

# 河南不同产地香椿基本成分及风味物质分析

王晓敏, 史冠莹, 杨 慧, 张 乐, 赵守涣, 赵洪源, 王赵改\*  
(河南省农业科学院农副产品加工研究所, 河南 郑州 450008)

**摘 要:** 采用常规方法检测河南省4个不同产地香椿中总蛋白、总皂苷、总生物碱、总黄酮含量, 采用全自动氨基酸分析仪测定氨基酸含量; 利用气相色谱-质谱联用仪分离鉴定香椿挥发性风味物质。结果表明: 4个产地中, 洛阳香椿的总蛋白、总皂苷、总生物碱、总黄酮含量均高于其他3个产地。4个产地均检出17种氨基酸, 包括7种人体必需氨基酸。洛阳氨基酸总量和必需氨基酸含量均最高, 二者含量分别为274.82 mg/g和86.09 mg/g。4个产地香椿共检出75种挥发性物质, 其中原阳检出52种、中牟48种、安阳47种、洛阳46种, 4个产地相对含量高的均为萜烯类物质, 且洛阳种类最多。香椿基本成分及挥发性风味物质呈现产地差异性。综合分析河南洛阳香椿品质比较优良, 应根据产品需求选择原料产地。

**关键词:** 不同产地; 香椿; 营养成分; 风味物质

## Proximate Composition and Flavor Substances of Chinese Toon (Fresh Young Leaves and Shoots of *Toona sinensis*) from Different Growing Areas of Henan Province

WANG Xiaomin, SHI Guanying, YANG Hui, ZHANG Le, ZHAO Shouhuan, ZHAO Hongyuan, WANG Zhaogai\*  
(Institute of Agricultural Products Processing, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450008, China)

**Abstract:** In this study, the proximate nutrient composition and flavor substances of Chinese toon (fresh young leaves and buds of *Toona sinensis*) from different growing areas of Henan province were investigated. The contents of total proteins, total saponins, total alkaloids, and total flavonoids were determined by routine methods. Amino acid composition was determined by using an amino acid analyzer. Volatile compounds were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that Chinese toon from Luoyang exhibited the highest contents of total proteins, total saponins, total alkaloids and total flavonoids among the four areas. A total of 17 amino acids were detected, including 7 essential amino acids. Chinese toon from Luoyang showed the highest contents of both total amino acids and essential amino acids, which were 274.82 and 86.09 mg/g, respectively. A total of 75 aroma compounds were identified, 52, 48, 47 and 46 of which were detected in Chinese toon from Yuanyang, Zhongmou, Anyang and Luoyang, respectively. Terpenes were present as the dominant compounds in all four samples, and the number of terpenes detected in Chinese toon from Luoyang was the largest. Thus, Chinese toon from four growing areas have significant differences in proximate composition and flavor substances. All the above results suggested that the quality of Chinese toon from Luoyang was better. The geographical origin of Chinese toon should be taken into account when processing it into various products.

**Key words:** different growing areas; *Toona sinensis*; nutrients; flavor substances

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718023

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 18-0144-06

引文格式:

王晓敏, 史冠莹, 杨慧, 等. 河南不同产地香椿基本成分及风味物质分析[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 144-149.  
DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718023. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Xiaomin, SHI Guanying, YANG Hui, et al. Proximate composition and flavor substances of Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*) from different growing areas of Henan province[J]. Food Science, 2017, 38(18): 144-149. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718023. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-11-24

基金项目: 河南省科技攻关计划项目 (172102110086); 河南省2016年财政预算项目 (YCY20167826);  
2017年河南省农业科学院自主创新专项 (2017ZC65)

作者简介: 王晓敏 (1990—), 女, 硕士, 研究方向为食品营养与化学。E-mail: wxm707824@163.com

\*通信作者: 王赵改 (1980—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为农产品保鲜与加工。E-mail: zgwang1999@126.com

香椿 (*Toona sinensis* (A. Juss) Roem.) 为楝科香椿属落叶乔木<sup>[1-2]</sup>, 是我国传统的优质木本蔬菜, 已有2300多年的栽培历史<sup>[3-4]</sup>, 不但色、香、味俱佳, 且在生长过程中自身能够分泌驱虫物质, 无需喷施农药, 是名副其实的绿色蔬菜<sup>[5-6]</sup>。在食品安全问题较为严峻的今天, 香椿因其安全、营养等优点符合了人们追求健康饮食的需求, 深受国人喜爱, 并成为美国、日本及东南亚等国家的新宠, 具有很大的国际市场开发潜力<sup>[7-8]</sup>。

河南是香椿的主栽产地, 种植规模和面积逐年攀升。目前河南近两年香椿栽培面积几乎以20%的速率急速增长, 仅在豫西山区的露地种植面积达8万 亩左右, 尚不包括小规模栽培, 集约种植面积达11 000多亩, 河南确山县利用退耕还林丘陵地种植人工矮化密植香椿2 000余亩, 已发展成当地的特产农业和农民致富的支柱产业<sup>[9]</sup>。

据报道, 香椿中含有皂苷、生物碱、黄酮等多种化学成分和风味物质<sup>[10-11]</sup>, 其中的挥发性物质是香椿呈现特有风味的主要成分, 受多种因素影响如产地、品种、栽培环境等。王昌禄等<sup>[12]</sup>曾对河南、湖北、陕西香椿籽样品的挥发油含量和种类进行对比研究, 发现3个产地的香椿籽挥发油中仅有9种主要成分相同, 且含量有一定差异。刘常金等<sup>[13]</sup>曾对天津、郑州、江苏、上海四地香椿的黄酮及皂苷含量进行过对比研究, 发现不同产地香椿黄酮与皂苷含量有明显差异, 北方和中原地区黄酮与皂苷含量均大于南方地区采集的样品。然而目前, 尚缺少对河南省不同产地香椿的基本成分及风味物质的系统对比研究。因此, 为了更好地利用香椿资源, 充分发挥各产地的自然资源优势, 本研究分别对河南省原阳、中牟、安阳、洛阳4个产地香椿基本成分及挥发性风味物质进行分析测定, 为香椿的种植、质量评价及综合利用提供理论依据, 为河南香椿的产业化与应用开发提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

香椿, 于2016年4月中旬分别采自于河南省安阳市、洛阳市、郑州市中牟县以及新乡市原阳县。采摘后于室温阴凉处晾干, 粉碎, 过60目筛, 备用。

氨基酸标准品 美国Sigma公司; 人参皂苷、盐酸小檗碱、芦丁标准品 北京索莱宝生物科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

ME204E型电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; H1850R型高速冷冻离心机 湖南湘仪公司; GENESYS 10S型紫外-可见分光光度计 美国热电公司; K1100型全自动凯氏定氮仪 济南海能仪器股份

有限公司; L-8800型全自动高速氨基酸分析仪 日本日立公司; 7890A-5975C气相色谱-质谱仪、HP-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.25 μm, 0.25 μm)、顶空固相微萃取手持式手柄、50/30 μm二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)萃取头、15 mL顶空瓶 美国安捷伦公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 基本成分测定

采用凯氏定氮法, 参照GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》<sup>[14]</sup>测定总蛋白含量。以芦丁为标准品, 采用硝酸铝显色法<sup>[15]</sup>测定总黄酮含量, 总黄酮含量测定标准曲线方程为 $y=1.926x+0.013$  ( $R^2=0.999$ )。以人参皂苷为标准品, 采用香草醛-冰乙酸比色法<sup>[16]</sup>测定总皂苷含量, 总皂苷含量测定标准曲线方程为 $y=0.904x+0.015$  ( $R^2=0.993$ )。以盐酸小檗碱为标准品, 用分光光度法<sup>[17]</sup>测定总生物碱含量, 总生物碱含量测定标准曲线方程为 $y=5.785x+0.010$  ( $R^2=0.989$ )。

#### 1.3.2 氨基酸含量测定

参照GB/T 5009.124—2003《食品中氨基酸的测定》<sup>[18]</sup>进行测定。准确称取香椿样品0.5 g, 置于水解管中, 加6 mol/L盐酸溶液10 mL, 反复充入高纯氮气, 置于110℃的恒温干燥箱内, 水解22 h后, 取出冷却。打开水解管, 将水解液过滤后, 用去离子水多次冲洗水解管, 定容至100 mL, 溶液经0.22 μm滤膜过滤后装进样瓶, 利用氨基酸分析仪进行测定。

#### 1.3.3 风味物质分析

顶空固相微萃取条件: 称取1.0 g香椿粉末于15 mL顶空瓶里, 密封后于40℃水浴中平衡15 min, 插入50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头, 萃取30 min后取出萃取头, 插入气相色谱-质谱仪解吸5 min。

色谱条件: HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 μm, 0.25 μm); 载气He; 进样口温度250℃; 无分流比; 柱流速1 mL/min; 升温程序: 初温40℃, 保持3 min, 以5℃/min升温至150℃, 保持2 min, 以8℃/min升温至230℃, 保持5 min。

质谱条件: 电子电离源; 四极杆温度150℃; 离子源温度230℃; 辅助加热器温度250℃; 扫描方式为全扫描; 质量扫描范围 $m/z$  40~800; 检索图库为NIST 08.LIB。

用标准图谱进行检索分析、定性; 用峰面积归一法计算各组分的相对含量。

### 1.4 数据处理

运用SPSS 19.0软件对实验数据进行处理, 用邓肯多重比较法检验差异显著性, 5%为显著水平。

2 结果与分析

2.1 不同产地香椿基本成分分析

表1 不同产地香椿基本成分比较

| Table 1 Proximate composition of <i>Toona sinensis</i> from four growing areas % |                         |                         |                        |                        |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| 产地                                                                               | 总蛋白                     | 总皂苷                     | 总生物碱                   | 总黄酮                    |
| 原阳                                                                               | 26.67±0.13 <sup>a</sup> | 12.64±0.04 <sup>c</sup> | 1.35±0.01 <sup>b</sup> | 0.49±0.01 <sup>a</sup> |
| 中牟                                                                               | 26.78±1.13 <sup>a</sup> | 6.74±0.04 <sup>a</sup>  | 0.91±0.01 <sup>a</sup> | 0.53±0.04 <sup>a</sup> |
| 安阳                                                                               | 27.82±0.53 <sup>a</sup> | 10.02±0.04 <sup>b</sup> | 1.53±0.08 <sup>c</sup> | 0.84±0.04 <sup>b</sup> |
| 洛阳                                                                               | 31.04±0.14 <sup>b</sup> | 13.56±0.07 <sup>d</sup> | 1.66±0.05 <sup>c</sup> | 0.87±0.01 <sup>b</sup> |

注：同列肩标小写字母不同表示差异显著（ $P<0.05$ ）；数据为质量分数。

由表1可以看出，洛阳地区香椿总蛋白质量分数最高，达31.04%，与其他3个产地均有显著性差异（ $P<0.05$ ）；4个产地总皂苷质量分数差异显著（ $P<0.05$ ），洛阳最高，为13.56%，安阳其次，为10.02%，中牟最低，仅为6.74%；在总生物碱方面，洛阳地区含量最高，除与安阳没有差异外，与原阳、中牟均有显著性差异（ $P<0.05$ ）；在总黄酮方面，含量最高的为洛阳，其次为安阳，原阳含量最低。总体来说，洛阳地区香椿在总蛋白、总皂苷、总生物碱、总黄酮含量都比较高，这可能与不同地区光照、水分、气候等种植条件差异性有关，因此，在选择加工原料时，可根据产品营养要求选择适宜产地。但要确切阐明产地因素对香椿基本成分的影响，还需扩大样品数量，丰富产地类型，从产地的气候条件、土壤质地和栽培模式上进一步研究。

2.2 不同产地香椿氨基酸成分分析

表2 不同产地香椿氨基酸含量

| Table 2 Amino acid composition of <i>Toona sinensis</i> from four growing areas |           |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------|--------|--------|
| 氨基酸                                                                             | 含量/（mg/g） |        |        |        |
|                                                                                 | 原阳        | 中牟     | 安阳     | 洛阳     |
| 天冬氨酸Asp <sup>▲</sup>                                                            | 23.50     | 25.73  | 28.95  | 31.11  |
| 苏氨酸Thr <sup>*</sup>                                                             | 8.54      | 8.08   | 8.52   | 10.31  |
| 丝氨酸Ser <sup>▲</sup>                                                             | 12.46     | 12.86  | 14.12  | 14.38  |
| 谷氨酸Glu <sup>▲</sup>                                                             | 56.78     | 64.42  | 69.71  | 67.82  |
| 甘氨酸Gly <sup>▲</sup>                                                             | 9.97      | 9.20   | 10.39  | 11.85  |
| 丙氨酸Ala <sup>▲</sup>                                                             | 12.10     | 11.83  | 12.34  | 14.74  |
| 半胱氨酸Cys                                                                         | 2.40      | 2.54   | 2.84   | 3.07   |
| 缬氨酸Val <sup>*</sup>                                                             | 11.48     | 10.70  | 11.37  | 13.84  |
| 蛋氨酸Met <sup>*</sup>                                                             | 3.38      | 2.54   | 3.02   | 3.80   |
| 异亮氨酸Ile <sup>*</sup>                                                            | 8.63      | 7.70   | 8.52   | 10.49  |
| 亮氨酸Leu <sup>*</sup>                                                             | 14.60     | 12.77  | 14.03  | 17.54  |
| 酪氨酸Tyr <sup>▲</sup>                                                             | 5.70      | 5.26   | 5.59   | 7.42   |
| 苯丙氨酸Phe <sup>▲</sup>                                                            | 10.50     | 10.14  | 11.01  | 12.66  |
| 赖氨酸Lys <sup>*</sup>                                                             | 14.95     | 12.58  | 14.12  | 17.45  |
| 组氨酸His                                                                          | 4.45      | 4.41   | 4.62   | 5.61   |
| 精氨酸Arg                                                                          | 13.35     | 13.90  | 14.74  | 16.37  |
| 脯氨酸Pro <sup>▲</sup>                                                             | 10.68     | 13.71  | 16.61  | 16.37  |
| 总氨基酸                                                                            | 223.48    | 228.36 | 250.50 | 274.82 |
| 必需氨基酸                                                                           | 72.09     | 64.51  | 70.60  | 86.09  |
| 非必需氨基酸                                                                          | 151.39    | 163.86 | 179.91 | 188.73 |
| 风味氨基酸                                                                           | 141.69    | 153.15 | 168.73 | 176.34 |
| 必需氨基酸/总氨基酸/%                                                                    | 32.26     | 28.25  | 28.18  | 31.33  |
| 风味氨基酸/总氨基酸/%                                                                    | 63.40     | 67.07  | 67.36  | 64.17  |

注：\*，必需氨基酸；▲，风味氨基酸。

氨基酸构成生物体内的蛋白质，同生命活动密切相关，是生物体内不可缺少的营养成分，氨基酸种类要全面，才能满足机体生长发育和健康的需要。本研究采用氨基酸自动分析仪测定了不同产地香椿的氨基酸种类和含量。如表2所示，共检出17种氨基酸（色氨酸未检出），种类丰富。4个产地香椿氨基酸总量和必需氨基酸总量一致，均以洛阳最高，分别为274.82 mg/g和86.09 mg/g，这与蛋白质含量高低相吻合。各产地香椿的氨基酸组成中，呈味氨基酸含量较高，且不同产地差异较大，以洛阳最高，达176.34 mg/g。其中呈鲜味的谷氨酸含量最高，变化范围为56.78~69.71 mg/g，谷氨酸是主要呈味物质，这也是香椿味道鲜美的主要原因。

2.3 不同产地香椿风味物质比较

不同产地香椿挥发性成分总离子流色谱图及其相对含量见图1、表3。

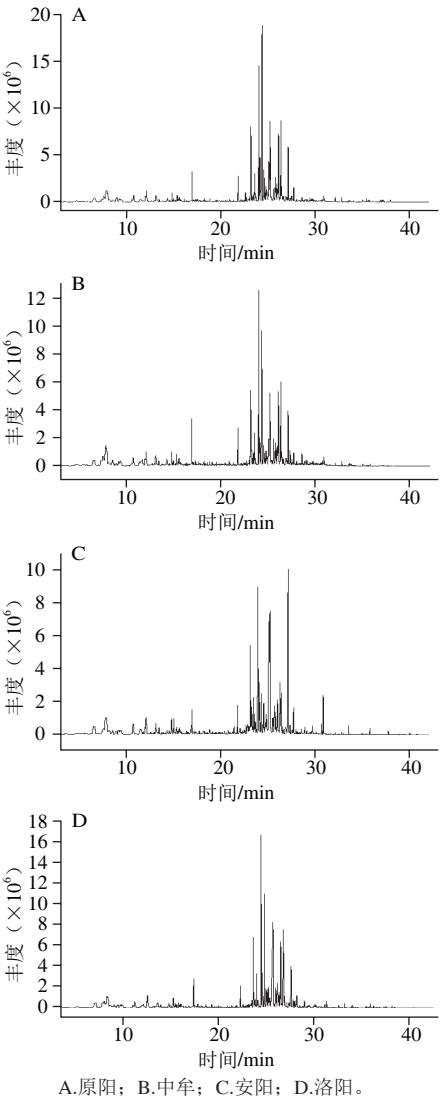


图1 不同产地香椿挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatograms of volatile components of *Toona sinensis* samples from four different regions

表3 不同产地香椿挥发性成分

Table 3 Volatile compounds in *Toona sinensis* from four growing areas

| 编号 | 化合物名称                                                                                                                                                                                                                                                                 | 相对含量/% |       |      |       |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|------|-------|
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                       | 原阳     | 中牟    | 安阳   | 洛阳    |
| 1  | 乙苯 ethylbenzene                                                                                                                                                                                                                                                       | 1.32   | —     | 1.27 | —     |
| 2  | 对二甲苯 <i>p</i> -xylene                                                                                                                                                                                                                                                 | 5.06   | —     | 2.25 | 3.26  |
| 3  | 1,3-二甲苯 benzene, 1,3-dimethyl-                                                                                                                                                                                                                                        | —      | 6.74  | 1.97 | —     |
| 4  | 2,4-二甲基噻吩 thiophene, 2,4-dimethyl-                                                                                                                                                                                                                                    | 1.17   | 0.47  | 0.58 | 0.92  |
| 5  | 2,3-二甲基吡嗪 pyrazine, 2,3-dimethyl-                                                                                                                                                                                                                                     | 0.72   | 1.17  | 0.75 | —     |
| 6  | 安息香醛 benzaldehyde                                                                                                                                                                                                                                                     | 1.36   | 1.73  | 1.65 | 1.35  |
| 7  | 2-乙基-6-甲基吡嗪 pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-                                                                                                                                                                                                                               | —      | —     | 0.63 | —     |
| 8  | 苯甲醇 benzyl alcohol                                                                                                                                                                                                                                                    | 1.18   | 1.69  | —    | —     |
| 9  | 1-硝基-己烷 hexane, 1-nitro-                                                                                                                                                                                                                                              | —      | —     | 0.52 | —     |
| 10 | 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 pyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethyl-                                                                                                                                                                                                                        | 0.19   | 0.25  | 0.23 | 0.27  |
| 11 | 2,3-二甲基-5-乙基吡嗪 2,3-dimethyl-5-ethylpyrazine                                                                                                                                                                                                                           | 0.90   | 1.52  | 1.14 | 1.12  |
| 12 | 3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadien-2-one, ( <i>E,E</i> )-                                                                                                                                                                                                                       | 0.28   | 0.61  | 0.30 | 0.48  |
| 13 | 壬醛 nonanal                                                                                                                                                                                                                                                            | 0.55   | 1.09  | 0.47 | 0.54  |
| 14 | 2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛 1,3-cyclohexadiene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-                                                                                                                                                                                         | 0.41   | 0.25  | 0.25 | 0.46  |
| 15 | $\beta$ -环柠檬醛 1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-                                                                                                                                                                                                        | —      | —     | —    | 0.33  |
| 16 | 二环[4.4.1]十一烷-1,3,5,7,9-五烯 bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene                                                                                                                                                                                                     | 0.22   | —     | —    | 0.23  |
| 17 | 2-甲基萘 naphthalene, 2-methyl-                                                                                                                                                                                                                                          | —      | 0.22  | —    | —     |
| 18 | $\delta$ -檀香烯 cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (3 <i>R-trans</i> )-                                                                                                                                                            | 0.20   | 0.20  | —    | 0.31  |
| 19 | 古巴烯 copene                                                                                                                                                                                                                                                            | 5.09   | 5.23  | 4.91 | 5.38  |
| 20 | 3-烯丙基-6-甲氧基苯 3-allyl-6-methoxyphenol                                                                                                                                                                                                                                  | —      | 0.19  | —    | —     |
| 21 | 丁香香酚 eugenol                                                                                                                                                                                                                                                          | 0.61   | —     | —    | —     |
| 22 | 1,4,5,6,7,8,9,9a-八氢-1,1,7-三甲基-[3a <i>R</i> -(3a <i>R</i> 7a <i>R</i> 9a <i>R</i> )]-3a,7-亚甲基-3a <i>H</i> -环戊基环辛烯 3a,7-methano-3a <i>H</i> -cyclopentacyclooctene, 1,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1,1,7-trimethyl-, [3a <i>R</i> -(3a <i>R</i> 7a <i>R</i> 9a <i>R</i> )]- | 0.37   | —     | —    | —     |
| 23 | $\pi$ -檀香烯 cyclohexene, 6-ethenyl-6-methyl-1-(1-methylethyl)-3-(1-methylethylidene)-, ( <i>S</i> )-                                                                                                                                                                   | —      | —     | 0.57 | 0.35  |
| 24 | 1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基- (2 <i>S</i> )-2 <i>H</i> -2,4a-甲桥萘 2 <i>H</i> -2,4a-methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-, (2 <i>S</i> )-                                                                                                        | 0.14   | —     | —    | —     |
| 25 | 环巴樟烯 1,2,4-metheno-1 <i>H</i> -indene, octahydro-1,7a-dimethyl-5-(1-methylethyl)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> 2 <i>R</i> 3 <i>R</i> 4 <i>R</i> 5 <i>R</i> 7 <i>R</i> 8 <i>R</i> 8 <i>S</i> *)]-                                                                         | 0.35   | 0.47  | 1.46 | 0.42  |
| 26 | 依兰烯 ylangene                                                                                                                                                                                                                                                          | 0.59   | 0.73  | —    | 0.74  |
| 27 | $\pi$ -旁波烯 cyclobuta[1,2,3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> 3 <i>R</i> 3 <i>R</i> 6 <i>R</i> 6 <i>R</i> 7 <i>R</i> )]-                                                                                  | 1.38   | 2.12  | 1.71 | 1.95  |
| 28 | $\pi$ -愈创木烯 $\pi$ -guaiene                                                                                                                                                                                                                                            | —      | 1.66  | 2.06 | —     |
| 29 | 新丁香三环烯 1,3a-ethano-3a <i>H</i> -indene, 1,2,3,6,7,7a-hexahydro-2,2,4,7a-tetramethyl-, [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> 3 <i>R</i> 7a <i>R</i> )]-                                                                                                                             | 0.46   | —     | 1.65 | 0.64  |
| 30 | $\beta$ -檀香烯 cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-bis(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> 2 <i>R</i> 4 <i>R</i> )]-                                                                                                                                              | 1.96   | 2.29  | 2.00 | 2.70  |
| 31 | $\gamma$ -古芸烯 azulene, 1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> 3 <i>R</i> 4a <i>R</i> 7a <i>R</i> )]-                                                                                                                  | 0.11   | —     | —    | —     |
| 32 | (1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-1,4,4-三甲基三环[6.3.1.0 (2,5)]十二烷-8 (9)-烯 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> -1,4,4-trimethyltricyclo[6.3.1.0(2,5)]dodeca-8(9)-ene                                                                                                  | —      | —     | 1.18 | —     |
| 33 | [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *4 <i>Z</i> 9 <i>S</i> *)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]-十一烯 bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-, [1 <i>R</i> -(1 <i>R</i> *4 <i>Z</i> 9 <i>S</i> *)]-                                                                   | 9.84   | 12.38 | 8.59 | 14.67 |
| 34 | 长叶烯 longifolene-(V4)                                                                                                                                                                                                                                                  | —      | —     | 5.29 | —     |
| 35 | 7-亚甲基-2,4,4-三甲基-2-乙基萘-双环[4.3.0]壬烷 1-oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-                                                                                                                                                                    | 5.14   | 3.73  | —    | 5.23  |
| 36 | 石竹烯 caryophyllene                                                                                                                                                                                                                                                     | 13.54  | 9.88  | 2.80 | 9.15  |
| 37 | [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> *9 <i>S</i> *)]-10,10-二甲基-2,6-双(亚甲基)-二环[7.2.0]-十一烯 bicyclo[7.2.0]undecane, 10,10-dimethyl-2,6-bis(methylene)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> *9 <i>S</i> *)]-                                                                                     | 2.12   | 1.56  | 0.65 | 1.48  |
| 38 | 1 <i>R</i> ,3 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> -2,6,10,10-四甲基双环[7.2.0]十一-2,6-二烯 1 <i>R</i> ,3 <i>Z</i> ,9 <i>S</i> -2,6,10,10-tetramethylbicyclo[7.2.0]undeca-2,6-diene                                                                                                           | 1.56   | 0.86  | 1.77 | 1.34  |
| 39 | 反- $\alpha$ -香柑油烯 bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-                                                                                                                                                                                     | 0.67   | 0.56  | 0.30 | 0.62  |
| 40 | 愈创木烯 azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> 4a <i>R</i> 7a <i>R</i> )]-                                                                                                                                       | —      | 1.13  | 0.68 | 1.63  |

续表3

| 编号 | 化合物名称                                                                                                                                                                  | 相对含量/% |       |       |      |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|-------|------|
|    |                                                                                                                                                                        | 原阳     | 中牟    | 安阳    | 洛阳   |
| 41 | $\alpha$ -愈创木烯 azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1 <i>R</i> 4a <i>R</i> 7a <i>R</i> )]-                              | 1.28   | —     | —     | —    |
| 42 | 1-石竹烯 caryophyllene-(II)                                                                                                                                               | 0.83   | 0.47  | 1.44  | 0.75 |
| 43 | 异喇叭烯 isodene                                                                                                                                                           | 1.02   | 1.16  | —     | 1.28 |
| 44 | 蛇麻烯 humulen-(v1)                                                                                                                                                       | 3.23   | 2.21  | 9.87  | 9.15 |
| 45 | $\pi$ -石竹烯 $\pi$ -caryophyllene                                                                                                                                        | 11.15  | 11.08 | —     | —    |
| 46 | ZZZ-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯 1,4,7-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, ZZZ-                                                                                       | —      | —     | —     | 6.75 |
| 47 | 塞塞尔烯 seychellene                                                                                                                                                       | —      | 0.36  | 0.22  | 0.42 |
| 48 | (-)- $\alpha$ -雪松烯 1 <i>H</i> -benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4 <i>aS-cis</i> )-                                        | 1.10   | 0.67  | 0.52  | 0.70 |
| 49 | 4,4-二甲基-3-(3-甲基丁基-亚乙基)-2-亚甲基-双环[4.1.0]庚烷 4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenecyclo[4.1.0]heptane                                                       | —      | —     | 0.74  | —    |
| 50 | 2-丙烯基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘 2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene                                                                  | 3.47   | 3.16  | 2.88  | 3.35 |
| 51 | 芳姜萘烯 benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-                                                                                                                     | 1.49   | 1.50  | 1.21  | 1.40 |
| 52 | $\beta$ -紫罗兰酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-                                                                                                    | 0.94   | 1.45  | 0.83  | 1.30 |
| 53 | $\beta$ -蛇床烯 naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4a <i>R</i> -(4a <i>R</i> 7a <i>R</i> 8a <i>R</i> )]-                                 | 5.44   | 6.09  | 2.32  | 5.89 |
| 54 | $\beta$ -马提烯 1 <i>H</i> -cyclopropa[ <i>a</i> ]naphthalene, 1a,2,3,3a,4,5,6,7b-octahydro-1,1,3a,7-tetramethyl-, [1a <i>R</i> -(1a <i>R</i> 3a <i>R</i> 7a <i>R</i> )]- | 0.41   | —     | —     | 0.43 |
| 55 | $\alpha$ -蛇床烯 naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethenyl)-, [2 <i>R</i> -(2a <i>R</i> 4a <i>R</i> 8a <i>R</i> )]-                       | 7.01   | 7.43  | 3.80  | 7.56 |
| 56 | (-)- $\alpha$ -杜松烯 naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1 <i>R</i> 4a <i>R</i> 8a <i>R</i> )-                                        | 1.54   | 1.18  | 3.06  | 1.53 |
| 57 | (-)- $\gamma$ -杜松烯 naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1 <i>R</i> 4a <i>R</i> 8a <i>R</i> )-                            | 0.78   | 0.62  | —     | 0.69 |
| 58 | 桉二烯醇 naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-4a,8-dimethyl-2-(1-methylethylidene)-, (4a <i>R-trans</i> )-                                                             | 0.40   | —     | 8.41  | 0.58 |
| 59 | 1,6-二甲基-4-异丙基四氢萘 naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1 <i>S-cis</i> )-                                                                   | —      | —     | 11.80 | —    |
| 60 | 4,7,7a-三甲基-5,6,7,7a-四氢-2-(4 <i>H</i> )-苯并咪唑酮 2(4 <i>H</i> )-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,7a-trimethyl-, ( <i>R</i> )-                                          | 0.36   | 1.38  | 0.80  | 0.84 |
| 61 | 1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-2-(1,2,3,4,4a,7)-六氢萘 2(4 <i>H</i> )-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-, ( <i>R</i> )-                                             | 0.30   | —     | —     | —    |
| 62 | 5-异丙基-3,8-二甲基-1,2,4,5,6,7-六氢萘 5-isopropyl-3,8-dimethyl-1,2,4,5,6,7-hexahydroazulene                                                                                    | 0.74   | 0.61  | —     | 0.73 |
| 63 | 4,5,9,10-脱氢异长叶烯 isolongifolene, 4,5,9,10-dehydro-                                                                                                                      | —      | —     | 0.26  | —    |
| 64 | $\pi$ -去二氢蒹蒲烯 $\pi$ -calacorene                                                                                                                                        | —      | —     | 1.76  | —    |
| 65 | 8-异丙基-2,5-二甲基-1,2,3,4-四氢萘 cadina-(10),6,8-triene                                                                                                                       | —      | —     | 0.39  | —    |
| 66 | 5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-二烯基)-1-氧杂螺[2.5]辛烷 1-oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-                                                                 | 0.28   | 0.25  | —     | 0.15 |
| 67 | 1-香橙烯氧化物 aromadendrene oxide-(1)                                                                                                                                       | —      | 0.26  | —     | —    |
| 68 | 2-香橙烯氧化物 aromadendrene oxide-(2)                                                                                                                                       | 0.17   | 0.30  | —     | —    |
| 69 | 异香橙烯氧化物 isoaromadendrene epoxide                                                                                                                                       | —      | 0.41  | —     | —    |
| 70 | 2-甲基-9-(1-丙基-3-醇-2-基)二环[4.4.0]癸-2-烯-4-醇 bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-                                                                | 0.06   | —     | —     | —    |
| 71 | 依兰烯-3,9-(11)-二烯-10-过氧化物 mурolan-3,9(11)-diene-10-peroxy                                                                                                                | —      | 0.10  | —     | —    |
| 72 | 1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘 naphthalene, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-                                                                                                      | —      | —     | —     | 0.57 |
| 73 | 6-异丙基-1,4-二甲基萘 6-isopropyl-1,4-dimethylnaphthalene                                                                                                                     | 0.23   | 0.37  | 1.92  | —    |
| 74 | 愈创蓝油烯 azulene, 1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)-                                                                                                                         | 0.28   | 0.25  | 0.13  | 0.31 |
| 75 | 橙花叔醇酯 nerolidyl acetate                                                                                                                                                | —      | —     | —     | 0.03 |

注：—未检出。

4 个产地香椿共检出75 种挥发性风味物质，其中原阳检出52 种、中牟48 种、安阳47 种、洛阳46 种，挥发性物质可分为萜烯类、芳香烃类、噻吩类、吡嗪类、醛类、酮类、醇类、醚类、酯类、硝基烷类等。各类挥发



性物质相对含量如图2所示, 4个产地相对含量较高的均为萜烯类, 所占比例分别为79.27%、75.66%、72.11%、87.36%, 其中, 洛阳含萜烯类物质种类最多, 为30种。

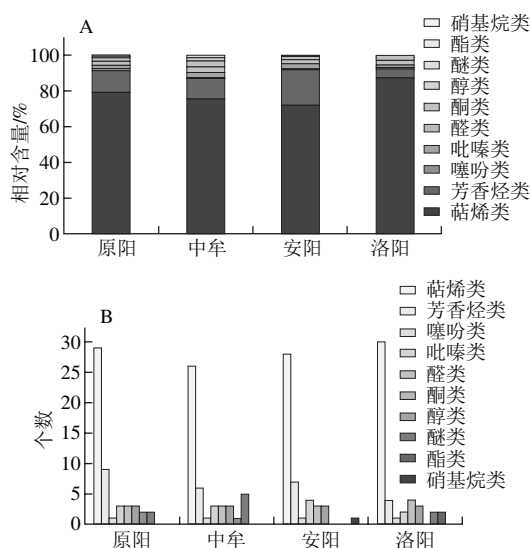


图2 不同产地香椿各类风味物质相对含量(A)和种类(B)

Fig. 2 Relative contents and types of flavor substances in *Toona sinensis* from four growing areas

噻吩类物质对香椿独特风味起着关键性作用, 往往具有较低的感知阈值和较高的气味, 如甲硫醚和二甲基二硫醚在空气中的嗅阈值分别为3.0  $\mu\text{g/L}$ 和2.2  $\mu\text{g/L}$ <sup>[19]</sup>。它是一类含硫类化合物, 多存在于洋葱<sup>[20]</sup>、大蒜<sup>[21]</sup>、韭菜<sup>[22]</sup>等一些刺激性食物中, 呈现出辛辣以及其他刺激性气味。研究表明香椿特征香气物质为2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩, 是由二丙烯基二硫醚加热形成的<sup>[23]</sup>。4个产地检测到的噻吩类物质均为2,4-二甲基噻吩, 推测是由于2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩不稳定, 失去一个 $\text{H}_2\text{S}$ 生成的。

萜烯类是香椿挥发性风味物质中相对含量最高、种类最多的一类化合物, 对香椿风味起着重要作用。4个产地中洛阳香椿萜烯类相对含量最多, 达到87.36%。香椿中的萜烯类物质多为倍半萜烯( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ), 主要包括古巴烯、石竹烯、 $\pi$ -石竹烯、 $\beta$ -蛇床烯、 $\alpha$ -蛇床烯、蛇麻烯、[1R-(1R\*,4Z,9S\*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯、Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯。其中, 古巴烯、[1R-(1R\*,4Z,9S\*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯和 $\alpha$ -蛇床烯在4个产地香椿中均有检出, 且洛阳相对含量最高, 分别为5.38%、14.67%和7.56%。Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一碳三烯仅在洛阳地区检出, 相对含量为6.75%。此外, 石竹烯、 $\pi$ -石竹烯、 $\beta$ -蛇床烯、蛇麻烯等检出相对含量也较高。研究表明, 萜烯类物质大多具有花香、甜香及水果香等比较柔和的气味<sup>[24-25]</sup>, 起到中和噻吩类物质刺激性气味的作用。

醛酮类物质也是构成香椿主要香气特征的一大类物质, 其占总挥发性成分的3.90%~6.51%。4个产地香椿共同检出安息香醛、壬醛、2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛、3,5-辛二烯-2-酮、 $\beta$ -紫罗兰酮、4,7,7 $\alpha$ -三甲基-5,6,7,7 $\alpha$ -四氢-2-(4H)-苯并呋喃酮, 其中, 安息香醛相对含量最高, 占比1.35%~1.73%, 其具有特殊的苦杏仁、樱桃及坚果香味<sup>[26]</sup>, 常用作香料。另外, 仅在洛阳地区还检出 $\beta$ -环柠檬醛, 相对含量为0.33%, 阈值很低, 具有果香和清香<sup>[27]</sup>。这些均可能对香椿总体风味起加和作用。

酯醇类物质也是香椿香气成分的重要组成部分。酯类化合物大多具有水果香气<sup>[28-29]</sup>, 阈值一般较低, 4个产地中只有洛阳地区检出橙花叔醇酯, 相对含量为0.03%。而醇类物质仅在原阳和中牟两地检出, 主要包括苯甲醇、2-甲基-9-(1-丙烯-3-醇-2-基)二环[4.4.0]癸-2-烯-4-醇, 它们赋予香椿不同的香气特征, 对香椿复杂的香气均产生一定影响。

芳香烃类化合物检出相对含量较高, 占比4.87%~19.73%, 烃类化合物的阈值都很高, 一般对食品风味的贡献不大。另外, 4个产地香椿还检出4种吡嗪类物质, 包括2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2,3-二甲基-5-乙基吡嗪。其中2,3-二甲基-5-乙基吡嗪相对含量最高, 占比为0.90%~1.52%, 具有强烈的坚果味、烤味和甜味<sup>[30]</sup>。

### 3 结论

本研究对河南省原阳、中牟、安阳、洛阳4个产地香椿的基本成分及挥发性风味物质进行分析测定, 结果表明, 香椿的基本成分及挥发性风味物质呈现明显的产地差异性。洛阳香椿总蛋白、总皂苷、总生物碱、总黄酮含量均高于其他3个产地, 在总蛋白和总皂苷方面, 与其他3地具有显著差异, 在总生物碱与总黄酮方面, 除与安阳外, 与其他两地也都差异显著。4个产地均检出17种氨基酸, 种类丰富, 在氨基酸总量和必需氨基酸含量方面, 以洛阳香椿为最高, 这与蛋白质含量相吻合。4个产地香椿共检出75种挥发性物质, 其中原阳检出52种、中牟48种、安阳47种、洛阳46种, 4个产地相对含量高的均为萜烯类物质, 且洛阳检出数量最多。噻吩类物质因呈现刺激性气味, 与香椿特征香味有关, 主要香气物质可能为2,4-二甲基噻吩, 同时萜烯类、醛酮类、酯类、醇类等化合物的存在中和了这种刺激性气味, 各香气成分间相互作用, 共同构成了香椿独特的香气风味。

综合分析认为河南洛阳香椿品质优良, 由于各地土壤、气候等生长条件有差异, 导致不同地区香椿的基本营养成分及挥发性风味物质有很大差异, 因此应根据产品用途选择合适的产地, 以提高产品质量。

## 参考文献:

- [1] 陆长句, 张德纯, 王德棕. 香椿起源和分类地位的研究[J]. 植物研究, 2001, 21(2): 195-199. DOI:10.3969/j.issn.1673-5102.2001.02.008.
- [2] HUANG P J, HSEU Y C, LEE M S, et al. *In vitro* and *in vivo* activity of gallic acid and *Toona sinensis* leaf extracts against HL-60 human promyelocytic leukemia[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(10): 3489-3497. DOI:10.1016/j.fct.2012.06.046.
- [3] YANG C J, CHEN Y C, TSAI Y J, et al. *Toona sinensis* leaf aqueous extract displays activity against sepsis in both *in vitro* and *in vivo* models[J]. Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 2014, 30(6): 279-285. DOI:10.1016/j.kjms.2014.02.013.
- [4] ZHANG W, LI C, YOU L J, et al. Structural identification of compounds from *Toona sinensis* leaves with antioxidant and anticancer activities[J]. Journal of Functional Foods, 2014, 10: 427-435. DOI:10.1016/j.jff.2014.07.015.
- [5] 伍玉蕊, 万娅琼, 尤逢惠. 香椿保鲜加工现状与展望[J]. 安徽农学通报, 2012, 18(11): 183-184.
- [6] 周翔宇. 中国香椿属的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
- [7] 胡薇, 刘艳如, 缪妙青, 等. 多用途树种香椿的研究综述[J]. 福建林业科技, 2008, 35(1): 244-250. DOI:10.3969/j.issn.1002-7351.2008.01.058.
- [8] 王晓敏, 杨慧, 张乐, 等. 香椿废弃组织中总黄酮提取工艺优化及抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(11): 232-237.
- [9] 王超改, 杨慧. 香椿产业的现状及发展趋势[J]. 农产品加工, 2013(7): 8-10. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646.2013.07.004.
- [10] YANG Y, WANG J, XING Z E, et al. Identification of phenolics in Chinese toon and analysis of their content changes during storage[J]. Food Chemistry, 2011, 128: 831-838. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.03.071.
- [11] DONG X J, ZHU Y F, BAO G H, et al. New limonoids and a dihydrobenzofuran norlignan from the roots of *Toona sinensis*[J]. Molecules, 2013, 18: 2840-2850. DOI:10.3390/molecules18032840.
- [12] 王昌禄, 高蕾, 刘常金, 等. 不同产地香椿籽风味物质提取及成分分析[J]. 食品与机械, 2007, 23(2): 83-85; 125. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2007.02.023.
- [13] 刘常金, 江慎华, 王昌禄, 等. 不同季节与产地香椿黄酮及皂苷的含量变化[J]. 天津科技大学学报, 2006, 21(1): 18-20; 43. DOI:10.3969/j.issn.1672-6510.2006.01.006.
- [14] 卫生部. 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [15] 钟尉方, 王岳鸿, 刘红英. 响应面法优化盐地碱蓬草总黄酮提取工艺研究[J]. 核农学报, 2015, 29(6): 1135-1141. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2015.06.1135.
- [16] 王昌禄, 栾颖, 陈志强, 等. 薄层分离-分光光度法测定楝科植物中三萜皂苷含量[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(14): 5708-5710; 5712. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2008.14.009.
- [17] 周先强, 田丹妹, 余林健, 等. 阔叶十大功劳总生物碱提取及小檗碱含量测定[J]. 湖南中医药大学学报, 2015, 35(6): 17-20. DOI:10.3969/j.issn.1674-070X.2015.06.006.
- [18] 卫生部. 食品中氨基酸的测定: GB/T 5009.124—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [19] 成银, 高乃云, 张可佳. 硫醚类臭味物质的检测和去除技术研究进展[J]. 四川环境, 2011, 30(2): 119-124. DOI:10.3969/j.issn.1001-3644.2011.02.028.
- [20] EADY C C, KAMOI T, KATO M, et al. Silencing onion lachrymatory factor synthase causes a significant change in the sulfur secondary metabolite profile[J]. Plant Physiology, 2008, 147(4): 2096-2106. DOI:10.1104/pp.108.123273.
- [21] KYUNG K H. Thermal generation and antimicrobial activity of unusual heterocyclic sulfur compounds in garlic[J]. Food Science and Biotechnology, 2008, 17(5): 1032-1037.
- [22] WANG S, YANG S, REN L, et al. Determination of organophosphorus pesticides in leeks (*Allium porrum* L.) by GC-FPD[J]. Chromatographia, 2009, 69(1): 79-84. DOI:10.1365/s10337-008-0816-y.
- [23] 张杰. 香椿挥发性成分的分析及其呈香机理的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2013.
- [24] LAURA C, FELIPE A J, JUAN C. Characterisation of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography-olfactometry: quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1866-1871.
- [25] HGAND T, ROUSEFF R L. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 998(1): 201-211. DOI:10.1016/S0021-9673(03)00524-7.
- [26] 李祖光, 曹慧, 刘力, 等. 紫丁香鲜花香气化学成分的研究[J]. 浙江林学院学报, 2006, 23(2): 159-162. DOI:10.3969/j.issn.2095-0756.2006.02.009.
- [27] 曾敏, 龚正礼. 超声辅助室温冲泡绿茶的条件筛选和品质分析[J]. 食品科学, 2014, 35(10): 315-319. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201410058.
- [28] 乔宇, 谢笔钧, 张妍, 等. 三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5): 1452-1458. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2008.05.025.
- [29] SERKAN S, GONCA G C. Analysis of volatile compounds of wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by simultaneous distillation extraction (SDE) and GC-MS[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(2): 232-235. DOI:10.1016/j.microc.2009.07.010.
- [30] 李丽, 高彦祥, 袁芳. 坚果焙烤香气化合物的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2011(3): 164-169; 200. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2011.03.028.