大量的活性物质,如百合苷、秋水仙碱、硒、多糖等^[2-4],具有明显的抗疲劳、抗癌、增强免疫、提高耐缺氧、调节机理平衡等作用^[4-7]。其中多糖类成分在抗疲劳、抗氧化、调节免疫、降血糖、抗癌等方面^[3-7]表现尤为突出。兰州百合多糖作为发挥其药理活性的重要物质之一备受关注,如赵国华等^[8]通过研究小白鼠移植性实体瘤,发现百合多糖对移植性黑色素和肺癌有显著抑制作用。曾明等^[9]给小鼠灌服兰州百合粗多糖发现其具有明显的抗疲劳作用。李卫民等^[10]研究表明兰州百合多糖具有降血糖作用,可以作为糖尿病的辅助治疗。高义霞^[11]研究发现兰州百合多糖具有提高机体特异性体液免疫和细胞免疫的功能等。兰州百合多糖活性多样,且具有极高的医疗价值,但其活性的发挥又依赖于其结构的化学物理特征。所以,研究这些活性多糖的物理特征以及化学结构对兰州百合的高效利用更为重要。然而,近年来的研究大多关注在兰州百合多糖提取方法的优化和药理活性的筛选上,对其结构的深入研究并不多见。目前,仅有 ZHANG 等^[12]对兰州百合中一种含葡萄糖、半乳糖和甘露糖等单糖组成的多糖进行了结构的研究,尚没有甘露葡聚糖结构的进一步解析和报道,对兰州百合中含 *O*-乙酰基的甘露葡聚糖的报道几乎为空白。

前期笔者从兰州百合的鳞茎中分离纯化得到了一种含 *O*-乙酰基的甘露葡聚糖(BHP-1),并发现其具有明显的体外抗氧化活性和抗菌活性^[13]。本实验以 BHP-1 为研究对象,采用 GC-MS, NMR, 部分酸水解,高碘酸钠氧化-Smith 降解、热重及扫描电镜分析等方法对其化学结构、热稳定性和形貌等物理特

征作了进一步的研究,为兰州百合多糖的构效关系研究和其在食品、医药等行业的高值化利用提供一定的科学依据。

1 材料

CR22GII型离心机(日本日立公司);FreeZone® 8L 型真空冷冻干燥仪(美国 Labconco 公司);UV-1700型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);IFS 66v/s 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);6890N 型气相色谱仪,DB-1 色谱柱(0.32 mm × 30 m, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司);GC450-MS320 型气相色谱仪-质谱联用仪(美国 Varian 公司);JSM-6701F 型场发射扫描电镜(日本电子公司);STA 449C 型热分析仪(德国耐驰公司)。

BHP-1 为本实验室前期所制备^[13];葡萄糖对照品(Glc,批号 101852372,纯度 ≥ 99%)购于美国 Sigma 公司;甘露糖(Man,批号 SRXC-A7M6,纯度 ≥ 99.4%),木糖(Xyl,批号 KT64-A54F,纯度 ≥ 99.9%),半乳糖(Gal,批号 4BP5-DGYC,纯度 100%),鼠李糖(Rha,批号 887N-NE6W,纯度 ≥ 98%),阿拉伯糖(Ara,批号 506-200202,纯度 ≥ 98%),甘油(Gly,批号 TZFE-91VU,纯度 ≥ 99.6%),牛血清白蛋白(批号 UFHZ-R02T,纯度 ≥ 98%)对照品均购于中国食品药品检定研究院;葡萄糖醛酸(批号 B25302,纯度 ≥ 98%),氯化乙酰胆碱(批号 B24126,纯度 ≥ 98%),赤藓糖醇(Ery,批号 B30046,纯度 ≥ 98%)对照品均购于上海源叶生物科技有限公司。

2 方法

2.1 BHP-1 中 *O*-乙酰基的测定 BHP-1 的 *O*-乙酰基测定用比色法,参照文献[14]。将乙酰基与碱性羟胺溶液反应生成复合物,再与三氯化铁-盐酸溶液在酸性条件下作用,缩合生成有色化合物,在紫外-可见分光光度计上测定。以氯化乙酰胆碱为对照品测定标准曲线,样品中 *O*-乙酰基含量从标准曲线上求得。

2.2 高碘酸钠氧化-Smith 降解 参照文献[15]方

法略作改动。称取多糖样品 BHP-1 20 mg, 然后加入 30 mmol·L⁻¹高碘酸钠 25 mL, 蒸馏水定容, 使高碘酸钠终浓度为 15 mmol·L⁻¹, 将溶液放置在暗处。于 0, 6, 12, 24, 48, 72 h 间隔分别吸取反应液 0.1 mL, 蒸馏水稀释 250 倍后, 以蒸馏水为对照在 223 nm 处测定其吸光度 *A*, 直至高碘酸的消耗量达到稳定。用 0.015 mol·L⁻¹的高碘酸钠稀释 250 倍后的 *A* 作标准曲线。反应结束后, 向反应混合液中添加乙二醇, 终止反应, 计算出高碘酸的消耗量。静置 20 min 后, 取反应液 2 mL 于锥形瓶中, 加入 2 滴酚酞, 用 0.01 mol·L⁻¹的氢氧化钠滴定释放的甲酸量。剩余溶液用于 Smith 降解。

将上述反应后剩余的溶液装入透析袋 (3 500 Da) 蒸馏水透析 48 h, 透析液减压浓缩至 10 mL 后加入硼氢化钠 70 mg, 混匀避光反应 24 h 后, 加入 50% 乙酸调节 pH 至 7, 在去离子水中透析 72 h 后, 浓缩蒸干。按照糖腈乙酸酯法衍生化后进 GC 分析^[13, 16]。同时各取葡萄糖、甘露糖、木糖、半乳糖、鼠李糖、阿拉伯糖、乙二醇、甘油及赤藓醇 5 mg 进行乙酰化, 采用 GC 分析, GC 条件参考文献[13]。

2.3 部分酸水解 取样品 BHP-1 50 mg 用 0.1 mol·L⁻¹三氟乙酸 100 ℃ 水解 1 h, 冷却至室温后加少量甲醇减压蒸除三氟乙酸。用蒸馏水溶解后透析袋透析 (3 500 Da)。分别收集袋内 (BHP-1-H) 和袋外部分 (BHP-1-L), 浓缩后冻干, 将 BHP-1-H, BHP-1-L 完全水解后按照前面糖腈乙酸酯衍生化后进行 GC 分析。

2.4 甲基化及 GC-MS 分析 参照文献[14, 17] 方法对 BHP-1 进行甲基化反应。经 IR 分析检测甲基化完全后, 用 88% 甲酸 100 ℃ 水解 4 h, 然后加 2 mol·L⁻¹的三氟乙酸 120 ℃ 水解 6 h, 去酸后还原、乙酰化, GC-MS 分析。

气相色谱条件: 程序升温 120 ℃ (保持 2 min), 以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 250 ℃ (保持 10 min); 载气氦气; 进样口温度 250 ℃; 载气体积流量 2.00 mL·min⁻¹; 分流进样; 分流比 3:1; 进样体积 1 μL。质谱条件: 离子源温度 200 ℃; 接口温度 210 ℃; 溶剂延迟 4 min; 阈值 1 000; 离子源电压 70 eV。

2.5 热稳定性及形貌分析 采用同步热分析仪研究多糖 BHP-1 的热特性。测定条件, 取多糖样品 5~10 mg, 空气环境, 测试温度 35~800 ℃, 升温速度 10 ℃·min⁻¹, 扫描速度 1 ℃·min⁻¹。

用扫描电镜 (SEM) 分析多糖的形貌特征。取

适量彻底干燥的多糖粉末, 将其黏在实验台的导电胶上, 用吸耳球吹去浮样, 真空喷金, 然后用场发射扫描电子显微镜在 5.0 kV 的高真空加速电压下观察样品表面形态。图像放大的倍数分别设定为 5 000 ×, 10 000 × 和 30 000 ×。

3 结果与讨论

3.1 多糖 *O*-乙酰基的测定 经比色法测定, 按照标准曲线 ($Y = 0.982\ 9X - 0.000\ 39, r = 0.999\ 8$) 计算出 BHP-1 中 *O*-乙酰基质量分数为 2.2%, 即 BHP-1 结构中有少量的乙酰基取代。

3.2 高碘酸钠氧化-Smith 降解 高碘酸钠可定量的选择氧化糖分子中的连二羟基或连三羟基, 生成多糖醛及甲酸等, 通过测定高碘酸钠的消耗量和甲酸的生成量, 初步判断糖苷键的位置、连接方式及支链等信息。BHP-1 经过 72 h 高碘酸钠氧化后, *A* 达到平衡, 依照标准曲线 ($Y = 4.543\ 8X - 0.012\ 8, r = 0.999\ 3$) 计算出 1 mol 己糖残基消耗高碘酸钠 1.28 mmol, 氢氧化钠滴定结果表明甲酸生成量为 0.25 mmol。可以看出, BHP-1 经高碘酸氧化后有甲酸生成, 说明可能存在己糖 1→, 1→4, 1→4, 6 等糖苷键, 高碘酸钠消耗量远大于甲酸生成量的 2 倍, 说明存在不被高碘酸钠氧化的 1→3, 1→2, 4, 1→3, 4, 1→2, 3, 4 等糖苷键。

Smith 降解是将高碘酸钠氧化产物经还原、水解、衍生化后用 GC 鉴定, 由降解产物来推断糖苷键的类型。BHP-1 的 Smith 降解产物经气相色谱测定后, 结果见图 1b。由图可看出, BHP-1 的 Smith 降解产物中检出了大量的赤藓醇和少量的甘油、葡萄糖及甘露糖。说明 BHP-1 中存在己糖 1→, 1→2, 1→4, 1→4, 6 等糖苷键, 由于生成的赤藓醇占总糖苷键数的 70%, 所以在 BHP-1 中己糖主要为 1→4 或 1→4, 6 糖苷键。

3.3 部分酸水解分析 利用多糖中支链较主链容易水解, 用低浓度的酸选择性的水解, 以初步确定多糖的主链和支链的糖组成。BHP-1 经过部分酸水解、透析后, 用气相色谱分析透析袋内和袋外部分单糖组成, 结果见图 1, 其中 BHP-1-H (图 1c) 和 BHP-1-L (图 1d) 的单糖组成及其比例分别为 Glc-Man (3.3:1.0) 和 Glc-Man (2.6:1.0)。从部分酸水解结果可以看出, 水解后主链骨架组成基本保持不变。说明主链中葡萄糖和甘露糖以一定的比例间隔分布。对比完全酸水解, 部分酸水解后透析袋内和袋外的单糖组成与摩尔比相似, 说明葡萄糖和甘露糖除按照一定比例构成主链外, 也以一定比例构成

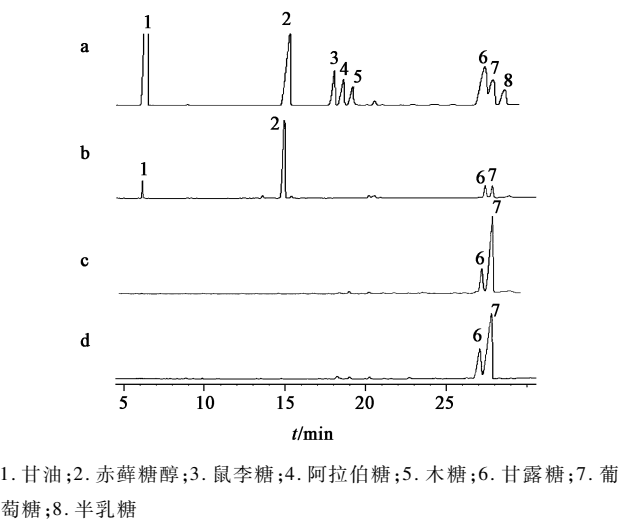


图 1 混合对照品的气相色谱 (a),BHP-1 的 Smith 降解气相色谱 (b),BHP-1-H 的气相色谱 (c),BHP-1-L 的气相色谱 (d)

Fig.1 Gas chromatogram of the mixed reference substances (a) and BHP-1 (b) of Smith degradation product, gas chromatogram of monose composition of BHP-1-H (c) and BHP-1-L (d)

表 1 BHP-1 甲基化分析

Table 1 Methylation analysis result of BHP-1

保留时间/min	部分甲基化的糖基	糖基连接方式	葡萄糖甘露糖摩尔比
14. 46	1,5-di- <i>O</i> -acetyl-2,3,4,6-tri- <i>O</i> -methylhexitol	Glc _p -(1→	4. 3
14. 87	1,3,5-tri- <i>O</i> -acetyl-2,4,6-tri- <i>O</i> -methylhexitol	→3)-Glc _p -(1→	1. 1
16. 65	1,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-2,3,6-tri- <i>O</i> -methylhexitol	→4)-Man _p -(1→	6. 1
16. 89	1,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-2,3,6-tri- <i>O</i> -methylhexitol	→4)-Glc _p -(1→	26. 3
17. 02	1,3,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-2,6-di- <i>O</i> -methylhexitol	→3,4)-Man _p -(1→	0. 7
18. 78	1,3,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-2,6-di- <i>O</i> -methylhexitol	→3,4)-Glc _p -(1→	0. 8
18. 06	1,2,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-3,6-di- <i>O</i> -methylhexitol	→2,4)-Man _p -(1→	0. 6
18. 66	1,2,3,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-6- <i>O</i> -methylhexitol	→2,3,4)-Man _p -(1→	2. 1
19. 19	1,2,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-3,6-di- <i>O</i> -methylhexitol	→2,4)-Glc _p -(1→	0. 5
21. 01	1,2,3,4,5-tri- <i>O</i> -acetyl-6- <i>O</i> -methylhexitol	→2,3,4)-Glc _p -(1→	1. 1

表 2 BHP-1 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 化学位移

Table 2 Chemical shifts of ¹H and ¹³C NMR of BHP-1

多糖残基	化学位移/ppm						参考文献
	C-1/H-1	C-2/H-2	C-3/H-3	C-4/H-4	C-5/H-5	C-6/H-6	
→4)-α-Glc _p -(1→	100. 02/ -	70. 2/4. 04	72. 7/3. 24	76. 4/3. 71	73. 9/3. 58	61. 3/3. 79(3. 57)	[14,18-19]
→4)-β-Man _p -(1→	102. 51/4. 48	72. 8/3. 27	73. 9/3. 58	78. 4/3. 59	76. 6/3. 56	60. 3/3. 90(3. 73)	[15,18-19]
→2,3,4)-β-Man _p -(1→	97. 72/4. 89	72. 5/3. 55	70. 0/3. 90	76. 4/3. 71	78. 3/3. 57	60. 4/3. 90(3. 71)	[15,19-21]
α-Glc _p (1→	99. 59/5. 29	74. 9/3. 51	76. 4/3. 71	70. 2/3. 31	71. 3/3. 67	60. 3/3. 72(3. 54)	[14,20-22]
→3)-β-Glc _p -(1→	102. 39/4. 43	71. 5/3. 23	80. 2/3. 84	69. 3/3. 44	76. 6/3. 56	60. 5/3. 90(3. 74)	[21,20-23]

注:“-”表示图谱中未解析出此位置的归属。

综合高碘酸钠氧化-Smith 降解,部分酸水解,GC-MS 及 NMR 分析,BHP-1 以 1,4-连接的吡喃葡

主链的末段或支链。

3.4 甲基化及 GC-MS 分析 甲基化分析是目前判断多糖糖苷键连接方式最有效的手段。BHP-1 经甲基化、水解、还原、乙酰化后得到甲基化糖醇乙酸酯,通过 GC-MS 及文献对比分析后结果见表 1。由表 1 可以看出,BHP-1 主要由吡喃型的葡萄糖和甘露糖残基组成,其摩尔比为 2.5:1,该结果与作者之前报道的气相色谱分析结果基本一致^[13]。葡萄糖的含量相比 GC 结果稍有减少,该误差可能是甲基化过程中超声溶解所致,说明有一部分葡萄糖在主链或支链的末端,在超声溶解的过程中被降解,这也进一步证明了部分酸水解的结果。甲基化分析表明 BHP-1 以 1→4 糖苷键为主要连接方式,同时有 1→3,1→2,4,1→3,4,1→2,3,4 等糖苷键,这与高碘酸钠氧化-Smith 降解结果一致。也与作者之前报道的 NMR 分析结果一致^[13],为此,作者对早前报道的主要 NMR 数据做了进一步归属,结果见表 2。

萄糖和 1,4-连接的吡喃甘露糖为基本骨架,以吡喃葡萄糖为端基,在吡喃葡萄糖和吡喃甘露糖的 2 位

和或 3 位有分支的甘露葡聚糖,同时含有少量的 *O*-乙酰基。

3.5 热重及扫描电镜分析 利用热分析仪在 35 ~ 800 ℃ 程序升温,考察多糖 BHP-1 的热特性,结果见图 2,由 TG 曲线可以看出,BHP-1 的失重主要经历 3 个阶段,第一阶段在 219.7 ℃ 之前,有轻微的失重,失重率约 6%,可能为无法干燥的结晶水或其他易挥发的物质引起。随着温度的不断上升,大约在 219.7 ~ 325.5 ℃ 急剧失重,失重率约为 48%,此阶段样品开始发生剧烈的降解反应和解聚反应,主要为长链的断裂和分解引起。第三阶段从 325.5 ~ 750 ℃ 又有个缓慢的失重过程,此时样品的分解过程基本结束,在 800 ℃ 残余质量还有 30% 左右。从 DTA 曲线可知,BHP-1 经历了 3 个吸热峰过程而分解。98 ℃ 附近吸收峰可能为多糖所含水分蒸发引起;314,498 ℃ 附近可能为样品的晶型转变及分解峰,这与多糖的组成、所含水分质量分数以及凝聚形态等有关。综合分析可知,BHP-1 具有良好的热稳定性。

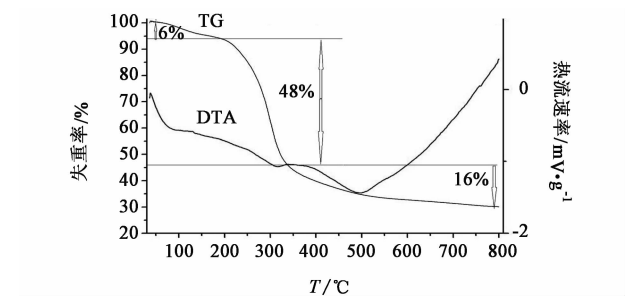


图 2 BHP-1 的热重-差热分析曲线
Fig. 2 Thermogravimetric-differential thermal analysis curves of BHP-1

利用扫描电镜可以获得试样表面微观组织结构的形貌和信息。图 3 为 BHP-1 的形貌视野图,可以看出,在 5 000 × 下(图 3a),BHP-1 表面有大量的凹陷并呈现不规则孔洞。放大倍数后,在 10 000 × 和 30 000 × 下(图 3b,3c),可见凹陷由片层结构错落紧密堆积并不规则塌陷而成,非凹陷处片层表面光滑。

4 讨论

综合高碘酸钠氧化,部分酸水解,甲基化分析,GC-MS,NMR 等分析可知 BHP-1 是一种含少量 *O*-乙酰基并具有多分支的甘露葡聚糖,葡萄糖约占 75%,以 α -D-Glcp 和 β -D-Glcp 两种形式存在,甘露糖主要为 β -D-Manp。1,4-连接的 α -D-Glcp 和 β -D-Manp 构成 BHP-1 的主链,在葡萄糖和甘露糖的 2 位

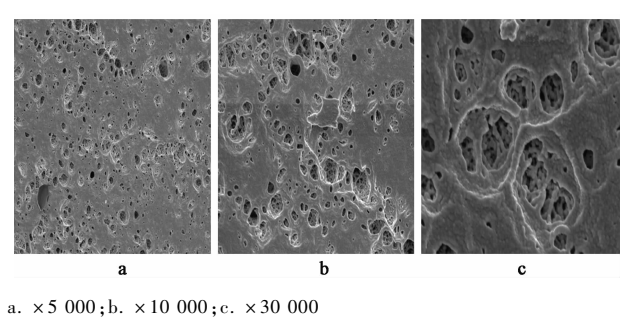


图 3 BHP-1 的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM images of BHP-1

或 3 位有分支。侧链可能为 1,3-连接的 β -D-Glcp, 1,4-连接的 α -D-Glcp 及 1,4-连接的 β -D-Manp。主链及侧链末端为 T- α -D-Glcp。BHP-1 整体有良好的热稳定性,形貌分析显示其表面光滑,由大量片层结构错落紧密堆积而成凹陷或孔洞。

兰州百合是甘肃省的特色植物之一,在兰州市作为一种主要的经济作物种植,年产量达 2 万吨以上。作为一种药食两用的资源,兰州百合鳞茎中多糖质量分数占 15% 以上,远远大于其他百合品种^[4]。笔者前期从兰州百合的鳞茎中用热水提取、乙醇沉淀多糖后,首次用 DEAE-纤维素阴离子交换柱结合 Sephadex G-100 葡聚糖凝胶柱,先后分离和纯化得到了一种由葡萄糖和甘露糖(摩尔比为 5.9:2.0)组成,相对分子质量(M_w)为 $1.93 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,且含少量 *O*-乙酰基的多糖 BHP-1,体外活性评价发现其具有较好的抗氧化活性和抗菌活性。多糖的结构如相对分子质量、单糖的种类、糖苷键、链接方式等不仅影响着其化学物理特征,还影响着其生物活性。通过物理化学和仪器分析等方法对 BHP-1 的化学结构、热特征和形貌分析显示 BHP-1 中所含糖苷键及构型等与 ZHANG 等^[12]报道的兰州百合多糖 LDP 几乎不一样。LDP 以 1,4-连接的 β -Glcp 和 1,3-连接的 α -Manp 构成其主链,在 α -Manp 的 6 位有分支。BHP-1 为兰州百合中一种新的多糖,本实验进一步证明了兰州百合多糖结构的多样性,也为兰州百合多糖构效关系的研究提供更多的参考依据。关于 BHP-1 的精细结构还需要进一步研究。

[参考文献]

[1] 高丹丹,安文强,陈红. 响应面法优化兰州百合多糖的提取工艺[J]. 食品工业科技, 2013, 34(5): 226-229.
[2] 高清雅,赵保堂,尚永强,等. 超声波协同复合酶提取

兰州百合多糖[J]. 食品与发酵工业,2014, 40(8): 263-267.

[3] YOU X J, XIE C Y, LIU K L, et al. Isolation of non-starch polysaccharides from bulb of tiger lily (*Lilium lancifolium* Thunb.) with fermentation of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Carbohydr Polym,2010,81(1):35-40.

[4] 李玉帆,明军,王良桂,等. 百合基本营养成分和活性物质研究进展[J]. 中国蔬菜,2012,24: 7-13.

[5] JIN L, ZHANG Y L, YAN L M, et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of Bulb extracts of six *Lilium* species native to China [J]. Molecules,2012, 17(12):9361-9378.

[6] 李霞,张峰,李永才,等. 兰州百合不同部位多糖含量及抗氧化活性的比较[J]. 食品工业科技,2012,33(24):88-91.

[7] ZHAO B T, ZHANG J, GUO X, et al. Microwave-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from *Lilium davidii* var. *unicolor* Salisb and its antioxidant activities evaluation[J]. Food Hydrocolloid, 2013,31(2):346-356.

[8] 赵国华,李志孝,陈宗道. 百合多糖的化学结构及抗肿瘤活性[J]. 食品与生物技术,2002,21(1):62-66.

[9] 曾明,李守汉,曾爽,等. 兰州百合抗运动性疲劳的实验研究[J]. 山西师大体育学院学报,2005,20(1): 110-112.

[10] 李卫民,孟宪纾. 中药百合的研究概况[J]. 中草药, 1991,22(6):277-279.

[11] 高义霞. 兰州百合多糖的制备、理化性质测定及生物活性的初步研究[D]. 兰州:西北师范大学,2008: 37-48.

[12] ZHANG J, GAO Y X, ZHOU X J, et al. Chemical characterization of polysaccharides from *Lilium davidii* [J]. Nat Prod Res,2010,24(4):357-369.

[13] HUI H P, JIN H, LI X Z, et al. Structural characterization, antioxidant and antibacterial activities of two heteropolysaccharides purified from the bulbs of *Lilium davidii* var. *unicolor* Cotton [J]. Int J Biol Macromol,2019,133:306-315.

[14] 高云霄,胡小龙,王月荣,等. 铁皮石斛多糖的初级结构分析[J]. 高等学校化学学报,2018, 39(5): 934-940.

[15] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 2 版. 杭州:浙江大学出版社,1999.

[16] 钟思恩,黄光球,陈金仙,等. 三七叶多糖的提取分离及结构信息[J]. 中国实验方剂学杂志,2016, 22(21):50-54.

[17] 帕丽达·阿不力孜,米仁沙·牙库甫,陈橙,等. 胀果甘草多糖 GiP-3 的结构分析及免疫活性测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(4):66-71.

[18] 党子龙,刘小花,赵安娜,等. 红芪多糖 HPS4-1A 的化学结构特征研究及分子构象初步分析[J]. 中草药, 2013,44(2):141-146.

[19] HUA Y F, ZHANG M, FU C X, et al. Structural characterization of a 2-O-acetyl glucomannan from *Dendrobium officinale* stem [J]. Carbohydr Res, 2004, 339(13):2219-2224.

[20] 霍光华,李来生,高荫榆. 波谱在多糖结构分析上的应用[J]. 生命的化学,2002,22(2):194-196.

[21] SHI X D, NIE S P, YIN J, et al. Polysaccharide from leaf skin of *Aloe barbadensis* Miller: Part I. Extraction, fractionation, physicochemical properties and structural characterization [J]. Food Hydrocolloid, 2017, 73: 176-183.

[22] SHI X D, YIN J Y, ZHANG L J, et al. Studies on O-acetyl-glucomannans from *Amorphophallus* species: Comparison of physicochemical properties and primary structures[J]. Food Hydrocolloids,2019,89:503-511.

[23] XING X H, CUI S W, NIE S P, et al. Study on *Dendrobium officinale* O-acetyl-glucomannan (*Dendronan*): Part II. Fine structures of O-acetylated residues[J]. Carbohydr Polym,2015,117:422-433.

[责任编辑 顾雪竹]