

不同醇化期烟叶感官质量与酸性及碱性致香成分的关系研究

徐海涛, 王正峰, 岳勇, 许锴霖, 周仕禄, 张东海, 刘月霞, 齐清美, 潘明毅

(山东中烟工业有限责任公司技术中心, 山东济南 250100)

摘要 选取国内福建、湖南、山东、云南、贵州、河南、四川 7 个省份具有代表性的烟叶样品 B2F、C3F, 国外巴西 L2OAT、津巴布韦 B1LT 烟叶样品, 在自然醇化的条件下, 从烟叶复烤打叶计时起, 分别以醇化时间 12、18、24、30、36 个月抽取并制备检测试样样品, 连续跟踪监测分析 2006、2007 和 2008 年 3 年烟叶试样, 共检测 240 个样品, 采用气相色谱-质谱联用方法分析检测其中的酸性、碱性致香成分, 找出其最佳的醇化期, 并对其中到达最佳醇化期时酸性、碱性成分总量的比值进行统计分析, 同时进行感官评价。研究发现, 烟叶达到最佳醇化区间时, 其酸性、碱性致香成分总量的比值约为 200, 波动范围 ± 50 ; 烟叶在自然醇化的过程中, 酸性成分与碱性成分的变化直接影响内在感官质量。当两类成分含量比值处于一定范围时, 感官质量达到最佳状态。

关键词 烟草; 醇化; 致香物质; 感官评价

中图分类号 S572 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)29-11825-04

Study of Relationship between Sensory Quality of Tobacco and Aroma Components of Acid and Alkaline in Different Alcoholization Stages
XU Hai-tao et al (Technology Center of Shandong Tobacco Industry Limited Liability Company, Jinan, Shandong 250100)

Abstract Selecting Fujian, Hunan, Shandong, Yunnan, Guizhou, Henan, Sichuan representative tobacco leaf samples B2F, C3F, Brazil L2OAT, Zimbabwe B1LT foreign tobacco samples, in the natural alcoholization conditions, timing from tobacco redrying, the test samples were extracted and prepared by alcoholization time 12, 18, 24, 30, 36 months. Totally 240 samples in 2006, 2007, 2008 were monitored and analyzed. The gas chromatography-mass spectrometry method was adopted for analysis of acid, alkaline aroma constituents. The optimum alcoholization stage was found out, the ratio of acidic, alkaline content of which reached the optimum alcoholization stage, and sensory evaluation was analyzed and sensory evaluation was conducted. The results showed that when achieve the best tobacco alcoholization interval, ratio of acidic, alkaline aroma constituents content is about 200, the fluctuation range of ± 50 ; during the process of natural alcoholization, changes of acid components and basic components directly affect the internal sensory quality. When the contents of two kinds of components ratio in a certain range, the sensory quality achieves the optimum state.

Key words Tobacco; Alcoholization; Aroma components; Sensory evaluation

烟叶醇化是改善烟叶香味品质、提高可用性的重要环节。

烟叶香味成分动态变化是烟叶自然陈化过程品质改善的一个明显特征。烟叶感官评吸质量是烟叶内在质量最直接的体现, 感官质量的改善是烟叶醇化的另一个显著特征。烟叶在醇化期间由于其内在物质发生复杂的化学变化, 对烟叶感官质量产生较大影响; 同时, 通过醇化可以使烟叶化学成分更趋合理。陈万年等研究认为, 烟叶在醇化期间的感官评吸质量变化随时间变化呈抛物线关系, 在此期间内达到感官评吸质量最佳值^[1]。大量的研究表明, 烟叶感官质量与香味物质含量及烟叶质量密切相关, 自然陈化期间香气物质发生较大变化; 随着陈化时间的延长, 烟叶中大多数香气物质成分的含量持续上升, 尤其是低分子量的成分上升明显, 香味成分在陈化初期呈缓慢增加趋势并达到最大值, 后期开始下降, 并符合二次曲线变化规律; 香味成分的变化与感官质量呈正相关关系, 酸性物质、酮类物质总量与感官质量的相关性良好^[2-5]。但迄今为止, 其研究结果多为定性的结论。笔者对烤烟自然醇化过程中主要酸性、碱性致香成分及感官质量的变化进行了研究。采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法分析了不同醇化期烟叶中酸性、碱性致香成分的变化, 并对不同醇化期酸性、碱性成分总量的比值进行了统计分析, 寻找其最佳的醇化期, 以期为企业合理利用烟叶资源、提高并稳定卷烟质量提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 取样及制样。烟叶样品由山东中烟工业公司技术中心提供。选取国内外具有代表性的烟叶样品, 包括福建、湖南、山东、云南、贵州、河南、四川 7 个省份 B2F、C3F 2 个等级以及巴西 L2OAT、津巴布韦 B1LT 烟叶, 从烟叶复烤打叶时起在自然醇化的条件下, 分别以醇化时间 12、18、24、30、36 个月抽取并制备检测试样样品, 连续跟踪监测 2006、2007 和 2008 年 3 年烟叶分析检测, 共检测 240 个样品。取样烟叶磨粉过 60 目筛后置于冰箱内存放, 以保持样品取样时的状态。

1.1.2 主要仪器。6890/5975 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; ASE200 加速溶剂萃取仪, 美国 Dionex 公司; 分析天平(感量 0.000 1 g), 德国 Sartorius 公司; 同时蒸馏萃取仪, 郑州烟草研究院。

GC-MS 条件: 气相毛细管柱为 HP-5MS(60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) 弹性石英毛细管柱; 载气为氦气; 进样口温度 240 $^{\circ}$ C; 柱流速 1.2 ml/min, 进样量 1 L; 分流比 20:1; 升温程序: 起始温度 140 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C/min 升到 230 $^{\circ}$ C, 20 $^{\circ}$ C/min 升到 270 $^{\circ}$ C, 保持 15 min。离子源 EI, 气质接口温度 270 $^{\circ}$ C, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C, 电子倍增器电压 1 894 V, 电子能量 69.9 eV。

1.1.3 主要试剂。二氯甲烷、乙腈, 均为色谱纯, 美国 J&T Baker 公司; 无水硫酸钠、内标烟酸甲酯, 均为分析纯, 美国 J&T Baker 公司; 甲酸、乙酸、羟基乙酸、丙酸、丁酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、己酸、2-呋喃甲酸、庚酸、苯甲酸、辛酸、壬酸, Sigma 公司; 衍生化试剂 BSTFA, 北京绿百草科技发展有限公司; 烟酸甲酯, 广拓化学(上海)有限公司。

基金项目 山东中烟公司资助项目(200816)。

作者简介 徐海涛(1965-), 男, 山东日照人, 高级工程师, 从事烟草化学分析研究, E-mail: xuhaitaodahai@163.com。

收稿日期 2013-09-28

1.2 烟叶挥发性有机酸的分析方法

1.2.1 挥发性有机酸标液及内标溶液的配制。分别配制有机酸贮备液:A(甲酸、乙酸、羟基乙酸);B(丙酸、丁酸、2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、戊酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、己酸、2-呋喃甲酸、庚酸、苯甲酸、辛酸、壬酸)。分别移取一定量的A、B贮备液到50 ml的容量瓶中,以乙腈定容至刻度,摇匀,得到有机酸标准溶液。

内标配制:用乙酸苯酚酯作内标,准确称取0.320 0 g乙酸苯酚酯,用二氯甲烷定容至100 ml,配成内标标准溶液,其含量为3.200 g/L。

1.2.2 工作曲线。准确移取5个不同体积的有机酸标准溶液,分别置于25 ml容量瓶中,加入内标溶液,混合溶液定容、摇匀,得到一系列不同浓度的标准溶液。

取不同浓度的标准溶液各1.0 ml,加入BSTFA在水浴60℃进行衍生化反应后,取出冷至室温后,用气质联用仪进样分析,采用对照标样和样品的色谱图、保留时间和标样加入法进行定性分析,特征离子检测和内标法进行定量分析。

1.2.3 样品处理及分析。准确称取0.500 g烟末,装入萃取池中,加入内标反-2-己烯酸溶液和肉桂酸溶液,进行加速溶剂萃取。萃取液过0.45 μm滤膜过滤后,取1 ml转入色谱瓶中,加入100 μl BSTFA,密封,在60℃水浴中衍生化反应后,取出冷却至室温后进样分析。

1.2.4 定性定量分析。选择化合物的特征离子为定量离子,以其定量离子面积和内标定量离子面积比计算其相对含量。

1.3 烟叶碱性香味成分分析方法

1.3.1 样品前处理。取25 g烟末进行同时蒸馏萃取,萃取完成后,加入无水硫酸钠干燥过夜。将萃取液浓缩至1 ml,加入内标烟酸甲酯,进行气相色谱-质谱分析。

1.3.2 定性定量分析。选择化合物的特征离子为定量离子,以其定量离子面积和内标定量离子面积比计算其相对含量。分析的烟叶中致香成分见表1,其中碱性成分21种、酸

表1 致香成分清单

序号	碱性成分	酸性成分
1	吡嗪	甲酸
2	2-甲基吡啶	乙酸
3	2,6-二甲基吡啶	丙酸
4	噻唑	丁酸
5	甲基吡嗪	2-甲基丁酸
6	2,5-二甲基吡啶	3-甲基丁酸
7	2,6-二甲基吡啶	戊酸
8	2,4-二甲基吡啶	3-甲基戊酸
9	2,3-二甲基吡啶	4-甲基戊酸
10	三甲基吡嗪	癸酸
11	四甲基吡嗪	己酸
12	2,3,5-三甲基吡啶	乳酸
13	2-吡啶甲醛	羟基乙酸
14	2-乙酰吡啶	2-呋喃甲酸
15	3-吡啶甲醛	庚酸
16	3-乙酰吡啶	苯甲酸
17	喹啉	辛酸
18	异喹啉	壬酸
19	吡啶	-
20	2,3-联吡啶	-
21	3-甲基吡啶	-

性成分18种。

1.4 挥发酸及挥发碱测定方法重复性、回收率和定量限 挥发酸及挥发碱测定方法的重复性、回收率和定量限见表2、3。

表2 挥发酸测定方法的重复性、回收率和定量限(n=5)

化合物	相对标准偏差 (RSD) // %	回收率 %	定量限 μg/g
甲酸	4.13	98.6	38.157
乙酸	3.33	95.3	45.727
丙酸	4.59	89.7	0.410
丁酸	6.18	84.4	0.337
2-甲基丁酸	6.07	89.1	0.460
3-甲基丁酸	6.44	92.5	0.123
戊酸	4.35	81.1	0.267
3-甲基戊酸	5.34	92.2	0.247
4-甲基戊酸	-	-	0.143
己酸	6.36	83.6	0.453
乳酸	2.11	86.1	7.647
羟基乙酸	4.02	89.1	3.577
2-呋喃甲酸	2.79	86.5	0.757
庚酸	4.70	96.6	0.347
苯甲酸	2.58	95.8	0.933
辛酸	5.42	96.7	0.327
壬酸	7.08	102.7	0.833
癸酸	6.06	92.9	0.083

表3 挥发碱测定方法的重复性、回收率和定量限(n=5)

化合物	相对标准偏差 (RSD) // %	回收率 %	定量限 μg/g
吡嗪	4.03	96.6	36.158
2-甲基吡啶	3.30	93.3	44.722
2,6-二甲基吡啶	3.49	80.5	0.410
噻唑	5.18	88.4	0.335
甲基吡嗪	5.17	85.2	0.471
2,5-二甲基吡啶	5.64	90.4	0.132
2,6-二甲基吡啶	5.35	82.3	0.256
2,4-二甲基吡啶	4.44	93.4	0.277
2,3-二甲基吡啶	3.75	89.3	0.144
三甲基吡嗪	5.46	83.6	0.467
四甲基吡嗪	2.01	86.1	7.674
2,3,5-三甲基吡啶	3.02	85.1	3.477
2-吡啶甲醛	2.69	84.3	0.776
2-乙酰吡啶	3.60	95.5	0.347
3-吡啶甲醛	4.54	95.6	0.903
3-乙酰吡啶	4.41	97.6	0.327
喹啉	6.08	101.7	0.803
异喹啉	5.56	93.8	0.083
吡啶	4.45	99.1	0.895
2,3-联吡啶	3.07	89.4	0.675
3-甲基吡啶	3.43	89.8	0.786

1.5 感官评价方法 采用山东中烟公司技术中心制定的“单料烟叶感官品质评价方法”,将各试样烟叶分别切丝并卷制成单料烟支,组织省级以上专家组成评吸小组对醇化期间的试样进行评价,评价前统一平衡水分,从香型、香气质、香气量、透法性、刺激性、余味进行评价。

2 结果与分析

2.1 总体感官质量分析 通过对2006、2007、2008年醇化烟叶试样的跟踪感官质量评价得出,烟叶在自然陈化期间,9个产地烟叶总体感官质量都呈现出感官综合质量随醇化时间不断改善而后逐步降低的趋势,2006年度、2007年度、2008

年度烟叶变化趋势基本一致,仅总体感官质量达到最高峰所需时间略有不同。由于感官质量评价受人为主观因素的影响和制约,以及不同年度烟叶基础物质的差异,因此将感官最佳期时间通过取平均值确定,不同产区烟叶陈化期间感官综合质量最佳时间见表 4。

表 4 不同产区烟叶陈化期间感官综合质量最佳时间 个月

产地	等级	最佳醇化时间			
		2006 年	2007 年	2008 年	3 年平均
福建	B2F	22	20	21	21
	C3F	21	20	21	21
湖南	B2F	30	25	25	26
	C3F	30	22	22	26
山东	B2F	33	30	32	30
	C3F	32	25	25	30
云南	B2F	26	25	26	25
	C3F	25	23	24	25
贵州	B2F	33	25	25	27
	C3F	33	25	23	27
河南	B2F	30	28	25	27
	C3F	28	26	23	27
四川	B2F	30	28	25	27
	C3F	29	27	25	27
巴西	L2OAT	28	25	26	27
津巴布韦	BILT(06)	29	28	26	27

从烟叶打叶复烤计时起,通过对 2006 年度、2007 年度、2008 年度烟叶感官综合质量达到最佳时间,以月份为单位结果平均统计,烟叶自然醇化到达最佳期时间福建烟叶最短约 21 个月,山东烟叶最长约 30 个月,湖南、云南、贵州、河南、四川、巴西、津巴布韦约烟叶 25~27 个月。

2.2 酸性、碱性致香成分总量检测结果分析 通过对 2006、2007、2008 年醇化烟叶试样中的酸性、碱性成分跟踪分析检测,分别对福建、湖南、山东、云南、贵州、河南、四川、巴西和津巴布韦最佳醇化期间试样中的酸性、碱性成分总量进行统计,并计算其酸性成分与碱性成分总量比值,结果分别见表 5、6、7。

表 5 2006 年不同地区烟叶最佳醇化期酸性成分、碱性成分总量及比值

产地	等级	酸总量// $\mu\text{g/g}$	碱总量// $\mu\text{g/g}$	比值
福建	B2F	758.7	3.8	199
	C3F	645.6	3.2	201
湖南	B2F	689.6	3.5	197
	C3F	563.2	2.6	216
山东	B2F	697.8	3.7	188
	C3F	574.6	2.7	212
云南	B2F	508.9	2.5	203
	C3F	436.4	1.8	242
贵州	B2F	632.5	3.1	204
	C3F	556.8	2.7	206
河南	B2F	704.3	3.4	207
	C3F	672.4	2.8	240
四川	B2F	805.3	4.3	187
	C3F	774.5	3.9	198
巴西	L2OAT	627.2	3.4	184
津巴布韦	BILT(06)	692.6	3.8	182

表 6 2007 年不同地区烟叶最佳醇化期酸性成分、碱性成分总量及比值

产地	等级	酸总量// $\mu\text{g/g}$	碱总量// $\mu\text{g/g}$	比值
福建	B2F	697.5	3.6	194
	C3F	588.3	2.8	210
湖南	B2F	678.6	3.3	206
	C3F	543.2	2.4	226
山东	B2F	674.4	3.4	198
	C3F	563.5	2.5	225
云南	B2F	487.9	2.2	222
	C3F	421.2	1.7	248
贵州	B2F	612.8	2.9	211
	C3F	523.3	2.6	201
河南	B2F	689.6	3.3	209
	C3F	643.2	3.2	201
四川	B2F	824.7	4.4	187
	C3F	756.4	3.7	204
巴西	L2OAT	607.5	3.1	196
津巴布韦	BILT(06)	676.8	3.6	188

表 7 2008 年不同地区烟叶最佳醇化期酸性成分、碱性成分总量及比值及 2006~2008 年平均比值

产地	等级	酸总量	碱总量	比值	3 年平均
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$		比值
福建	B2F	686.4	3.3	208	200
	C3F	594.2	2.7	220	211
湖南	B2F	669.4	3.3	203	202
	C3F	544.1	2.5	218	220
山东	B2F	684.6	3.6	190	192
	C3F	583.4	2.5	233	224
云南	B2F	467.4	2.3	203	210
	C3F	451.6	1.8	251	247
贵州	B2F	609.3	2.9	210	208
	C3F	518.3	2.3	225	211
河南	B2F	657.4	3.3	199	205
	C3F	628.3	3.0	209	217
四川	B2F	836.7	4.0	209	195
	C3F	748.5	3.7	202	202
巴西	L2OAT	624.6	3.1	201	194
津巴布韦	BILT(06)	686.4	3.6	191	187

不同地区烟叶最佳醇化期酸性成分与碱性成分总量比值统计结果:平均值 207、最大值 247、最小值 187、标准偏差 14.6,由此可以判定当烟叶到达最佳醇化期时,酸性成分与碱性成分总量比值为 200,波动范围 ± 50 。采用酸性、碱性成分的总量比值 200 ± 50 可以判定烟叶到达最佳使用期的定量指标之一。

2.3 酸性、碱性致香成分总量变化趋势分析 通过对 2006 年醇化烟叶试样中的酸性、碱性成分跟踪分析检测,分别对福建、湖南、山东、云南、贵州、河南、四川、巴西和津巴布韦烟叶醇化 12、18、24、30 和 36 个月时间,对试样中的酸性、碱性成分总量进行统计,结果分别见表 8、9。

表 8、9 烟叶不同醇化期酸性成分与碱性成分总量的测定结果表明,研究试样的醇化期间酸性成分总量呈现增加的趋势(图 1),而碱性成分总量呈降低的趋势(图 2),达到最佳醇化时处于平衡点。

表8 2006年不同地区烟叶醇化期酸性成分变化 $\mu\text{g/g}$

产地	等级	不同醇化期酸性组分测定结果				
		12个月	18个月	24个月	30个月	36个月
福建	B2F	583.4	603.2	758.7	788.4	801.4
	C3F	532.1	566.3	645.6	676.3	703.4
湖南	B2F	554.2	567.8	667.3	689.6	690.5
	C3F	452.3	467.3	506.4	563.2	577.4
山东	B2F	567.4	577.5	625.4	697.8	704.3
	C3F	453.8	549.5	560.5	574.6	607.4
云南	B2F	446.5	475.4	508.9	523.7	553.1
	C3F	387.3	403.6	436.4	457.4	478.8
贵州	B2F	543.4	583.3	608.5	632.5	667.4
	C3F	514.3	533.2	545.5	556.8	568.8
河南	B2F	567.4	596.4	654.3	704.3	725.5
	C3F	554.6	589.0	632.1	672.4	698.3
四川	B2F	678.9	708.5	776.9	805.3	825.5
	C3F	613.4	678.5	754.6	774.5	780.3
巴西	L2OAT	567.7	598.7	615.6	627.2	634.3
津巴布韦	B1LT(06)	547.8	679.7	680.1	692.6	701.2
合计		8564.5	9177.9	9976.8	10436.6	10717.6

表9 2006年不同地区烟叶醇化期碱性成分变化 $\mu\text{g/g}$

产地	等级	不同醇化期碱性组分测定结果				
		12个月	18个月	24个月	30个月	36个月
福建	B2F	5.4	4.6	3.8	4.1	4.4
	C3F	4.4	4.0	3.2	2.8	2.0
湖南	B2F	4.9	4.0	4.1	3.5	3.0
	C3F	3.1	2.8	2.6	2.6	2.3
山东	B2F	4.4	4.0	3.9	3.7	3.6
	C3F	3.0	2.6	2.7	2.7	2.6
云南	B2F	4.8	3.7	2.5	2.2	2.0
	C3F	2.8	2.2	1.8	1.7	1.5
贵州	B2F	5.4	4.3	3.8	3.1	2.9
	C3F	4.3	3.6	3.3	2.7	2.0
河南	B2F	5.3	4.7	4.0	3.4	3.0
	C3F	3.3	3.2	3.0	2.8	2.5
四川	B2F	5.8	5.0	4.6	4.3	4.3
	C3F	4.0	4.0	3.9	3.9	3.7
巴西	L2OAT	6.7	5.8	4.3	3.4	3.2
津巴布韦	B1LT(06)	6.1	5.5	4.6	3.8	3.4
合计		73.7	64.0	56.1	50.7	46.4

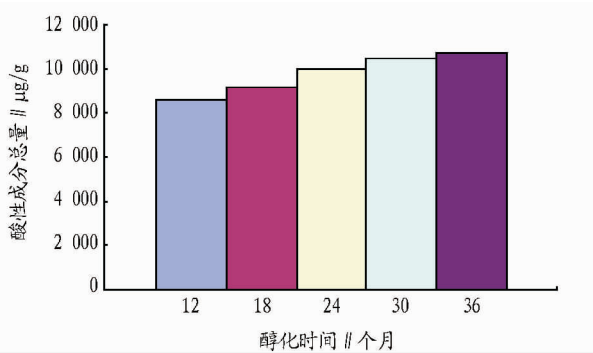


图1 醇化期间酸性组分总量变化趋势

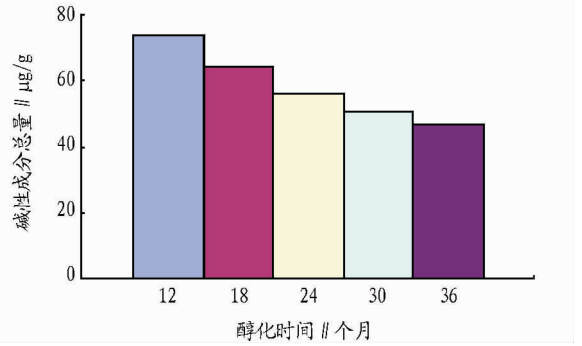


图2 醇化期间碱性组分总量变化趋势

3 结论

烟叶的感官质量与烟叶中的化学成分密切相关,烟叶在自然醇化过程中酸性成分与碱性成分存在平衡,并直接影响烟叶的内在感官质量,当酸性成分与碱性成分比值处于一定范围时,感官质量达到最佳的状态。通过选取国内外具有代表性的福建、湖南、山东、云南、贵州、河南、四川7个省份B2F、C3F 2个等级烟叶和巴西L2OAT烟叶以及津巴布韦B1LT烟叶样品,分别以醇化时间12、18、24、30、36个月抽取并检测试样样品,连续跟踪监测2006、2007、2008年3年烟叶感官质量评价以及最佳醇化期时酸性、碱性成分总量的比值。结果表明,当酸性、碱性成分总量的比值处于一定范围时,感官质量达到最佳的状态。当烟叶到达最佳醇化期时,酸性成分与碱性成分总量比值为200,波动范围 ± 50 。采用酸性成分与碱性成分的总量比值 200 ± 50 可以作为判定烟叶到达最佳使用期的定量指标之一,该指标的适用性还需要在实际的应用中进一步验证。

参考文献

- [1] 陈万年,宋纪真,范坚强,等. 福建和云南烤烟片片的最佳醇化期及适宜贮存时间研究[J]. 烟草科技,2003(7):9-12.
- [2] 范坚强,宋纪真,陈万年,等. 醇化过程中烤烟片烟化学成分的变化[J]. 烟草科技,2003(8):19-22.
- [3] 郭俊成,程晓蕾. 烤烟陈化期间理化变化对品质影响的初探[J]. 安徽烟草科技,1993(2):29-30.
- [4] 韩锦峰. 自然醇化与人工发酵对烤烟化学成分变化的影响比较研究[J]. 烟草科技,1999(1):3-5.
- [5] 李炎强,胡有持,朱忠,等. 云南烤烟复烤叶片陈化过程香味成分的变化及与感官评价的关系研究[J]. 中国烟草学报,2004(1):1-8.
- [6] 朱大恒,韩锦峰. 烤烟自然醇化和人工发酵过程中香气成分变化的研究[J]. 中国烟草学报,1999(4):6-11.

(上接第11801页)

- [10] 王飞,崔江惠,张毅功,等. 河北省主要矿区复垦复绿土地适宜性评价研究[J]. 农机化研究,2011(1):34-39.
- [11] 唐颖,贾海峰,王军,等. 基于遥感技术的北京市平原区砂石坑识别探索[J]. 遥感信息,2008(4):76-81.
- [12] 魏军,邵霞. 北京砂石坑治理与对策研究[J]. 绿化与生活,2006(5):19-22.

- [13] 杨鸣婵,姜其贵. 北京市平原区砂石坑综合治理利用思路[J]. 水利规划与设计,2001(3):46-49.
- [14] 魏京辉,杨东方,姜其贵. 北京砂石坑综合评价指标体系及功能分类[J]. 北京规划建设,2010(2):24-26.
- [15] 龙瀛,何永. 昌平西部砂石坑生态修复规划[J]. 北京规划建设,2007(1):98-101.
- [16] 国土资源局. 北京市废弃砂石坑调查报告[R]. 2009.