DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260126002
引用格式: 黄晓燕, 解艳柔, 张怡评, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法测定 *D*-甘露糖[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(12): 175–180.
HUANG XY, XIE YR, ZHANG YP, *et al*. Determination of *D*-mannose by pre-column derivatization-high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(12): 175–180. (in Chinese with English abstract).

柱前衍生-高效液相色谱法测定 *D*-甘露糖

黄晓燕[1], 解艳柔[1], 张怡评[1,2,3], 晋文慧[1,2,3], 方 华[1,2,3], 陈伟珠[1,2,3*]

[1. 海洋生物资源开发利用工程技术创新中心, 自然资源部第三海洋研究所, 厦门 361005; 2. 厦门海洋职业技术学院, 厦门 361100; 3. 福建省海岛资源生态监测与保护利用重点实验室(自然资源部海岛研究中心), 平潭 350400]

摘 要: 目的 建立柱前衍生-高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定 *D*-甘露糖的含量。**方法** 以对氨基苯甲酸乙酯(*p*-aminobenzoic ethyl ester, *p*-ABEE)为衍生剂, 对 *D*-甘露糖与 *p*-ABBE 的衍生比例、衍生温度、衍生时间等衍生条件进行优化, 并对色谱柱、流动相等高效液相色谱参数进行优化, 以实现衍生产物的高效分离与精准定量。**结果** 最佳实验条件: *D*-甘露糖和衍生化试剂(*p*-ABEE)的摩尔比为 1:54, 衍生温度 75 ℃, 反应时间 1.5 h; 色谱柱为 Agilent 5 TC-C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为 0.02% TFA-乙腈(77:23, *V*:*V*), 梯度洗脱, 流速为 1.00 mL/min, 检测波长 307 nm, 柱温为 35 ℃。本方法在 0.50~20.01 mmol/L 浓度范围内呈现良好的线性关系(r^2=0.998), 定量限及检出限分别为 0.12 mmol/L 和 0.05 mmol/L; 回收率为 98.55%~101.45%, 相对标准偏差为 3.62%~12.74% (*n*=3)。**结论** 本方法操作简便、衍生条件温和、分离效果佳, 且具有良好的线性关系、较高的回收率及较低的检出限, 实用性强, 可应用于植物提取多糖等不同基质中 *D*-甘露糖的含量测定。

关键词: *D*-甘露糖; 柱前衍生-高效液相色谱法; 对氨基苯甲酸乙酯

Determination of *D*-mannose by pre-column derivatization-high performance liquid chromatography

HUANG Xiao-Yan[1], XIE Yan-Rou[1], ZHANG Yi-Ping[1,2,3], JIN Wen-Hui[1,2,3], FANG Hua[1,2,3], CHEN Wei-Zhu[1,2,3*]

[1. *Engineering Research Center of Marine Biological Resource Comprehensive Utilization*, *Third Institute of Oceanography*, *Ministry of Natural Resource*, *Xiamen* 361005, *China*; 2. *Xiamen Ocean Vocational College*, *Xiamen* 361100, *China*; 3. *Fujian Provincial Key Laboratory of Island Conservation and Ecological Development* (*Island Research Center*, *MNR*), *Pingtan* 350400, *China*]

ABSTRACT: Objective To establish an pre-column derivatization-high performance liquid chromatography

收稿日期: 2026-01-26
基金项目: 福建省科技计划项目(2024Y0077, 2024Y0078); 厦门市海洋与渔业发展专项资金项目(23CZP009HJ11); 舟山市科技计划项目(2023C13017, 2023C13014)
第一作者: 黄晓燕(1990—), 女, 工程师, 主要研究方向为海洋天然产物检测。E-mail: xyhuang@tio.org.cn
***通信作者:** 陈伟珠(1981—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋天然产物。E-mail: wzchen@ tio.org.cn

(HPLC) method for the determination of *D*-mannose content. **Methods** *p*-aminobenzoic ethyl ester (*p*-ABEE) was selected as the derivatization agent. The derivatization reaction conditions between *D*-mannose and p-ABEE were systematically optimized, and the effects of molar ratio of derivatization reactants, reaction temperature and reaction time on derivatization efficiency were emphatically investigated. Meanwhile, the HPLC detection conditions, including chromatographic column type and mobile phase composition, were optimized to realize efficient separation and accurate quantification of derivatized products. **Results** The optimal experimental conditions were determined as follows: the molar ration of *D*-mannose to *p*-ABEE was 1:54, and the reaction was performed at a constant temperature of 75 ℃ for 1.5 h. The mobile phase consisted of 0.02% trifluoroacetic acid (TFA) and acetonitrile (77:23, *V*:*V*) with gradient elution at a flow rate of 1.00 mL/min. The detection wavelength was determined to be 307 nm. and the column temperature was maintained at 35 ℃. Method validation results showed that *D*-mannose had a good linear relationship in the concentration range of 0.50–20.01 mmol/L (r^2=0.998) with the limit of detection and limit of quantification were 0.05 mmol/L and 0.12 mmol/L, respectively. The recoveries of *D*-mannose were ranged from 98.55% to 101.45%, with the relative standard deviations of 3.62%–12.74% (*n*=3). **Conclusion** This method is simple to operate, with mild derivatization conditions and excellent separation effect. It also exhibits good linearity, high recovery rate and low detection limit, showing strong practicality. The method is suitable for the determination of *D*-mannose in in various matrices such as polysaccharides extracted from plants.

KEY WORDS: *D*-mannose; pre-column derivatization; *p*-aminobenzoic ethyl ester

0 引 言

D-甘露糖是 *D*-葡萄糖的 C-2 差向异构体, 具有相同的分子式但不同的原子排列的独特分子结构, 是一种天然单糖, 在自然界中主要以甘露聚糖形式存在(如植物细胞壁、微生物细胞壁中的甘露聚糖)。*D*-甘露糖有其特定的生物学功能, 作为糖蛋白合成的直接前体发挥着至关重要的作用[1–5]。*D*-甘露糖具有抗炎、免疫调节等功能, 不仅作为糖质营养素, 治疗糖尿病和肥胖症等疾病, 还可作为维生素合成、抗肿瘤药物以及免疫调控药物的成分, 是多糖和糖蛋白的重要组成部分[6–12]。同时, *D*-甘露糖因其甜味强、低热量和无毒副作用, 是一种常用的食品添加剂[13]。*D*-甘露糖的应用领域广泛, 涵盖食品、药品、保健品等多个行业, 其含量高低直接影响相关产品的质量、功效及安全性: 在食品领域, *D*-甘露糖的添加量需严格控制以保证产品风味与食用安全性; 在医药领域, 其纯度和含量是药物疗效与质量控制的核心指标; 在多糖、糖蛋白等生物制品研究中, 精准测定 *D*-甘露糖的含量是揭示其结构与功能关系、推动产品研发的关键前提。因此, 建立 *D*-甘露糖的快速测定方法, 对推动 *D*-甘露糖相关产品的研发、优化生产工艺、提升质量管控水平具有重要的理论与实际意义。

D-甘露糖常用的检测方法包括高效液相色谱-蒸发光散射法[14–15]、离子色谱法[16–17]、气相色谱法[18]和柱前衍生高效液相色谱法等[19–25]。但示差检测器检测灵敏度低, 且不能梯度洗脱, 蒸发散射检测器灵敏度较低, 专属性也不强[26–29]。因此, 为了提高测定甘露糖方法的灵敏度, 研究中多采用柱前衍生技术结合高效液相色谱法进行甘露糖的测定。目前研究多采用 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(1-parasulfophenyl-3-methyl-5-pyrrazolone, PMP)[19–25]衍生技术测定 *D*-甘露糖, 但 PMP 强碱性反应条件易引发单糖差向异构化, 定量准确性受限, 且比较难区分差向异构体, 比如葡萄糖和甘露糖。相较于 PMP, 对氨基苯甲酸乙酯(*p*-aminobenzoic ethyl ester, *p*-ABBE)衍生反应条件温和, 可从根本上避免单糖异构化问题, 且对单糖异构体分离效果优异, 更适用于复杂基质与微量样品的精准定量, 现已成为高精度科研分析及高端质量控制的优选技术。目前, 国内外鲜见采用 *p*-ABBE 衍生技术测定甘露糖, 基于此, 本研究采用 *p*-ABBE 作为柱前衍生剂, 建立一种专属、稳定的 *D*-甘露糖高效液相色谱检测方法。其反应原理是在醋酸调节的酸性反应体系中, *D*-甘露糖分子中的醛基与 *p*-ABBE 的氨基先缩合形成亚胺中间体, 该中间体随后在氰基硼氢化钠的还原作用下转化为结构稳定的仲胺衍生物, 从而实现高效液相色谱紫外检测法(图 1)。该方法为 *D*-甘露糖相关样品的检测提供技术支撑。

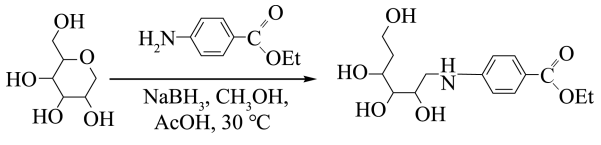


图 1 *p*-ABBE 柱前衍生法测定 *D*-甘露糖的反应原理

Fig.1 Reaction principle of *D*-mannose determination by *p*-ABBE pre-column derivatization method

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

D-甘露糖对照品(纯度>99%, 大连美仑生物技术有限公司); *p*-ABEE、氰基硼氢化钠($NaBH_3CN$)(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氢氧化钠(NaOH)(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 三氟乙酸(trifluoroacetic acid, TFA)(色谱纯, 中国山东西亚化工股份有限公司); 甲醇(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 乙腈(色谱纯, 中国上海安谱实验科技股份有限公司); 冰醋酸(色谱纯, 中国山东西亚化工股份有限公司); 超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm, 自制)。

1.2　仪器与设备

Waters e2695 型高效液相色谱仪(配备二极管阵列检测器 Waters2998 和 Empower2 作站, 美国 Waters 公司); Agilent 5 TC-C_{18} (2) (250 mm×4.6 mm, 5 μm)(美国 Agilent 公司); Dionex CarboPac PA10 (4 mm×250 mm)(美国赛默飞世尔科技公司); GUINTIX35-1CN 分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; Milli-Q Direct 16 S Kit 超纯水制备系统(德国 Millipore 公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　液相色谱条件

选择 Agilent 5 TC-C_{18} (2) (250 mm×4.6 mm, 5 μm)作为检测的色谱柱, 流动相由两相组成, A 相为 0.02% TFA 水溶液, B 相为乙腈, 采用梯度洗脱程序: 0~25 min, 77% A; 26~40 min, 60% A; 41~50 min, 77% A。柱温为 35 ℃, 紫外检测波长选择 307 nm, 流速为 1.00 mL/min, 样品浓度为 0.61 mmol/L, 进样量为 10 μL。

1.3.2　衍生化溶液配制

0.20 mol/L *p*-ABBE-甲醇溶液: 精密称量 0.8260 g 的 *p*-ABBE, 用甲醇溶解稀释至 25 mL。

0.08 mol/L $NaBH_3CN$-甲醇溶液: 精密称量 0.1261 g, 用甲醇溶解稀释至 25 mL, 现配现用。

1.3.3　离子色谱条件

色谱柱: Dionex CarboPac PA10 (4 mm×250 mm), 流速为 0.80 mL/min, 流动相为 0.25 mol/L NaOH:水(22:78, *V*:*V*); 柱温: 35 ℃; 样品浓度: 0.61 mmol/L, 进样量: 10 μL。

1.3.4　标准溶液的配制

精密称取 180.09 mg *D*-甘露糖, 加水溶解稀释至 50 mL, 配制成浓度为 20 mmol/L 的标准储备液备用。精密移取适量体积的标准储备液, 加水稀释, 制备浓度分别为 0.50、2.00、4.00、8.00、12.00、16.00 和 20.01 mmol/L 的系列标准工作液。

1.3.5　回收率溶液的配制

移取前处理后的银耳单糖溶液, 分别添加 *D*-甘露糖标准溶液配制成低、中、高 3 个加标水平样品, 加标浓度依次为 0.23、0.46、0.73 mmol/L, 各加标水平平行制备 3 份, 进行衍生与检测, 考察方法的加标回收率。

1.3.6　衍生条件

移取一定体积的固定浓度的 *D*-甘露糖样品溶液, 依次加入不同体积的 0.20 mol/L *p*-ABBE-甲醇溶液, 分别再加入 0.69 mL 0.08 mol/L $NaBH_3CN$-甲醇溶液和 60 μL 冰醋酸, 于 30 ℃水浴中反应 1.5 h, 取出, 放冷至室温, 用甲醇定容至 10 mL, 溶液经 0.45 μm 滤头过滤后直接进样。

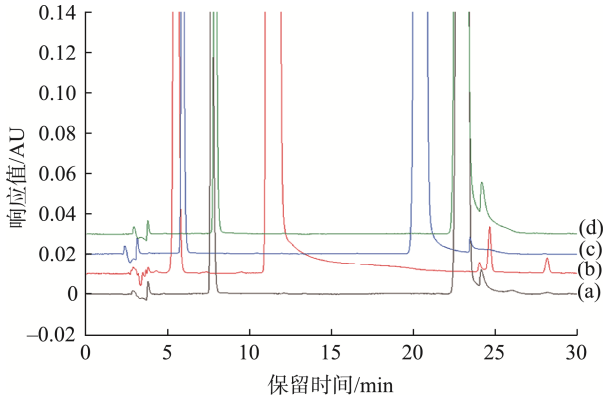
1.4　数据处理

采用软件 Origin 2022 进行数据分析和作图。

2　结果与分析

2.1　不同色谱柱的筛选

D-甘露糖是一种具有重要生理活性的天然单糖化合物, 本研究参考 *L*-岩藻糖的柱前衍生条件[30], 在流动相、柱温和流速不变的基础上, 系统考察了 4 种不同填料的色谱柱对衍生后样品分离效果, 重点分析各色谱柱在保留行为、峰形对称性、分离度及分析效率等方面的差异, 旨在筛选出适配 *D*-甘露糖衍生物分离的最优色谱柱。4 种不同填料的色谱柱对样品分离效果如图 2 所示。结果显示, 在上述相同色谱条件下, Hydrosphere C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm)对样品主峰及杂质峰的分离效果最差(图 2), 其余 3 种型号色谱柱对样品的分离效果基本一致, 均能实现主峰与杂质峰的有效分离。结合本研究前期参考的 *L*-岩藻糖相关测定方法[30], 选定 Agilent 5 TC-C_{18} (250 mm× 4.6 mm, 5 μm)色谱柱作为本研究的分离色谱柱, 色谱图见图 3。



注: (a) Hydrosphere C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm); (b) Thermo ODS2 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); (c) Agilent SB-C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm); (d) Agilent 5 TC-C_{18} (2) (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。

图 2　相同色谱条件下衍生后 *D*-甘露糖在不同色谱柱的高效液相色谱图

Fig.2　High performance liquid chromatograms of the derived *D*-mannose on the different columns at the same chromatographic condition

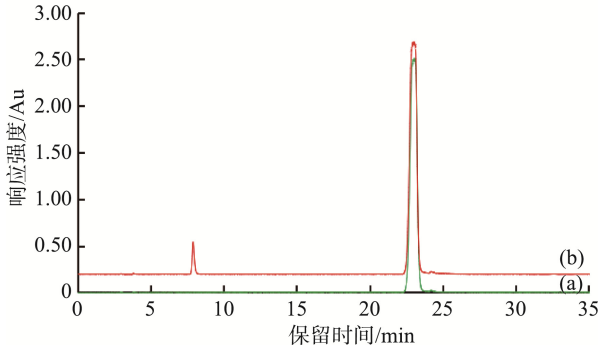


图 3 衍生后的 *D*-甘露糖(b)和空白样品(a)在 Agilent 5 TC-C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱上的色谱图

Fig.3 Chromatograms of the derived *D*-mannose (b) and blank samples (a) on an Agilent 5 TC-C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μm) column

2.2 衍生条件的考察

衍生化反应时间、反应温度及衍生剂与单糖的摩尔比是影响衍生化效果的核心参数。本研究以 *L*-岩藻糖的衍生化条件为参考[30], 采用单因素变量法逐步优化 *D*-甘露糖与 *p*-ABEE 的衍生化反应条件, 以衍生物主峰面积、峰形及杂质峰数量为评价指标, 筛选最优反应参数。

首先, 在衍生温度与衍生时间保持恒定的条件下, 考察了 *D*-甘露糖与 *p*-ABEE 不同摩尔比(1:95、1:82、1:68、1:54、1:41、1:27)对衍生化效果的影响。结果显示, 当二者摩尔比在 1:95~1:82 范围内时, 衍生物主峰面积逐渐减小; 推测其原因可能为衍生剂过量引发过度衍生反应, 导致目标衍生物进一步转化为其他副产物, 进而影响目标峰的响应值。当摩尔比处于 1:68~1:41 区间时, 衍生反应趋于稳定, 衍生物主峰面积基本保持恒定, 且杂质峰数量少、峰形规整, 表明该区间内衍生反应较为完全且副反应少, 其中以摩尔比 1:54 时衍生效果最佳, 目标峰响应值与分离效果均最优。

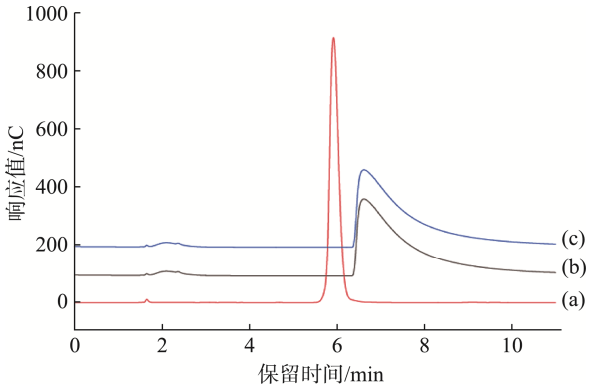
在确定最优摩尔比(1:54)及恒定衍生温度的条件下, 进一步考察了不同衍生时间(0.5、1.0、1.5、2.0 h)对衍生化效果的影响。结果表明, 随着反应时间延长, 衍生物主峰面积先增大后趋于平稳, 当反应时间为 1.5 h 时, 主峰面积达到最大值, 峰形对称且无明显杂峰干扰, 衍生化效率最优; 继续延长反应时间至 2 h, 主峰面积无显著变化, 说明 1.5 h 已能使衍生反应完全。

最后, 在最优摩尔比(1:54)与最优反应时间(1.5 h)恒定的条件下, 探究了不同衍生温度(65、75、85、95 ℃)对衍生化效果的影响。结果显示, 温度 75 ℃时衍生物主峰面积最大、峰形最佳且杂质干扰最少, 衍生化效果最优; 随着温度升高, 主峰面积逐渐减小, 且杂峰数量增多, 可能是高温导致衍生剂分解或目标衍生物发生降解, 进而降低衍生化效率。

综合上述单因素优化实验结果, 确定 *D*-甘露糖与 *p*-ABEE 衍生化反应的最佳条件为: *D*-甘露糖与 *p*-ABEE 摩尔比 1:54, 衍生温度 75 ℃, 衍生时间 1.5 h。在此条件下, 衍生反应完全、副产物少, 可满足后续高效液相色谱仪定量分析需求。

2.3 衍生化程度的考察

为验证上述最佳衍生条件的衍生化完全性, 本研究配制 10.00 mmol/L *D*-甘露糖标准溶液, 按照确定的最佳衍生条件进行衍生处理。衍生反应结束后, 采用离子色谱法分别对衍生后样品与未衍生 *D*-甘露糖标准溶液进行对比检测。由图 4 可见, 衍生后的 *D*-甘露糖溶液色谱图中无明显 *D*-甘露糖特征峰出现, 而未衍生样品中可清晰检测到 *D*-甘露糖峰, 表明浓度为 10.00 mmol/L 的 *D*-甘露糖在该优化衍生条件下可实现完全衍生, 进一步证实了所确定最佳条件的可靠性与适用性。



注: (a)未衍生的 *D*-甘露糖空白(不加样品的衍生后溶液); (b)空白; (c)衍生的 *D*-甘露糖。

图 4 样品的离子色谱图

Fig.4 Ion chromatogram of the samples

2.4 检出限、定量限及线性关系

基于上述优化的衍生及色谱条件, 进行检出限、定量限及线性关系实验。取配制好的 *D*-甘露糖系列标准工作液样品溶液逐级稀释后进行测定, 得到本方法的检出限(S/N=3)为 0.05 mmol/mL, 定量限(S/N=10)为 0.12 mmol/L。

取配制好的 *D*-甘露糖系列标准工作液(1.3.5), 经最佳条件衍生后按最优色谱参数进样测定, 每个浓度样品测定 1 次。以 *D*-甘露糖的进样浓度为横坐标(X, mmol/L), 对应的色谱峰面积值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线并进行线性回归分析, 得到回归方程为 Y=9.79×10^5X+1.94×10^5 (r^2=0.998), 表明 *D*-甘露糖在 0.50~20.01 mmol/L 的浓度范围内, 线性关系良好, 可满足该区间内的定量分析需求。

2.5 精密度实验结果

日内精密度: 平行配制浓度为 10.00 mmol/L 的 *D*-甘

露糖标准溶液, 经最佳衍生条件处理后, 进样分析, 重复进样 6 次, 对每次进样的衍生物峰面积进行统计分析。结果显示, 6 个平行样的样品峰面积相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) (n=6)为 1.57%; 同时取其中一份样品重复进样 6 次, 6 次进样峰面积的 RSD (n=6)为 0.54%, 表明该方法和检测器精密度良好, 测定结果稳定可靠, 可保障后续定量分析的准确性。

日间精密度: 浓度为 10.00 mmol/L 的 *D*-甘露糖标准溶液, 经最佳衍生条件处理后, 进样分析, 连续测定 3 d, 每个浓度平行进样 6 针, 计算各浓度检测结果的 RSD。结果显示, 日间精密度 RSD 为 2.52%, 表明本研究方法跨天检测的稳定性良好, 受环境及操作细微差异的影响较小。

2.6　方法的准确性

为评价方法的准确性, 采用基质加样回收率试验进行验证。移取经 GB/T 45733—2025《银耳中银耳多糖的测定方法 离子色谱法》提取水解后溶液, 添加低、中、高不同浓度的回收率供试品溶液, 经上述最佳衍生条件处理后, 按照优化的色谱条件进样测定。每个浓度梯度设置 3 个平行样品, 每个样品测定 1 次, 统计计算回收率及 RSD。结果显示, 该方法的平均回收率为 98.55%~101.45%, RSDs 为 3.62%~12.74% (n=3), 表明方法回收率良好, 准确性满足 *D*-甘露糖定量分析的要求, 进一步验证了所建立方法的可靠性,见表 1。

表 1　加标回收率
Table 1　Spiked recovery

加入量 /(mmol/L)	测得值 /(mmol/L)	回收率/%	平均值/%	RSDs/%
0.23	0.21	91.30	98.55	12.74
0.23	0.26	113.04		
0.23	0.21	91.30		
0.46	0.44	95.65	101.45	5.39
0.46	0.47	102.17		
0.46	0.49	106.52		
0.73	0.75	102.74	100.00	3.62
0.73	0.74	101.37		
0.73	0.70	95.89		

2.7　实际样品检测

取某一来源的银耳, 按照 GB/T 45733—2025 进行银耳中银耳多糖的提取和水解后, 移取 0.5 mL 按照 1.3.6 进行衍生后测定, 并与 GB/T 45733—2025 方法进行比较。本方法平行测定的平均值为 0.46 mmol/L, RSD 为 4.56% (n=3); 国标法测定的平均值为 0.51 mmol/L, RSD 为 4.06% (n=3), 表明两种方法测定结果基本一致。

3　结　论

本研究成功建立了以 *p*-ABEE 为衍生试剂的柱前衍生-高效液相紫外色谱法, 用于 *D*-甘露糖的含量测定。针对空白样品衍生后杂峰较多、易对目标峰造成干扰的问题, 本研究通过系统优化色谱柱型号、流动相组成及配比等关键色谱参数, 实现了样品衍生峰与空白衍生峰的完全基线分离, 有效消除了空白衍生的基质干扰, 保障了检测结果的准确性。该方法具有显著优势: 比 PMP 衍生法, 衍生产物单一无变旋峰、定量更准, 且无需萃取除杂, 操作更简便, 样品经衍生化反应后直接定容即可进样测定, 操作简便、耗时较短, 适合批量样品的快速检测。方法学验证结果表明, 本方法在 0.50~20.01 mmol/L 浓度范围内线性关系良好(r^2=0.998), 方法精密度(日内精密度 RSD=1.57%, 日间精密度=2.52%)和仪器精密度优异(RSD=0.54%), 平均回收率符合定量分析要求, 检出限与定量限满足低浓度样品检测需求, 整体色谱条件与系统适用性良好, 可为食品、医药等领域中 *D*-甘露糖的定性定量检测提供一种可靠、高效的技术支撑, 也为同类单糖化合物的衍生化检测提供参考思路。

参考文献

[1] MA S, WANG N, LIU R, *et al*. ZIP10 is a negative determinant for anti-tumor effect of mannose in thyroid cancer by activating phosphate mannose isomerase [J]. Journal of Experimental & Clinical Cancer Research, 2021, 40: 387.

[2] DEROSSI C, BAMBINO K, MORRISON J, *et al*. Mannose phosphate isomerase and mannose regulate hepatic stellate cell activation and fibrosis in zebra fish and humans [J]. Hepatology, 2019, 70(6): 2107–2122.

[3] AI YL, WANG WJ, LIU FJ, *et al*. Mannose antagonizes GSDME-mediated pyroptosis through AMPK activated by metabolite GlcNAc-6P [J]. Cell Research, 2023, 33: 904–922.

[4] 倪娓娓, 胡超群, 白福来, 等. *D*-甘露糖生产工艺及生理功能研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 458–465.
NI WW, HU CQ, BAI FL, *et al*. Research progress on production process and physiological functions of *D*-mannose [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 458–465.

[5] 李冉, 宋聪, 张翔, 等. 类芽孢杆菌来源 *D*-甘露醇氧化酶的性质及制备 *D*-甘露糖的应用[J]. 生物工程学报, 2023, 39(11): 4682–4693.
LI R, SONG C, ZHANG X, *et al*. Characterization of a *D*-mannitol oxidase from *Paenibacillus* sp. and its application in the preparation of *D*-mannose [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2023, 39(11): 4682–4693.

[6] TORRETTA S, SCAGLIOLA A, RICCI L, *et al*. *D*-mannose suppresses macrophage IL-1β production [J]. Nature Communications, 2020, 11: 6343.

[7] SHI YB, YIN DL. A good sugar, *D*-mannose, suppresses autoimmune diabetes [J]. Cell & Bioscience, 2017, 7: 48.

[8] HU X, SHI YN, ZHANG P, *et al*. *D*-mannose: Properties, production, and applications: An overview [J]. Comprehensive Reviews in Food Science

and Food Safety, 2016, 15(4): 773–785.

[9] WEI ZW, HUANG LF, CUI L, *et al*. Mannose: Good player and assister in pharmacotherapy [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2020, 129: 110420.

[10] VEDOVE ED, COSTABILE G, OLIVIA MM. Mannose and mannose-6-phosphate receptor-targeted drug delivery systems and their application in cancer therapy [J]. Advanced Healthcare Materials, 2018, 7(14): 1701398.

[11] WU H, ZHANG WL, MU WM. Recent studies on the biological production of *D*-mannose [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, 103(21-22): 8753–8761.

[12] DHANLASKHMI M, RUTHI D, JINURAJ KR, *et al*. Mannose: A potential saccharide candidate in disease management [J]. Medicinal Chemistry Research, 2023, 32: 391–408.

[13] NAN F, SUF YT, LIANG HT, *et al*. Mannose: A sweet option in the treatment of cancer and inflammation [J] Frontiers in Pharmacology, 2022, 13: 877543.

[14] 刘宇, 邢家溧, 沈坚, 等. 高效液相色谱-蒸发光散射检测法同时测定固态食品中 6 种稀有糖[J]. 色谱, 2023, 41(9): 781–788.
LIU Y, XING JL, SHEN J, *et al*. Simultaneous determination of six rare sugars in solid foods by high performance liquid chromatography-evaporative light scattering detection [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2023, 41(9): 781–788.

[15] 郭雅娟, 王彩媚, 林嗣翔, 等. 离子色谱法测定甘露醇中葡萄糖、甘露糖、蔗糖和果糖的含量[J]. 药物分析杂志, 2022, 42(3): 525–530.
GUO YJ, WANG CM, LIN SX, *et al*. Determination of glucose, mannose, sucrose and fructose in mannitol by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2022, 42(3): 525–530.

[16] 徐诺, 姚哲渊, 车金水, 等. 离子色谱-积分脉冲安培法检测黄酒中的阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖、葡萄糖、核糖、乳糖[J]. 食品工业科技, 2022, 43(3): 525–530.
XU N, YAO ZY, CHE JS, *et al*. Determination of arabinose, galactose, mannose, glucose, ribose and lactose in yellow rice wine by ion chromatography-integrated pulsed amperometric detection [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(3): 525–530.

[17] 郑雪红, 郑爱榕, 陈祖峰. 气相色谱法分析海洋胶体多糖中的单糖组成[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4): 58–60.
ZHENG XH, ZHENG AIR, CHEN ZF. Determination of monosaccharide composition in marine colloidal polysaccharides by gas chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2004, 23(4): 58–60.

[18] SATO T, KATAYAMA K, ARAI T, *et al*. Simultaneous determination of serum mannose and glucose concentrations in dog serum using high performance liquid chromatography [J]. Research in Veterinary Science, 2008, 84(1): 26–29.

[19] 谭善财, 谭长金, 邬小兰, 等. 铁皮石斛多糖水解工艺优化及甘露糖含量的测定[J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 220–227.
TAN SC, TAN CJ, WU XL, *et al*. Optimization of process of hydrolysis of dendrobium officinale polysaccharide and determination of contents of its mannose [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 220–227.

[20] ZHANG GQ, KAI M, NOPHTA H, *et al*. Simultaneous determination of glycated albumin and *D*-glucose in human serum by high-performance liquid chromatography with postcolumn fluorescence derivatization [J]. Analytical Sciences, 1993, 9: 9–14.

[21] 杨兵勋, 沈春香, 王增, 等. HPLC 法测定铁皮石斛饮料中 *D*-甘露糖的含量[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 275–277.
YANG BX, SHEN CX, WANG Z, *et al*. Determination of mannose in *Dendrobium officinale* Kimuraet Migo beverage by HPLC [J]. Food Science, 2011, 32(8): 275–277.

[22] 蔡肖, 刘军玲, 邢丽花, 等. 霍山石斛超微粉物理特性及石斛多糖中单糖分析[J]. 中国食品添加剂, 2023(10): 143–152.
CAI X, LIU JL, XING LH, *et al*. Physical properties of *Dendrobium huoshanense* superfine powder and analysis of monosaccharides in *Dendrobium* polysaccharides [J]. China Food Additives, 2023(10): 143–152.

[23] 乔梦如, 王云, 贾哲, 等. 基于柱前衍生-HPLC法研究焦栀子炮制过程单糖组成及含量变化[J]. 中草药, 2023, 54(7): 2096–2105.
QIAO MR, WANG Y, JIA Z, *et al*. Composition and content change of monosaccharide in *Gardeniae Fructus* praeparatus during heat processing based on pre-column derivatization HPLC method [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2023, 54(7): 2096–2105.

[24] 王成, 李真真, 邵世华, 等. 液相色谱法分析植物多糖中单糖组成及含量[J]. 分析科学报, 2022, 38(6): 788–792.
WANG C, LI ZZ, SHAO SH, *et al.* Analysis of monosaccharide composition and content by liquid chromatography [J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(6): 788–792.

[25] CHEN YL, YAO Q, ZHANG LJ, *et al*. HPLC for simultaneous quantification of free mannose and glucose concentrations in serum: Use in detection of ovarian cancer [J]. Frontiers in Chemistry, 2023, 11: 1–12.

[26] 魏洪, 丁明玉. 蒸发光散射检测技术[J]. 色谱, 2000, 18(5): 398–401.
WEI Y, DING MY. The evaporative light-scattering detection technology [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2000, 18(5): 398–401.

[27] WEBSTER GK, JENSEN JS, DIAZ AR. An investigation into detector limitations using evaporative light-scattering detectors for pharmaceutical applications [J]. Journal of Chromatographic Science, 2004, 42(9): 484–488.

[28] CHEN YL, YAO Q, ZHANG LJ, *et al.* Evaluation of evaporative light-scattering detection for metabolite quantification without authentic analytical standards or radiolabel [J]. Journal of Chromatography B, 2005, 817(2): 239–246.

[29] 钟南京, 李琳, 李冰, 等. 甘油酯的液相色谱分析[J]. 现代食品科技, 2012, 28(1): 116–120.
ZHONG NJ, LI L, LI B, *et al*. Determination of glycerides by HPLC [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(1): 116–120.

[30] 陈伟珠, 张怡评, 晋文慧, 等. 柱前衍生高效液相色谱法测定 *L*-(-)-岩藻糖含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(7): 769–771.
CHEN WZ, ZHANG YP, JIN WH, *et al*. Determination of *L*-(-)-fucose content by pre-column derivatization high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(7): 769–771.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)