

GC-MS 法结合 AMDIS 及保留时间分析槐花提取物成分

金晶, 赵新海* (贵州中烟工业有限责任公司技术中心, 贵州贵阳 550009)

摘要 [目的]全面准确解析槐花香气成分,分析各成分对槐花香气的影。[方法]采用气相色谱质谱法(GC-MS)检测槐花水中蒸馏-二氯甲烷萃取的提取物,结果采用美国质谱解卷积和识别系统(AMDIS)解析,结合保留时间对提取物成分进行定性分析,峰面积归一化法进行定量分析。[结果]槐花中含量较高的挥发性成分有氧化石竹烯、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、植酮、环氧蛇麻烯等。[结论]研究可为槐花综合利用、槐花香味香精研发提供理论依据。

关键词 槐花;挥发性香味成分;水中蒸馏;气相色谱-质谱联用;保留时间

中图分类号 TS264.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)21-0085-04

Determination of Components in *Sophora japonica* L. Flower Extract by GC-MS Combined with AMDIS and Retention Time

JIN Jing, ZHAO Xin-hai* (Technology center, China Tobacco Guizhou Industrial Co., Ltd., Guiyang, Guizhou 550009)

Abstract [Objective] To analyze the aroma components of *Sophora japonica* L. flower, and to analyze the effect of various components on the aroma of *Sophora japonica* L. [Method] Extracts the *Sophora japonica* L. flower by distillation. The extract was analyzed by GC-MS. AMDIS combined with retention time was used for quantification analysis of the volatile components, and the peak area normalization method was used for quantitative analysis. [Results] The major content of volatile components in *Sophora japonica* L. flower were caryophyllene oxide, linalool, 1-Xin dilute-3- alcohol, and ketone, epoxidation of dilute hops etc.. [Conclusion] This study provides a theoretical basis for the comprehensive utilization of *Sophora japonica* L. and the research and development of the *Sophora japonica* L. flower fragrance development.

Key words *Sophora japonica* L. flower; Volatile flavor components; Steam distillation; GC-MS; Retention time

刺槐(*Robinia Pseudoacacia* L.)又名洋槐,是豆科刺槐属落叶乔木。槐花是洋槐树的花蕾,夏初开放,可入药、食用,具有凉血泄热、抗菌凝血及清肝明目等功效^[1-2]。槐花气味芬芳,香气持久,是一种有开发利用价值的香原料。对槐花的香味物质,即挥发性化合物进行提取、分析研究,有助于槐花香味香精的研发,以及槐花的综合利用。

在以往的文献报道中对槐花挥发性化合物进行提取主要方法有溶剂浸提法、水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取法,成分分析方法主要是气相色谱-质谱(GC-MS)联用法。龙春焯等^[3]、王美兰等^[4]于1991年发表了对槐花精油化学成分的研究结果,在当时的GC-MS联用仪和检索谱库条件下,分别鉴定了近40种化合物,主要成分有芳樟醇、香叶醇、苯甲醇、苯乙醇、壬内酯、橙花叔醇等。李兆琳等^[5]在1993年报道了乙酸乙酯、乙酸、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、苯甲醇、苯乙醇、石榴酸等51个槐花挥发油化学成分。贾春晓等^[6]采用同时蒸馏萃取法提取郑州地区槐花,分析确定了郑州槐花挥发油的48种成分,经过与贵阳、兰州地区的槐花挥发油成分进行对比,发现不同地区槐花香气有细微差异。周富臣等^[1,7]用GC-MS法研究槐花浸膏石油醚净油,鉴定出9种挥发性和半挥发性成分,并介绍了槐花净油在卷烟加香中起到的掩盖杂气、增加香气量、改善干燥感方面的作用。

保留指数(RI),又称科瓦茨指数,是色谱定性分析的重要参考指标,目前鲜有采用保留指数法对槐花提取物成分分析的报道。笔者在前人研究的基础上,运用GC-MS法检测槐花水中蒸馏提取物,所得质谱图通过美国质谱解卷积和识别系统(AMDIS)解析,结合保留时间对化合物进行综合评价定性,并对每种化合物的CAS编号加以标注,避免因不同

命名法带来的误会以期对槐花中的挥发性成分有更加全面和准确的解析。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 材料与试剂。新鲜槐花,2016年4月采自贵阳卷烟厂厂区;去离子水,德国Milli-Q超纯水系统;二氯甲烷(色谱醇)、无水硫酸钠(优级醇),天津科密欧化学试剂公司;C₁₀~C₂₈正构烷烃混合标准溶液,百灵威科技有限公司。

1.1.2 主要仪器设备。Trace 1310/ISQ 气相色谱-质谱联用仪,美国赛默飞世尔公司;氮吹仪,上海安谱实验科技公司;MH-5000可调试加热套,北京科伟永兴仪器有限公司;分析天平AG104(感量:0.1 mg),瑞士梅特勒-托利多公司;0.22 μm有机相滤膜,上海讯同机械有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备。准确称量500 g新鲜槐花装入5 000 mL圆底烧瓶,加入2 000 mL去离子水,加热沸腾4 h,收集蒸馏液,二氯甲烷萃取后加入无水硫酸钠干燥,收集,25℃室温条件下氮吹浓缩至2 mL,待GC-MS检测。

取10 μL C₁₀~C₂₈正构烷烃混合标准溶液,用二氯甲烷稀释,待GC-MS检测。

1.2.2 GC-MS条件。色谱柱色谱条件:色谱柱为Agilent DB-WAXER 122-7362(60.00 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度300℃;程序升温:起始温度40℃,以4℃/min升温至220℃,再以10℃升温至240℃保持10 min;载气为高纯氮气(纯度≥99.999%),流量1.0 mL/min(恒流模式);进样量1 μL,分流比10:1。

质谱条件:电子轰击(EI)电离;电子能量70 eV;离子源温度300℃;传输线温度300℃;四级杆温度150℃;扫描范围(m/z)30~400;溶剂延迟时间8.4 min。

1.2.3 AMDIS参数设定。化合物峰宽:20;相邻峰相减:2;

作者简介 金晶(1980—),女,贵州贵阳人,助理工程师,硕士,从事烟用香精香料研究。*通讯作者,从事天然产物提取研究。

收稿日期 2017-06-23

分辨率:高;灵敏度:低;形状要求:中等。

1.2.4 定性定量方法 正构烷烃标准品与槐花提取样品在相同 GC-MS 条件下测定,按下式计算槐花样品各成分保留时间(RI):

$$RI = 100Z + \frac{100 \times (T_{RX} - T_{RZ})}{T_{R(Z+1)} - T_{RZ}} \quad (1)$$

式中, T_{RX} 为被测成分 X 保留时间, T_{RZ} 和 $T_{R(Z+1)}$ 分别为在该组分出峰时间前后出峰的正构烷烃保留时间,Z 为正构烷烃碳数,这几个保留时间的关系为 $T_{RZ} < T_{RX} < T_{R(Z+1)}$ [8]。

根据 NIST 2.2 标准谱库检索结果,仅保留匹配度大于 800(最大值为 1 000)的化合物,结合数据库中 RI 值,对槐花提取物样品的总离子流图中各色谱峰进行综合定性分析,并采用峰面积归一化法进行定量,得到各组分相对含量。

2 结果与分析

2.1 槐花提取物成分鉴定 按照“1.2.2”条件对槐花提取物进行 GC-MS 检测,根据式(1)计算保留指数,使用 AMDIS 软件提取特征离子并检索标准谱库,人工综合分析对各成分质谱图进行定性。

结果如表 1 所示,从槐花水中蒸馏提取物中共鉴别出 79 种成分,占色谱总流出物的 57.73%。鉴定出的化合物中醇类化合物和烯类化合物相对含量较大,分别为 24.48% 和 14.55%,其次是酮类化合物占 5.17%,醛类化合物占 3.53%,酯类占 3.10%,还有 6.90% 其他化合物。含量较高的组分有氧化石竹烯(11.74%)、芳樟醇(4.22%)、1-辛烯-3-醇(3.65%)、植酮(2.98%)、环氧化蛇麻烯 II(2.66%)、苯乙醇(2.26%)、苯甲醇(1.81%)、长叶松香芹酮(1.77%)、法尼醇(1.64%)、己醛(1.21%)等。

与已有的文献报道^[1,3-5]进行比较发现,该研究所鉴定

的化合物,有 19 种在以往的研究中也曾被识别出来,它们是苯甲醇、苯乙醇、芳樟醇、反式-氧化芳樟醇、顺-芳樟醇、香叶醇、橙花叔醇、1-辛烯-3-醇、4-松油醇、植醇(绿叶醇)、烟酸甲酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、壬醛、十二醛(即月桂醛)、苯甲醛、3-辛酮、吡啶、乙酸。而在此次研究中检测识别出的其他化合物,包括一些相对含量较大的化合物,比如氧化石竹烯、长叶松香辛酮、法尼醇等,则是第 1 次在槐花提取物中发现并报道。不同研究得出的槐花提取物成分及其含量均有差异,原因一方面来自不同年份、地域、气候条件的变化,另一方面也取决于槐花的提取分离方法、所用试剂、色谱柱极性以及仪器参数条件不同等因素。该研究采用水中蒸馏法,在加热过程中存在某些化合物发生氧化、重排、聚合反应的可能。

2.2 槐花挥发性香气成分分析 槐花的香气成分主要集中在挥发油中,故其所含的挥发性有机化合物决定着槐花的嗅香。各成分均有其独特的特征香气:氧化石竹烯具有甜蜜的木屑、胡萝卜的芳香;环氧化蛇麻烯则有啤酒花、臭鼬的气味^[9];芳樟醇具有浓郁的甜木香气,似玫瑰、柑橘、甜花的微弱香味,香气柔美,清透持久;1-辛烯-3-醇,也称蘑菇醇,具有蘑菇和泥土的芳香;柠檬烯具有令人愉快的柠檬样香气,松脂类及无樟脑气味;4-松油醇呈现温暖的胡椒气味,泥土气息和陈腐木材味道;壬醛具有浓郁的脂肪气味,经稀释则呈现橙子和玫瑰的气息^[10-11]。

该研究中,表 1 中其他微量成分不进行逐一论述,但并不代表它们对槐花特征香味的贡献一定就小,笔者建议在以后的研究中可以结合感官评价,将每种化合物的嗅觉阈值纳入考量范围,进一步评价,深入探讨对槐花特征香味起决定性作用的成分。

表 1 槐花挥发性成分及相对含量

Table 1 Volatile components and relative contents of Sophora Japonica flower

化合物种类 Compound species	保留时间 Retention time//min	化合物名称 Compound name	CAS 号 CAS NO.	相对含量 Relative content//%	匹配度 Match	RI 实测值 Measured RI/ 数据库值 Reference RI
醛类 Aldehyde	12.09	己醛	66-25-1	1.21	924	1 087/1 083 ± 8
	13.60	反式-2-戊烯醛	1576-87-0	0.02	864	1 136/1 127 ± 6
	15.40	庚醛	111-71-7	0.05	897	1 192/1 184 ± 9
	16.58	反式-2-己烯醛	505-57-7	0.18	907	1 227/1 216 ± 8
	17.31	顺-4-庚烯醛	6728-31-0	0.01	861	1 249/1 240 ± 9
	18.91	辛醛	124-13-0	0.01	849	1 296/1 289 ± 9
	20.00	顺-2-庚烯醛	57266-86-1	0.01	901	1 329/1 322 ± 9
	20.19	反式-2-庚烯醛	18829-55-5	0.03	921	1 334/1 323 ± 11
	22.44	壬醛	124-19-6	0.13	928	1 402/1 391 ± 8
	23.70	反式-2-辛烯醛	2548-87-0	0.09	861	1 440/1 429 ± 8
	25.81	反,反-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	0.17	905	1 506/1 495 ± 11
	28.69	反,正-2,6-壬二烯醛	557-48-2	0.03	890	1 598/1 584 ± 9
	26.92	苯甲醛	100-52-7	0.24	920	1 541/1 520 ± 14
	30.47	反,反-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	0.14	918	1 715/1 700 ± 9
	32.25	十二醛(月桂醛)	112-54-9	0.02	854	1 719/1 711 ± 11
	33.89	2,4-癸烯醛	2363-88-4	0.14	877	1 777/1 797 ± 26
	35.21	反式-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	0.61	921	1 825/1 811 ± 16
	41.12	椰子醛	104-61-0	0.44	840	2 052/2 024 ± 15

接下表

续表 1

化合物种类 Compound species	保留时间 Retention time//min	化合物名称 Compound name	CAS 号 CAS NO.	相对含量 Relative content//%	匹配度 Match	RI 实测值 Measured RI/ 数据库值 Reference RI	
酮类 Ketone	13.45	3-戊烯-2-酮	625-33-2	0.01	919	1 131/1 128 ± 9	
	17.71	3-辛酮	106-68-3	0.03	902	1 261/1 253 ± 11	
	18.84	乙偶姻	513-86-0	0.01	911	1 294/1 284 ± 12	
	19.33	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	0.07	871	1 309/1 300 ± 8	
	20.53	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	0.02	891	1 344/1 338 ± 9	
	22.92	3-辛烯-2-酮	1669-44-9	0.06	880	1 416/1 411 ± 4	
	26.29	反式-3-壬烯-2-酮	18402-83-0	0.01	834	1 521/1 523	
	26.54	3,5-辛二烯-2-酮	38284-27-4	0.11	895	1 530/1 522 ± 6	
	28.17	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	0.10	904	1 582/1 570 ± 7	
	43.05	植酮	502-69-2	2.98	908	2 132/2 130 ± 0	
	46.56	长叶松香芹酮	64180-68-3	1.77	874	2 289/2 260 ± 8	
	醇类 Alcohols	14.23	1-戊烯-3-醇	616-25-1	0.02	900	1 155/1 159 ± 10
		15.78	3-甲基-1-丁醇	123-51-3	0.01	842	1 203/1 209 ± 9
		17.23	1-戊醇	71-41-0	0.12	959	1 246/1 250 ± 9
19.65		顺-2-戊烯-1-醇	1576-95-0	0.09	954	1 318/1 318 ± 7	
20.72		1-己醇	111-27-3	1.31	902	1 350/1 355 ± 7	
21.86		顺-3-己烯醇	928-96-1	0.1	907	1 384/1 382 ± 9	
22.07		3-辛醇	589-98-0	0.05	951	1 390/1 393 ± 5	
22.54		反式-2-己烯-1-醇	928-95-0	0.09	946	1 405/1 405 ± 9	
23.96		1-辛烯-3-醇	3391-86-4	3.65	895	1 448/1 450 ± 7	
24.11		1-庚醇	111-70-6	0.04	817	1 453/1 453 ± 8	
24.90		反式-氧化芳樟醇	34995-77-2	0.52	956	1 477/1 452 ± 11	
25.24		2-乙基-1-己醇	104-76-7	0.02	876	1 488/1 491 ± 5	
27.09		芳樟醇	78-70-6	4.22	964	1 547/1 547 ± 7	
27.38		1-辛醇	111-87-5	0.07	875	1 556/1 557 ± 8	
29.09		4-松油醇	562-74-3	0.16	807	1 612/1 602 ± 9	
29.20		反式-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	0.21	884	1 615/1 614 ± 7	
32.99		反式-3,7-氧化芳樟醇	39028-58-5	1.15	939	1 745/1 739 ± 12	
33.57		顺-3,7-氧化芳樟醇	14009-71-3	0.25	851	1 766/1 751 ± 3	
35.82		香叶醇	106-24-1	0.84	919	1 847/1 847 ± 10	
36.90		苯甲醇	100-51-6	1.81	946	1 887/1 870 ± 14	
37.24		差向毕澄茄醇	38230-60-3	0.31	833	1 900/1 900 ± 0	
37.86		苯乙醇	60-12-8	2.26	947	1 924/1 906 ± 15	
38.26		3,7-辛二烯-2,6-二甲基-2,6-二醇	13741-30-4	0.18	919	1 939/1 945 ± 17	
38.60		毕澄茄醇	23445-02-5	0.20	900	1 952/1 957 ± 0	
40.85		反式橙花叔醇	40716-66-3	1.09	961	2 041/2 042 ± 1	
41.00		格林醇(笔者音译)	72203-99-7	0.02	825	2 047/2 051 ± 2	
41.81		差向萜澄茄油烯醇	19912-67-5	0.13	889	2 080/2 067 ± 21	
41.95		萜澄茄油烯醇	21284-22-0	0.62	882	2 086/2 080 ± 4	
43.28		匙叶桉油烯醇	6750-60-3	0.29	897	2 141/2 136 ± 8	
44.37		T-杜松醇	5937-11-1	0.77	851	2 187/2 169 ± 16	
44.74		T-木洛醇(笔者音译)	19912-62-0	1.79	917	2 203/2 186 ± 16	
47.90		法尼醇	4602-84-0	1.64	875	2 357/2 350 ± 8	
53.50		植醇	150-86-7	0.45	876	2 612/2 622 ± 0	
烯类 Vinyl	15.91	柠檬烯	138-86-3	0.04	823	1 207/1 200 ± 7	
	38.50	氧化石竹烯	1139-30-6	0.48	892	1 948/1 989 ± 19	
	40.15	氧化石竹烯	1139-30-6	11.26	929	1 948/1 989 ± 19	
	41.55	环氧化蛇麻烯II	19888-34-7	2.66	935	2 070/2 071 ± 0	
	45.42	卡达烯	483-78-3	0.11	878	2 235/2 233 ± 23	
酯类 Esters	34.37	烟酸甲酯	93-60-7	0.13	937	1 794/1 774 ± 6	
	39.52	2-甲基丁酸苯乙酯	24817-51-4	0.51	916	1 988/1 988 ± 0	
	45.17	棕榈酸甲酯	112-39-0	0.45	910	2 223/2 208 ± 10	
	45.96	棕榈酸乙酯	628-97-7	0.36	859	2 261/2 251 ± 10	
	46.10	邻氨基苯甲酸甲酯	134-20-3	1.65	919	2 267/2 232 ± 26	
其他类 Others	15.26	吡啶	110-86-1	0.05	921	1 187/1 185 ± 10	
	24.18	乙酸	64-19-7	0.02	977	1 455/1 449 ± 13	
	40.38	甲基丁子香酚	93-15-2	2.48	927	2 022/2 013 ± 16	
	42.28	二十一烷	629-94-7	0.84	872	2 099/2 100	
	46.30	杜松脑	473-04-1	1.85	860	2 277/2 287 ± 36	
	46.79	二十三烷	638-67-5	0.94	830	2 300/2 300	
	50.31	吡啶	120-72-9	0.72	932	2 476/2 445 ± 10	

2.3 采用保留指数辅助定性举例 在天然产物提取物中,存在大量结构相似同系物和同分异构体,单凭质谱检索数据库匹配度,往往很难做出准确的判断。为了提高对槐花提取物成分鉴定的准确性,该研究引入保留指数作为另一项重要参考因素,其应用如表2所示。保留时间为21.86 min出峰的成分,按匹配度大小排序分别为3-己烯-1-醇、反式-3-己烯醇和顺-3-己烯醇,综合考虑保留时间的RI实测值为1 384,对照保留时间数据库值,与顺-3-己烯醇的1 382

±9最为接近,故判断此化合物为顺-3-己烯醇。保留时间为24.11 min的色谱流出物,可能的化合物按匹配度大小排序为甲酸庚酯、1-庚醇,而对比保留指数后,则确定该物质为1-庚醇。同理,保留时间在26.54 min的化合物为3,5-辛二烯-2-酮。由此可见,结合质谱图标准谱库检索结果和保留时间在同分异构体和同系物的判定上,起到综合评价的效果,增加了判断结果的可信度。

表2 保留指数辅助定性实例

Table 2 Examples of retention index assisted qualitative analysis

保留时间 Retention time min	RI 实测值 Measured RI	质谱标准库检索结果 NIST Search Result				判定化合物 Judgement result
		化合物名称 Compound name	CAS号 CAS NO.	匹配度 Match	RI 数据库值 Reference RI	
21.86	1 384	3-己烯-1-醇	544-12-7	930	1 391 ± 3	顺-3-己烯醇
		反式-3-己烯醇	928-97-2	924	1 367 ± 7	
		顺-3-己烯醇	928-96-1	907	1 382 ± 9	
24.11	1 453	甲酸庚酯	112-23-2	856	1 357	1-庚醇
		1-庚醇	111-70-6	817	1 453 ± 8	
26.54	1 530	反,反-3,5-辛二烯-2-酮	30086-02-3	893	1 570 ± 7	3,5-辛二烯-2-酮
		3,5-辛二烯-2-酮	38284-27-4	868	1 522 ± 6	

3 结论

该试验采用水蒸气蒸馏法二氯甲烷萃取,得到槐花提取物,GC-MS检测结合AMDIS和保留指数,共鉴定出79种挥发性化合物,其中醇类化合物24.48%、烯类化合物14.55%、酮类化合物5.17%、醛类化合物占3.53%、酯类3.10%,还有6.90%其他化合物。该研究第1次引入保留指数作为定性分析的辅助工具,提高了定性结果的可靠性,值得在今后的天然产物提取物成分分析工作中推广应用。在此基础上,该研究还分析了各主要成分呈香特性,可为槐花的综合开发利用和槐花味香精的开发提供理论指导。

参考文献

- [1] 周富臣,王月侠,李炎强,等.刺槐花净油的GC-MS分析及其在烟草中的作用评价[J].安徽农业科学,2010,38(24):13010-13011.
- [2] 李凤英,李润丰,崔蕊静,等.槐花保健饮料的研制[J].中国食品学报,2007,7(2):70-74.

- [3] 龙春焯,辛克敏,王兰英,等.贵州刺槐花精油的化学成分[J].天然产物研究与开发,1991,3(3):84-86.
- [4] 王美兰,景治中,陈焯中,等.洋槐花精油成分研究[J].色谱,1991,9(3):182-184.
- [5] 李兆琳,薛敦渊,张金泉,等.刺槐花挥发油化学成分的研究[J].兰州大学学报(自然科学版),1993,29(4):124-126.
- [6] 贾春晓,孙晓丽,毛多斌,等.郑州刺槐花挥发油化学成分分析[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2004,19(2):15-18.
- [7] 周富臣,王月侠,李炎强,等.石油醚提取刺槐花浸膏及其在烟草中的作用研究[J].林产化学与工业,2010,30(2):89-93.
- [8] 张婷婷,郭夏丽,黄学勇,等.辛夷挥发油GC-MS分析及其抗氧化、抗菌活性[J].食品科学,2016,37(10):144-150.
- [9] CHISHOLM M G, WILSON M A, GASKEY G M. Characterization of aroma volatiles in key lime essential oils (*Citrus aurantifolia* Swingle)[J]. Flavour and fragrance journal, 2003, 18(2):106-115.
- [10] 李源栋,刘秀明,党立志,等. GC/MS法结合保留指数分析橙油中挥发性成分[J].浙江农业学报,2016,28(4):665-669.
- [11] 高婷婷,杨绍祥,刘玉平,等.陈皮挥发性成分的提取与分析[J].食品科学,2014,35(16):114-119.

(上接第20页)

3 小结

阜南县小麦配方施肥方案对小麦生长发育具有良好的促进作用,可以改善产量结构性状,为高产打下基础。与完全不施肥的空白对照相比,配方施肥增产率为37.9%~669.9%,最高增产6.7倍,平均增产率为120.3%。与农民常规施肥相比,10个试验点中有6个地点的配方施肥增产,增产率为6.1%~23.1%,平均提高11.6%;10个点配方施肥较农民常规施肥平均增产4.7%,总体上好于农民常规施肥,但效果不明显,需要进一步改进。

配方施肥能有效提高小麦产值,节省化肥投入,增加农民经济收入。与不施肥的空白对照相比,配方施肥增收

6 018元/hm²,施肥产投比为1.87~6.48;较农民常规施肥平均节省化肥投入87元/hm²,增收172元/hm²,产投比平均提高0.51,增产节本增收259元/hm²。

参考文献

- [1] 安徽省统计局.安徽农村统计调查资料[Z].2008.
- [2] 杨荣芬.西兰花配方施肥校正试验[J].云南农业,2017(3):55-56.
- [3] 赵佐平,刘芬,段敏,等.秦巴山区水稻油菜配方施肥效益分析[J].长江流域资源与环境,2017,26(1):74-81.
- [4] 王敏.玉米配方施肥和常规施肥的肥料效率试验[J].安徽农学通报,2017,23(6):102-103.
- [5] 李筠,戴廷波,曹卫星,等.氮肥运筹对不同茬口强筋小麦籽粒产量和品质的影响[J].麦类作物学报,2008,28(1):91-96.
- [6] 高林,舒全,杨杰.油菜配方施肥产量和效益分析[J].农业开发与装备,2017,43(1):82.