两种多羟基类保润化合物的合成及应用

陈芝飞[1]，芦昶彤[1]，孙志涛[1]，戴建国[1]，屈展[2]，马骥[2]

1 河南中烟工业有限责任公司技术中心，郑州市陇海东路 72 号 450000；

2 中国烟草总公司郑州烟草研究院，郑州高新技术产业开发区枫杨街 2 号 450001

摘　要：由 D- 甘露糖（Ⅰ）为原料合成了 1-O- 羧甲基 -D- 呋喃甘露糖（Ⅴ）和 1-O- 羟乙基 -D- 吡喃甘露糖（Ⅶ），利用 IR,^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 证实了每步产物的结构。以空白烟丝为对照，以烟丝含水率为指标对Ⅴ、Ⅶ、丙二醇和甘油的物理保润性能进行评价，并以卷烟感官舒适度验证其在卷烟中的应用效果。结果表明：①目标产物Ⅴ和Ⅶ最终总产率分别是 56.2% 和 50.6%；②Ⅴ的保湿性能优于丙二醇和甘油，Ⅶ的保湿能力略差于甘油，但优于丙二醇；③Ⅴ和Ⅶ具有使卷烟烟气圆润、柔和，减少刺激性和杂气，提升口感舒适性的作用。

关键词：1-O- 羧甲基 -D- 呋喃甘露糖；1-O- 羟乙基 -D- 吡喃甘露糖；合成；感官舒适度；保润剂

doi：10.3969/j.issn.1004-5708.2014.03.006

中图分类号：TS452　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1004-5708（2014）03-0036-06

Synthesis of two hydrophilic polyhydroxy compounds and their application in cigarette production

CHEN Zhifei[1], LU Changtong[1], SUN Zhitao[1], DAI Jianguo[1], QU Zhan[2], MA Ji[2]

1 Technology Center, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

2 Zhengzhou Tobacco Research Institute, CNTC, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Two humectant compunds, i.e. 1-O-Carboxymethyl-D-mannofuranose(Ⅴ) and 1-O-Ethylol-D-mannopyranose(Ⅶ) were synthesized from D-mannose(Ⅰ). The structures of each intermediate products were characterized with IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra. Moisture keeping performances of Ⅴ, Ⅶ, propylene glycol and glycerin and their effects on cigarette sensory quality were evaluated and compared. Results showed that: 1) the total yield of Ⅴ and Ⅶ was 56.2% and 50.6%, respectively. 2) Ⅴ had the best moisture keeping property, followed by glycerin, Ⅶ, and propylene glycol.3) Appling Ⅴ and Ⅶ can make cigarette smoke milder with less offensive and irritation odor.

Keywords: 1-O-Carboxymethyl-D-mannofuranose; 1-O-Ethylol-D-mannopyranose; synthesis; sensory mildness; humectant

目前，我国卷烟企业通常将甘油、丙二醇和木糖醇[1-3]等多羟基物质作为保润剂添加到烟丝中，该类化合物的羟基可以和水分子形成氢键[4]，延缓烟丝中水分的散失，提高卷烟的物理保润性能。但这些传统保润剂对于成品卷烟含水率的维持和卷烟舒适性的改善并不理想，因此开发出既能提高卷烟物理保润性能，又能提升卷烟感官舒适性的卷烟保润剂显得尤为必要。本研究以 D- 甘露糖为研究对象，选择性引入亲水基团合成亲水型保润化合物。由 D- 甘露糖为原料，通过异丙叉基保护，亲核取代、皂化或还原反应、去保护基合成了两种多羟基保润化合物——1-O- 羧甲基 -D- 呋喃甘露糖（Ⅴ）和 1-O- 羟乙基 -D- 吡喃甘露糖（Ⅶ）[5-9]，并对其物理保润和感官保润性能进行了评价，旨在开发新型的卷烟保润剂。

作者简介：陈芝飞（1979—），硕士，工程师，主要从事卷烟调香和烟草化学研究，Email：chenzhifei@126.com

通讯作者：戴建国（1966—），Email：jszxdaijg@126.com

收稿日期：2013-08-15

1　试剂与仪器

1.1　化学试剂

D- 甘露糖（99.5%, 阿拉丁化学试剂公司）；无

水乙醇、二氯甲烷、石油醚、正丁醇、冰乙酸、金属钠、氢氧化钠（AR, 天津市凯通化学试剂有限公司）；丙酮、甲醇、乙酸乙酯、无水硫酸钠、盐酸（AR, 烟台市双双化工有限公司）；氯化钠、浓硫酸（AR, 中国宿州化学试剂有限公司）；高锰酸钾、四氢呋喃(THF)、活性炭（AR, 国药集团化学试剂有限公司）；溴乙酸叔丁酯（99%, 南开大学精细化学试剂厂）；NaH（60%）、$LiAlH_4$（60%）、2,3- 二氯 -5,6- 二氰基 -1,4- 苯醌 (DDQ)（AR, SIGMA-ALDRICH）；硅胶（CP, 青岛海洋化工有限公司）。

1.2　仪器设备

Thermo Nicolet Avatar 370 红外光谱仪（美国 Nicolet 公司）；YRT-3 熔点仪（天津大学精密仪器厂）；Bruker Avance AMX-400 核磁共振谱仪（美国 Bruker 公司）；BS200SWE1 型电子天平（感量：0.0001 g, 北京赛多利斯天平有限公司）；R-215 型旋转蒸发仪、V-700 真空泵（瑞士 BUCHI 公司）；DLSB 一 20/60 ℃低温冷却循环泵（上海美强仪器设备有限公司）；KDM 型调温电热套（山东华鲁电热仪器有限公司）。

2　试验方法

2.1　1-O- 羧甲基 -D- 呋喃甘露糖和 1-O- 羟乙基 -D- 吡喃甘露糖的制备

其合成路线见图 1。

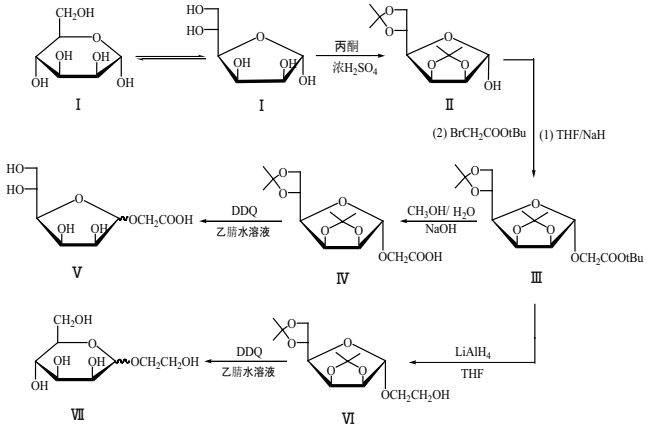


图 1　两种多羟基化合物的合成路线

Fig.1　Synthetic routes of two polyhydroxy compounds

2.1.1　2,3:5,6- 二 -O- 异丙叉基 - α -D- 呋喃甘露糖（Ⅱ）的合成

在 1000 mL 三口烧瓶中，加入 400 mL 无水丙酮，冰水浴冷却。将 16 mL 浓硫酸缓慢滴加到冷的无水丙酮中，然后将 18.0 g 经干燥处理的 D- 甘露糖（Ⅰ）加入到反应体系中，撤去冰水浴，室温下搅拌反应 4 h。冰水浴冷却反应液，然后边搅拌边将 50 mL 冷氢氧化钠水溶液（质量分数为 33.3%）逐滴加入其中。随后，减压浓缩除去未反应的丙酮。然后用二氯甲烷（100 mL×3）萃取，收集有机相，再用水（50 mL×3）洗涤有机相，无水硫酸钠干燥过夜，过滤，减压浓缩后在石油醚和乙酸乙酯混合液（$V_{石油醚}$:$V_{乙酸乙酯}$=2:1）中重结晶得到 21.35 g 白色针状晶体，熔程为 122 ~124 ℃，产率为 82.1%。

2.1.2　1-O-（叔丁氧羰基甲基）-2,3:5,6- 二 -O- 异丙叉基 - α -D- 呋喃甘露糖 (Ⅲ) 的合成

在 500 mL 三口烧瓶中加入 13.0 g Ⅱ和 200 mL 无水 THF，通 N_2 保护，磁力搅拌使Ⅱ完全溶解。加入 4.0 g 60% 的 NaH，加热回流反应 30min，然后冰水浴冷却，缓慢滴加 20 mL 溴乙酸叔丁酯（滴加过程中控制温度在 10 ℃以下），然后常温下反应 2 h 结束反应。将反应液倒入盛有 200 mL 饱和食盐水分液漏斗中，振荡至无气泡后用二氯甲烷（150 mL×3）萃取，合并有机相，再用冰水（100 mL×3）洗涤，无水硫酸钠干燥过夜，过滤，减压浓缩，以石油醚和乙酸乙酯混合液（$V_{石油醚}$:$V_{乙酸乙酯}$=6:1）为洗脱剂进行柱层析分离得到 16.36 g 无色透明状产物，产率 87.5%。

2.1.3　1-O- 羧甲基 -2,3:5,6- 二 -O- 异丙叉基 - α -D- 呋喃甘露糖（Ⅳ）的合成

在 500 mL 三口烧瓶中加入 6.0 g Ⅲ和 140 mL 无水甲醇，搅拌使其溶解，冰水浴冷却，然后加入 140 mL NaOH 水溶液（1.2mol/L），升温至 30 ℃条件下反应 3 h。用二氯甲烷（50 mL×3）萃取反应液，然后用水（50 mL×2）反萃有机相，收集水相。然后在冰水浴和搅拌条件下缓慢滴加 2.5% HCl 水溶液使显强酸性（溶液 pH 值为 1 左右）。然后用二氯甲烷（150 mL×3）萃取水相，水（100 mL×3）洗涤有机相，收集有机相，无水硫酸钠干燥，过滤，浓缩得到无色透明状产物 4.80 g，产率为 93.95%。

2.1.4　1-O- 羧甲基 -D- 呋喃甘露糖 (Ⅴ) 的合成

在装有回流冷凝管的 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.0 g Ⅳ、0.150 mg DDQ 和 30 mL 乙腈水溶液（$V_{乙腈}$:$V_{水}$=9:1），保持温度为 65 ℃条件下磁力搅拌反应 3.5 h。反应结束后减压浓缩去除溶剂，用 20 mL 水溶解后活性炭脱色，最后硅胶柱层析分离，洗脱剂为正丁醇、冰乙酸和水混合溶剂 ($V_{正丁醇}$: $V_{冰乙酸}$: $V_{水}$=6:1:1)，收集目标馏分，减压浓缩得到 0.62 g 无色透明粘稠状产品，产率为 83.2%。

2.1.5 1-O- 羟乙基 -2,3:5,6- 二 -O- 异丙叉基 - α -D- 呋喃甘露糖（Ⅵ）合成

在三口烧瓶中加入 6.0 g Ⅲ和 58 mL THF，搅拌使其溶解，然后通氮气保护，冰水浴冷却，然后在 10 ℃条件下缓慢加入 1.218 g $LiAlH_4$，常温下反应 4 h，TLC 监控整个反应进程（$V_{石油醚}$: $V_{乙酸乙酯}$=3: 2），然后缓慢滴加 10 mL 乙酸乙酯和 10 mL 水结束反应，过滤、减压浓缩得到无色透明粘稠液体 4.39 g，产率为 90.04%。

2.1.6 1-O- 羟乙基 -D- 吡喃甘露糖（Ⅶ）的合成

在装有回流冷凝管的 50 mL 圆底烧瓶中加入 1.0 g Ⅵ、150 mg DDQ 和 30 mL 乙腈水溶液（$V_{乙腈}$: $V_{水}$=9:1），保持温度为 65 ℃的条件下磁力搅拌反应 5 h，反应过程采用 TLC 监控，展开剂为正丁醇、冰乙酸和水混合溶剂 ($V_{正丁醇}$: $V_{冰乙酸}$: $V_{水}$=6:1:1)。反应结束后减压浓缩去除溶剂，用 20 mL 水溶解后活性炭脱色，最后硅胶柱层析分离，洗脱剂与展开剂相同，收集目标馏分，减压浓缩得到 0.896 g 无色透明粘稠状产品，产率为 78.3%。

2.2 保润剂烟丝物理保润性能测试

本研究所用烟丝由河南中烟工业有限责任公司提供。

为考察保润剂Ⅴ和Ⅶ的物理保润性能，采用差量法对其进行烟丝含水率测试[10]。首先将空白烟丝放置在温度（22±1）℃，相对湿度（60±2）% 条件下平衡 48 h，然后按 0.5% 用量将Ⅴ、Ⅶ、丙二醇、甘油和蒸馏水（对照）分别添加到 5 份烟丝中，并将样品烟丝放置在温度（22±1）℃，相对湿度（60±2）% 条件下平衡 48 h，然后分别将样品烟丝放置在温度（22±1）℃和相对湿度（40±2）%，温度（22±1）℃和相对湿度（70±2）% 两种环境下考察样品烟丝水分在解湿和吸湿过程变化趋势，考察 4 种保润剂物理保润性能，每组样品平行测试 5 次取平均值。

2.3 感官保润性能测试

以 20% 乙醇水溶液作溶剂，将Ⅴ和Ⅶ配成质量分数为 1% 的溶液。分别取Ⅴ和Ⅶ溶液 0.1 g、0.5 g、1.0 g、5.0 g、10.0 g 和 20.0 g，然后分别均匀的喷加到 12 份未加香加料的 100 g“黄金叶”品牌空白卷烟烟丝中，卷制，各挑选出 100 支同一重量卷烟，置于温度（22±1）℃，湿度（60±2）% 的恒温恒湿箱中平衡 48 h，评吸。对照样为“黄金叶”品牌空白卷烟，对照样同样在相同温湿度条件下平衡 48 h。

3 结果与讨论

所有产物的 IR 和 NMR 谱分析结果分别见表 1 和表 2。

表 1 6 种合成化合物的 IR 光谱分析

Tab.1 IR analysis of six compounds

合成化合物	IR(波数 , cm^{-1})
Ⅱ	3437, 2978, 2948, 2901,1388,1378, 1226, 1168, 1186, 1067
Ⅲ	2981, 2938, 1752, 1256, 1233, 1170, 1152, 1134, 1037
Ⅳ	3500, 3195, 2987, 2938, 1760, 1256, 1215, 1139, 1020
Ⅴ	3404, 2928, 1732
Ⅵ	3452, 2987, 2936, 1642, 1386,1379,1256, 1212, 1168, 1116
Ⅶ	3391, 1252, 1067

3.1 结构表征

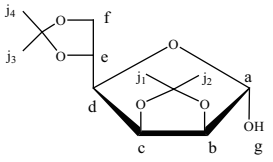
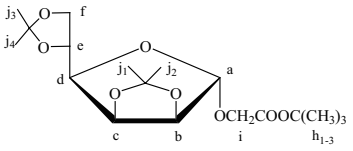
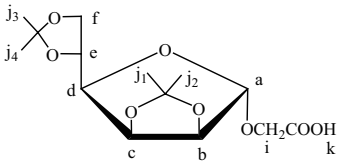
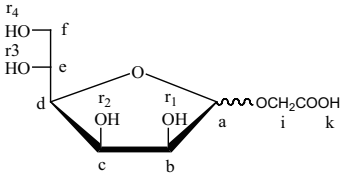
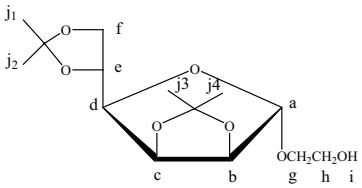
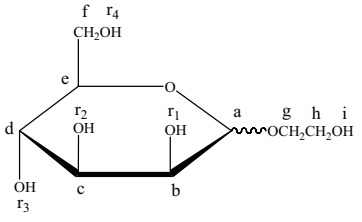
利用 IR、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 对反应中的每步产物进行了结构表征，结果见表 1 和表 2。其中Ⅴ是由 α - 和 β - 两种构型同时构成的，Ⅶ是由 α - 和 β - 两种构型同时构成的，因此Ⅴ和Ⅶ的 ^{1}H-NMR 较为复杂，无法一一归属。结合 IR 和 ^{13}C-NMR 确定Ⅴ和Ⅶ即为目标产物。

3.2 物理保润性能对比

0.5% 用量对比实验结果见图 2 和图 3。

表 2　6 种化合物的 ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 谱分析

Tab. 2　^{1}H NMR and ^{13}C-NMR analysis of six compounds

产物结构式	^{1}H NMR(ppm)	^{13}C NMR(ppm)
	5.38(d, 1H, Ha); 4.82(m, 1H, Hd); 4.62(d, 1H, Hc); 4.41(m, 1H, Hb); 4.18(m, 1H, He); 3.65(dd, 2H, Hf); 2.35(s, 1H, H_g); 1.40(m, 12H, H_j)	109.28,96.17(C(CH$_3$)$_2$);108.56(1-C);77.44(2-C);77.12(4-C);76.82(3-C);68.22(5-C);61.85(6-C); 25.91, 25.83, 24.85, 24.23(CH$_3$)
	5.09(s, 1H, H_a); 4.82(m, 1H, H_b); 4.73(d, 1H, H_d); 4.41(m, 1H, H_c); 4.11(m, 2H, H_i); 4.07(t, 2H, H_c); 4.01(m, 1H, H_f); 1.49(s, 9H, H_h); 1.40(s, 12H, H_j)	168.92(COOH);112.65,109.26(C(CH$_3$)$_2$);106.39(1-C);84.93(2-C);64.51(CH$_2$);81.90(C(CH$_3$)$_3$);79.41(4-C);80.73(3-C);66.82(6-C);73.05(5-C); 26.86, 25.87, 25.18, 24.47 (CH$_3$);28.08(C(CH$_3$)$_3$)
	7.28(s, 1H, H_k); 5.10(s, 1H, H_a); 4.83(m, 1H, H_b); 4.72(t, 1H, H_d); 4.42(m, 1H, H_c); 4.19(s, 2H, H_i); 4.13(d, 2H, H_f); 4.05(m, 1H, H_c); 1.40(m, 12H, H_j);	174.35(COOH);112.83,109.39(C(CH$_3$)$_2$);106.67(1-C);84.88(2-C);63.88(CH$_2$);80.75(3-C);79.39(4-C);66.61(6-C);73.00(5-C);26.81,25.85,25.18,24.49 (CH$_3$)
	较为复杂，无法一一归属	α - 构型 [11]: 174.91(COOH);93.55(1-C);76.05(2-C);72.92(3-C);71.10(4-C);69.08(5-C);66.48(6-C);59.19(CH$_2$) β - 构型 [11]: 174.24(COOH);93.92(1-C);72.27(2-C);70.56(3-C);70.10(4-C);69.29(5-C);66.72(6-C);60.84(CH$_2$)
	5.05 (s, 1H, H_a); 4.80(m, 1H, H_b); 4.64(m, 1H, H_c); 4.41(m, 1H, H_d); 4.12(m, 1H, H_e); 4.03(m, 2H, H_f); 3.74(m, 2H, H_h); 3.62(m, 2H, H_g); 2.68(m, 1H, H_i); 1.40(m, 12H, H_j)	112.68,109.12(C(CH$_3$)$_2$);106.82(1-C);84.98(2-C);80.33(3-C);79.44(4-C);73.14(5-C);69.56(OCH$_2$);66.67(6-C);61.78(CH$_2$OH);26.79,25.85,25.15,24.49(CH$_3$)
	较为复杂，无法一一归属	α - 构型 [11]: 93.90(1-C);76.35(4-C);73.30(2-C);71.48(3-C);66.86(5-C);62.85(OCH$_2$, 6-C);61.26(CH$_2$OH) β - 构型 [11]: 94.26(1-C);72.59(4-C);70.94(2-C);70.50(3-C);67.10(5-C);62.85(OCH$_2$, 6-C);61.26(CH$_2$OH)

注：①Ⅱ～Ⅳ和Ⅵ使用的溶剂为 $CDCl_3$，Ⅴ和Ⅶ的溶剂为 D_2O，碳谱中的 α - 构型和 β - 构型是根据文献 [11] 中 α - 构型的化学位移比 β - 构型偏向高场所做的判断。

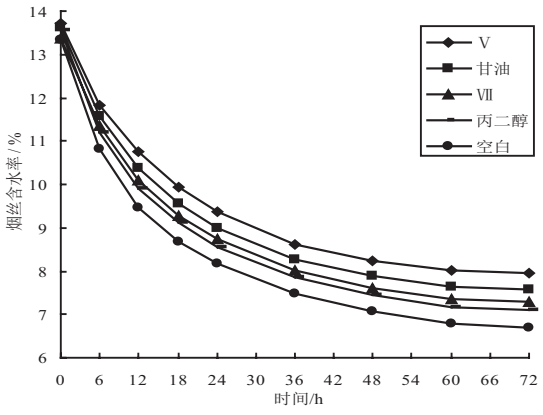


图 2 5 组样品烟丝解湿过程含水率变化图

Fig.2 The moisture content variation in the course of the desorption equilibrium

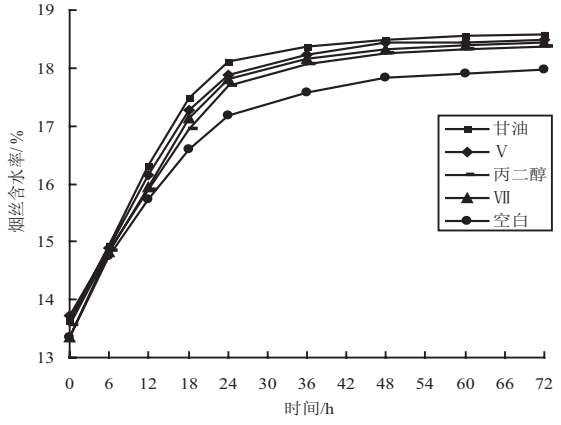


图 3 5 组样品烟丝吸湿过程含水率变化图

Fig.3 The moisture content variation in the course of the absorption equilibrium

由图 2 可知，添加Ⅴ、Ⅶ、丙二醇和甘油 4 种化合物的烟丝与对照烟丝相比，失水速率均较慢，添加Ⅴ的试验样品失水速率最慢，甘油次之，然后是Ⅶ和丙二醇。说明 4 种物质均具有保湿性能；另外，在时间点为 72 h 时，经双样本 *T* 检验，添加Ⅴ样品与对照差异极显著；添加Ⅴ与甘油样品差异显著，说明Ⅴ的保湿性能最好，这可能是由于Ⅴ含有比羟基亲水性更强的羧基，它和水形成的氢键比羟基和水形成氢键更强，具有更强的束水作用，从而延缓了水分的散失，提高了烟丝的物理保润性能。

由图 3 可知，添加Ⅴ、Ⅶ、丙二醇和甘油 4 种化合物的平衡含水率均大于对照样品，说明 4 种化合物在潮湿的环境中更容易吸潮，但这 4 种化合物的吸湿速率相差不大；这是由于 4 种化合物所含有的亲水基团羟基或羧基容易和水形成氢键而更易于吸收环境中的水分，但吸收外界的水分达到一定值时，因结合了足够多的水分子而不能在对环境中的水分产生作用而达到平衡；另外，在时间点为 72 h 时，经双样本 T 检验，添加Ⅴ、Ⅶ、丙二醇、甘油烟丝样品含水率差别不显著。

由上述试验及其解湿和吸湿过程中含水率的变化趋势图可知，化合物Ⅴ具有在干燥环境条件下提高烟丝的平衡含水率和降低烟丝的失水速率的作用，但其几乎没有延缓在高湿环境条件中烟丝吸湿速率的作用。

3.3 感官性能测试

评吸结果（表 3）表明，Ⅴ对卷烟的主要作用表现为使烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性提升，杂气和刺激性降低。当Ⅴ用量小于 0.1‰时，其对卷烟作用不明显；当用量超过 1‰时，出现尖刺感增加，浓度降低的现象；当用量为 1‰时吸食品质最好，因此，在 100 g “黄金叶”品牌卷烟中添加 0.1 g Ⅴ时效果最佳，即最适宜用量为 1‰。

表 3 Ⅴ的加香评吸结果

Tab. 3 The result of the sensory evaluation on Ⅴ

Ⅴ添加量 /‰	评吸结果
0.05	烟气略变柔和，口感舒适性略有提升。
0.10	烟气略变圆润、柔和，口感舒适性略有提升，杂气略降低。
0.50	烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性略有提升，杂气和刺激性略降低。
1.00	烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性提升，杂气和刺激性明显减少。
2.00	烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性提升，杂气明显减少，但尖刺感略有增加，浓度略有降低。

评吸结果（表 4）表明，Ⅶ对卷烟的主要作用表现为使烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性提升，杂气和刺激性降低。当Ⅶ用量小于 0.1‰时，其对卷烟作用不明显；当其用量超过 0.5‰时，出现尖刺感增加，浓度降低的现象；当其用量为 0.5‰时吸食品质最好，因此，在 100 g“黄金叶”品牌卷烟中添加 0.05 g Ⅶ时效果最佳，即最适宜用量为 0.5‰。

表 4　Ⅶ的加香评吸结果

Tab. 4　The result of the sensory evaluation on Ⅶ

Ⅶ添加量 /‰	评吸结果
0.05	烟气略变柔和，其它作用不明显。
0.10	烟气略变柔和，口感舒适性略有提升，杂气和刺激性略降低。
0.50	烟气明显变得圆润、柔和，口感舒适性略有提升，杂气和刺激性降低。
1.00	烟气明显变得圆润、柔和，杂气明显减少，但尖刺感略有增加，浓度略有降低
2.00	烟气变得圆润、柔和，但尖刺感增加，浓度降低

4　结论

以 D- 甘露糖为起始原料，通过异丙叉基的引入和去保护，合成了 2 种多羟基类保润化合物Ⅴ和Ⅶ，本法原料易得、操作简便，易于工业化生产。

在低湿条件下（相对湿度 40%），添加Ⅴ的烟丝保湿能力明显强于甘油和丙二醇，添加Ⅶ的烟丝保湿能力略差于甘油，但优于丙二醇；在高湿条件下（相对湿度 70%），添加Ⅴ、甘油、Ⅶ和丙二醇的样品烟丝水分增加差异不明显，但四者烟丝含水率均高于添加蒸馏水样品烟丝；表明Ⅴ的保湿性能具有明显优势，但防潮性能与甘油、丙二醇差别不大，有待进一步提升。

化合物Ⅴ和Ⅶ可使烟气圆润、柔和，降低刺激性，减小杂气，提升口感舒适性的作用，具有良好的感官保润效果。

参考文献

[1] 阮晓明 , 王青海 , 徐海涛 , 等 . 新型天然保润剂 PDS 在卷烟中的应用 [J]. 烟草科技 , 2006(9)：23-25.

[2] Gaworski C L, Oldham M J, Coggins R E. Toxicological considerations on the use of propylene glycol as a humectant in cigarettes[J]. Toxicology，2010, 269(1): 54-66.

[3] Kim Y H. Influence of the humectants on the smoke taste[J]. Korea Tob Res Inst Res Bull, 1980(2): 90-97.

[4] 迟建国 . 天然烟用保润剂的保润性能及应用研究 [J]. 安徽农业科学 , 2013, 41(10)：4599-4601.

[5] 陈芝飞 , 孙志涛 , 芦昶彤 , 等 . 6-O- 羧甲基 -D- 吡喃半乳糖的合成及应用 [J]. 烟草科技 , 2012(12)：52-55.

[6] Xenakis D, Moll N, Gross B. Organic Synthesis of Amadori Rearrangement Products[J]. Synthesis, 1983(7): 541-543.

[7] 张卫红 . D- 阿洛糖及衍生物的合成及应用研究 [D]. 天津：天津大学出版社，2004.

[8] Fernandez J M G, Mellet C O, Mari A M, et al. A mild and efficient procedure to remove acetal and dithioacetal protecting groups in carbohydrate derivatives using 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone[J]. Carbohydrate Research, 1995, 274(9): 263-268.

[9] SHYLUK W P, TIMELL T E. A new method for preparing hydroxyethyl ethers of glucose[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1956, 34(3): 571-574.

[10] 何保江 , 刘强 , 赵明月 , 等 . 烟草保润性能测试方法 [J]. 烟草科技 , 2009(2)：25-29.

[11] 侯成敏，陈文宁，陈玉放，等 . 糖类结构的光谱分析的特点 [J]. 天然产物研究与开发，2012, 24：556-561.