



张珑,孙正海.曲靖早熟农家香椿挥发性物质检测[J].黑龙江农业科学,2022(11):77-82.

曲靖早熟农家香椿挥发性物质检测

张 珑,孙正海

(西南林业大学 园林园艺学院/云南省面向南亚东南亚经济林全产业链联合研发中心/云南省
高效经济林培育示范型国际科技合作基地,云南 昆明 650224)

摘要:为明确香椿不同挥发性物质及组成成分,以曲靖农家香椿为试验材料,采用顶空固相微萃取法测定香椿挥发性物质成分并进行分类。结果表明,共检测出 5 类 27 种挥发性物质,分别为烷烃类、萜烯类、酯类、含硫化合物和噻吩类;曲靖早熟农家香椿的挥发性物质主要由萜烯类组成,而使香椿具有特异性气味的成分为具有蒸煮香椿味的 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩,具有洋葱味、硫磺味的 2,4-二甲基噻吩和 3,4-二甲基噻吩这几种特殊物质。

关键词:香椿;挥发性物质;萜烯类化合物

香椿[*Toona sinensis* (A. Juss.) Roem.]又名山椿、虎目树等,楝科香椿属,多年生落叶乔木。香椿在我国已有 2 000 多年的栽培历史,是我国重要的经济作物^[1-2]。香椿分布和种植于我国四川都江堰、贵州凯里、河南焦作、安徽凤阳等暖温带及亚热带地区。尤其是山东作为我国香椿生产的大省,每年产出的优良香椿嫩芽超过全国其他香椿生产基地,其次是安徽、辽宁。香椿嫩芽具有一定的经济价值,此外,香椿还具有一定的营养价值和药用价值^[3]。

香椿嫩芽的营养价值体现在其含有大量的氨基酸,例如亮氨酸、丝氨酸、甘氨酸、异亮氨酸等,其中亮氨酸为人体必需氨基酸,且香椿因其独特的香味,是一种受欢迎的季节性蔬菜,更是餐桌上的美味佳肴。“树上蔬菜”是对香椿嫩芽独特的形容,除此之外香椿嫩叶中还具有大量的脂肪、维生素、矿物质和糖类等营养物质^[4-5];香椿的药用价值因其嫩芽中含有丰富的黄酮类物质、没食子酸等活性成分,具有较好的抗炎、抗氧化、保护血管等作用。同时香椿嫩芽的提取物还具有美容养颜的功效,深受人们喜爱^[6-7]。史冠莹等^[8]对香椿嫩芽主要营养成分及挥发性物质进行了分析;张乐等^[2]采用 GC-IMS 技术分析了 8 个地区香椿挥发性成分差异,共鉴定出 6 种化合物,不同地区

香椿挥发性物质存在较大差异;刘常金等^[9]采用 GC-MS 技术分析了 3 个地方不同香椿品种挥发性成分差异,结果表明不同品种间主要的噻吩类化合物、萜烯类化合物和酯类化合物的种类及相对含量具有明显差异。目前对于曲靖早熟农家香椿不同时期香椿挥发性物质检测鲜见报道,本研究对不同时期曲靖早熟农家香椿挥发性物质组成进行分析与鉴定,为后续研究香椿不同挥发性物质以及组成成分对香椿香味的影响提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为云南曲靖(25°07'N,103°29'E)特有的早熟农家香椿品种,以新鲜的香椿嫩芽作为测试样品。

1.2 方法

1.2.1 样品的采集 香椿取样时间确定为 3 个时期,分别为 1 月 28 日、4 月 28 日和 11 月 28 日,均于 9:00 点进行样品采集,3 个时期选取的样本均为同一株。样品选取植株长势良好、无病虫害的成年香椿,取样部位为香椿的幼嫩茎芽部分,叶片长度不超过 4 cm,叶片表面有光泽、颜色鲜艳、气味浓郁,设 3 次生物学重复和 3 次技术重复。

1.2.2 样品的处理 采集香椿不同时期嫩芽样品用无菌的手术剪剪碎,迅速装入干燥的 20 mL 顶空进样瓶中,每次取香椿幼嫩茎芽 5 mL,使用带有 PTFE 硅胶胶垫的铝制压帽,用西林瓶压盖器进行密封,防止气味逸散。随后将其装入干净的泡沫箱中,避光处理,送去实验室进行挥发性物质检测与分析。

收稿日期:2022-08-22

基金项目:云南省重点研发计划(202202AE090012-04,2019IB011)。
第一作者:张珑(1994—),男,硕士研究生,从事风味植物遗传育种研究。E-mail:2206003257@qq.com。

通信作者:孙正海(1978—),男,博士,教授,从事经济植物种质创新、高效培育和产业化发展研究。E-mail:szh@swfu.edu.cn。

1.2.3 香椿挥发性物质的 GC-MS 分析 质谱条件:选用具有 70e V 电离能量的 EI 作为电离源,离子阱温度为 230 ℃;MS 四级杆温度为 260 ℃;扫描范围设置为 50~550 amu。色谱条件:以 99.999% 的氦气为载气,将其流速设置为 1.5 mL·min⁻¹。升温阶段分为 3 个阶段,初始阶段 GC 烘箱温度以 50 ℃为起始温度,保证温度恒温的情况下持续保温 4 min;第二阶段以 10 ℃·min⁻¹ 的升温程序快速使温度到达至 150 ℃,而后在保证温度恒温的情况下持续保温 15 min;第三阶段将升温速度降为 2 ℃·min⁻¹ 升温至 250 ℃,保证温度恒温的情况下持续保温 11 min,最后结束程序。

1.2.4 数据分析 运用微积分将检测出的挥发性物质峰值图先进行积分,去除少量的可能对试验存在影响的误差。随后根据每个峰值的保留时间与 NIST MS Search 2.2 图谱库中已经通过科学验证的标准质谱图对照,尽量选择 R. Match 值(最大值为 1 000)较大的作为候选的结果进行分析,每个峰值选取 5 个以上作为候选。结合相关文献确认挥发性物质的名称及种类,最后按照峰面积归一化法计算得到各个组分在待测样品中的相对含量占据的百分比。主成分分析使用 Origin 2021 软件;利用 Excel 2010 绘制挥发性成分表;通过 GraphPad Prism 8 软件进行挥发性成分中主要成分的柱状堆积图绘制,使用 TBtools 绘制层次聚类热图。

2 结果与分析

2.1 曲靖农家香椿挥发性物质归类分析

将 3 个时期的化合物进行了归类,由表 1 和图 1 可以看出,共检测出 27 种物质,每个时期检测出的物质也不尽相同。11 月有 20 种物质,1 月有 17 种,4 月有 21 种。3 个时期所含的挥发性物质总数量变化趋势为先下降后上升。11 月挥发性物质分别是萜烯类、噻吩类、酯类、含硫化物 4 类物质;1 月挥发性物质只有萜烯类、噻吩类;4 月挥发性物质为萜烯类、噻吩类、烷烃类、含硫化物以及脂类。其中曲靖农家香椿在 3 个不同时期中能够表现出香椿特征性风味且 3 个时期均被检测到的物质为 3,4-二甲基噻吩和 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩这两种物质,而硫化丙烯和 2,4-二甲基噻吩在 1 月采集的样品中未被检测到,由此可以推断,可能在 1 月时,曲靖农家香椿的特异性气味相较于其他两个时期弱。在 3 个时期均被检测到的化合物为萜烯类化合物如 3-蒎烯、巴伦西亚橘烯、 α -愈创木烯和 (-)- α -古 芸 烯 等。另 外, (1E, 5E)-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯和邻苯二甲酸二异丁酯仅在 11 月采集的样品中发现,桉烯和 (E,E)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯仅在 1 月采集的样品中发现,而 β -石竹烯 (5.97%) 仅在 4 月采集的样品中发现。

表 1 香椿嫩芽挥发性物质

名称	CAS 登录号	相对含量占比/%		
		11 月	1 月	4 月
硫化丙烯	1072-43-1	2.67	-	2.67
2,4-二甲基噻吩	638-00-6	0.13	-	0.16
3,4-二甲基噻吩	632-15-5	0.83	0.64	0.69
3-蒎烯	13466-78-9	23.62	0.77	11.58
α -蒎烯	7785-26-4	0.80	5.15	1.32
(-)- β -蒎烯	18172-67-3	2.22	0.95	0.16
(S)-(-)-柠檬烯	5989-54-8	0.76	-	0.32
桉烯	3387-41-5	-	1.29	-
2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	137363-86-1	3.57	0.98	1.48
(E,E)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	3016-19-1	-	3.81	-
3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯	586-63-0	1.98	41.29	-
Germacrene D	23986-74-5	1.43	1.89	0.18
3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷	54644-28-9	-	-	0.35
(-)-Alpha-葑澄茄油烯	17699-14-8	-	-	0.60
巴伦西亚橘烯	4630-07-3	8.53	9.10	3.91
β -石竹烯	87-44-5	-	-	5.34

表 1(续)

名称	CAS 登录号	相对含量占比/%		
		11 月	1 月	4 月
α -愈创木烯	3691-12-1	31.48	18.67	48.29
香树烯	25246-27-9	-	0.63	3.01
(1E,5E)-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯	15423-57-1	3.36	-	-
(+)-香橙烯	489-39-4	0.43	2.25	1.26
(+)- γ -GURJUNENE	22567-17-5	0.63	0.92	-
ALPHA-律草烯	6753-98-6	1.19	0.58	1.96
(-)-alpha-古芸烯	489-40-7	4.28	7.07	3.56
3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四烯	502-61-4	-	0.28	0.36
Δ -杜松烯	483-76-1	0.16	-	0.20
邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	1.22	-	-
δ -愈创木烯	3691-11-0	4.53	-	1.74

注:- 表示未检测到。

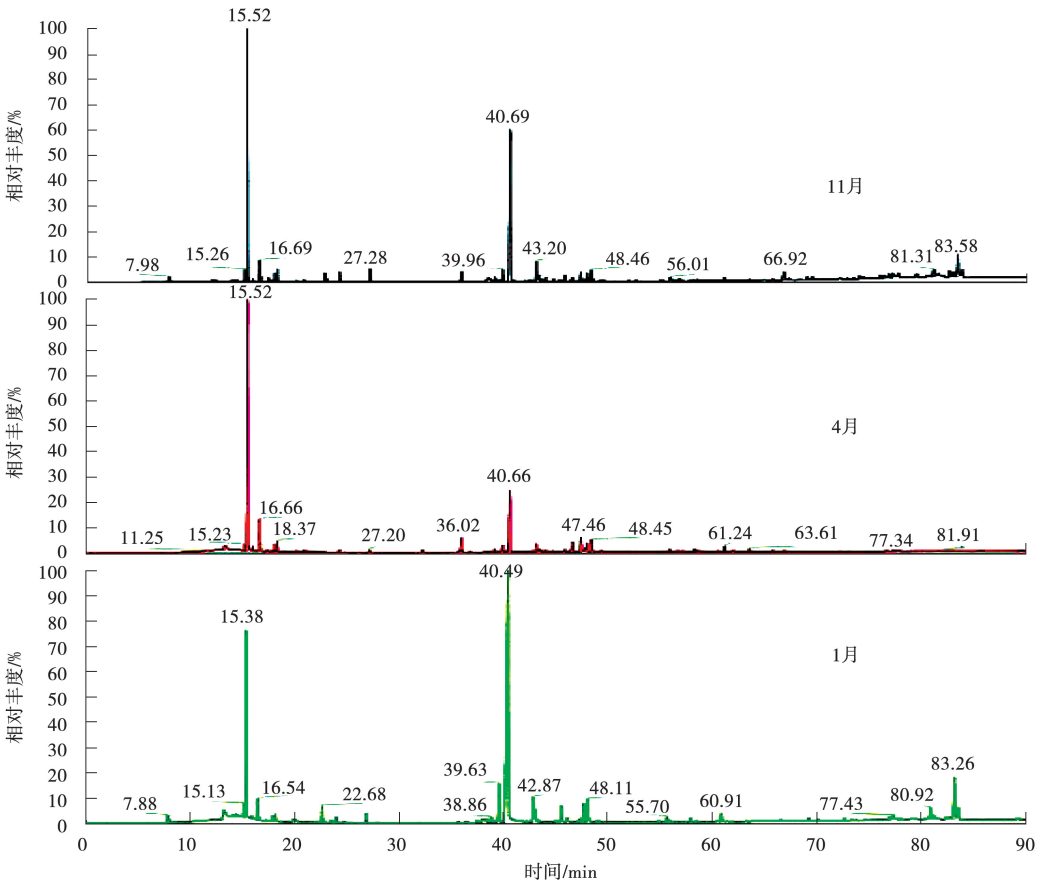


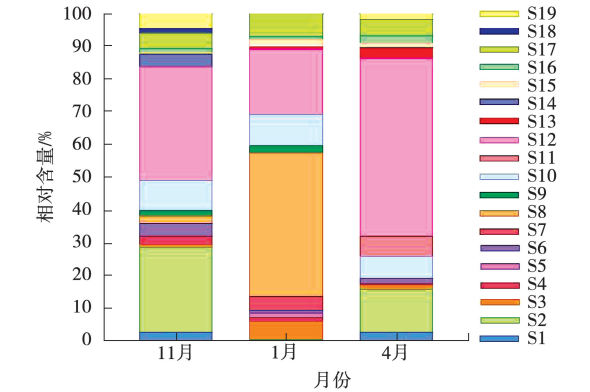
图 1 香椿 3 个时期的挥发性物质成分总离子流色谱图

2.2 曲靖农家香椿主成分堆积图分析

不同时期的挥发性气味也不相同,挥发性物质的组成和数量都决定了气味的差异。本研究选取了 19 种占总排放量 1% 以上的挥发性物质作为曲靖农家香椿的主要成分进行分析。如图 2 所示,3 个时期中, α -愈创木烯都占有较大比例,在 11

月中占总挥发性物质含量的 34.48%,在 1 月中占总挥发性物质含量的 19.77%,在 4 月中占总挥发性物质含量的 53.98%。随着时间的变化 α -愈创木烯的含量先下降后上升,且变化幅度较大。由此可以看出, α -愈创木烯在 4 月对香椿挥发性物质的影响最大,影响较小的是 1 月。

其次是 3-萜烯分别占 3 个时期挥发性物质总量的 25.87%、0.82% 和 12.94%。3-萜烯在 11 月的占比最大,为总物质的 1/4,在 4 月次之,在 1 月 中的含量几乎没有,说明该物质并不是主导 1 月 曲靖香椿挥发性物质的主要物质。而 1 月中占比 最大的物质为 3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯, 含量为 43.73%,而在 11 月只有 2.17%,在 4 月未 被检测到,该物质具有新鲜的草香气息。在 3 个 时期占比较高的物质还有,巴伦西亚橘烯、(-)- alpha-古芸烯,这两种物质在 3 个时期的占比均 超过了 5%。而与曲靖农家香椿特异性气味有关 的硫化丙烯和 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩 这两种物质,在 3 个时期中,占比最高的为 11 月 (6.83%),其次为 4 月 (4.63%),1 月仅有 1.04%,通过这个可以判断出,1 月的曲靖香椿, 特异性气味最弱,没有其他月份浓烈。总的来说, 11 月主要的挥发性物质为 3-萜烯、 α -愈创木烯、 巴伦西亚橘烯;1 月主要的挥发性物质为 α -愈创木 烯、3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯、巴伦西亚橘 烯、(-)-alpha-古芸烯;而 4 月主要的挥发性物质为 α -愈创木烯、3-萜烯、 β -石竹烯、巴伦西亚橘烯。



S1. 硫化丙烯; S2. 3-萜烯; S3. α -蒎烯; S4. (-)- β -蒎烯; S5. 桉烯; S6. 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩; S7. (E,E)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯; S8. 3-甲基-6-(1-甲基乙亚基)环己烯; S9. Germacrene D; S10. 巴伦西亚橘烯; S11. β -石竹烯; S12. α -愈创木烯; S13. 香树烯; S14. (1E,5E)-1,5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1,5-二烯; S15. (+)-香橙烯; S16. ALPHA-律草烯; S17. (-)-alpha-古芸烯; S18. 邻苯二甲酸二异丁酯; S19. δ -愈创木烯。下同。

图 2 曲靖农家香椿 3 个时期的主成分堆积图

2.3 曲靖农家香椿挥发性物质的层次聚类分析

本研究对 19 种占总排放量 1% 以上的曲靖农家香椿的挥发性物质含量进行层次聚类分析。如图 3 所示,将 3 个时期聚类在一起,根据挥发性物质的不同,将这 3 个时期聚类为两组。由于

α -愈创木烯、 δ -愈创木烯和硫化丙烯在 11 月和 4 月含量较为接近。所以将这两个月份分为了一个亚组,1 月与 11 月和 4 月组成的亚组为另一个组。根据刻度尺颜色划分含量的原则,在初级路径上,将 (-)- β -蒎烯、Germacrene D; 桉烯、(+)-香橙烯; 香树烯、alpha-律草烯; 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、 δ -愈创木烯; α -蒎烯、(E,E)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯; 巴伦西亚橘烯、(-)-alpha-古芸烯,这 12 种物质分为了 6 个亚组。在这 6 个亚组中,可以看到 (-)- β -蒎烯、Germacrene D 这一组位于第一序列,而巴伦西亚橘烯、(-)-alpha-古芸烯这一组位于第七序列,由此可以推断出,(-)- β -蒎烯、Germacrene D 这两种物质的含量在 6 个小组中最少,巴伦西亚橘烯、(-)-alpha-古芸烯这两种物质的含量在 6 个小组中最多。

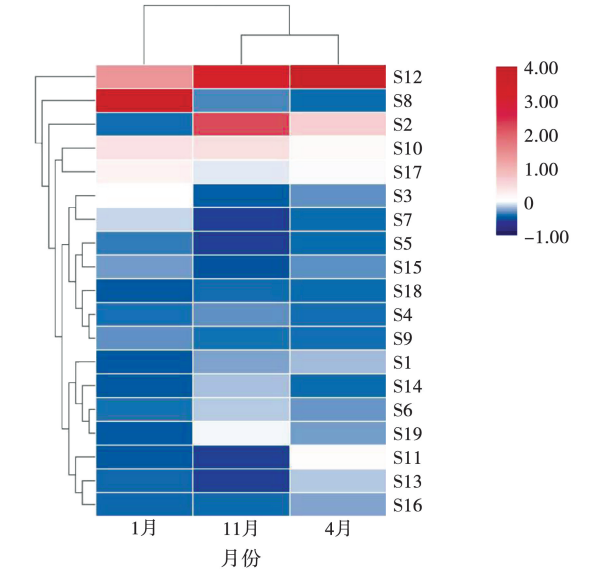


图 3 曲靖农家香椿 3 个时期 19 种挥发性物质的层次聚类分析

3 讨论

前人研究表明,不同地区对香椿挥发性物质检测的方法、部位及成分组成各有不同。所以,香椿挥发性物质的差异,可能与地区和品种以及检测部位有一定关系。如史冠莹等^[10]从红油香椿不同时期中共检出 109 种挥发性物质,是到目前为止检测香椿挥发性物质最多的研究。张雅丽等^[11]从北京不同地区的紫香椿样品中共检出 66 种挥发性成分。王晓敏等^[5]从河南香椿中共检出 75 种挥发性物质。朱永清等^[12]从“巴山红”香椿中检出 44 种

挥发性物质。高鸚铭等^[13]通过 HS-SPME 与 GC-MS 联用的方法从香椿的挥发油中检测香椿叶片、花以及种子中的挥发性物质,结果为在叶中检测出 36 种物质、花中检测出 37 种物质、种子中检测出 26 种物质。不同品种的香椿挥发性物质组成与含量也不尽相同,在本研究中的云南曲靖农家香椿,萜烯类物质占主要成分,这与王冲等^[14]研究结果一致,而与刘常金等^[9]在山东西牟红香椿中挥发性物质组成得出结论有所不同,其研究中山东西牟红香椿占比较大的为噻吩类化合物。由此可以表明不同品种的香椿或不同产地的香椿在挥发性物质组成和含量上存在显著差异,可能是由于地理位置的不同,环境的差异,最终造成组成成分差异。

在曲靖农家香椿中测得的挥发性物质中硫化丙烯^[15]、ALPHA-律草烯^[16]、 β -石竹烯^[17]、 α -愈创木烯^[18]和杜松烯^[19]是已有报道的香椿主要挥发性物质。而本研究检测到的主要成分有 3-萜烯、(1E, 5E)-1, 5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1, 5-二烯、(E, E)-2, 6-二甲基-2, 4, 6-辛三烯、巴伦西亚橘烯这些物质在目前香椿挥发性物质的研究中还未见报道。云南曲靖农家香椿的主要挥发性物质由萜烯类组成,其中含量最高的为 α -愈创木烯,具有肉桂香味。但是香椿具有特异性气味,是因为曲靖农家香椿具有 2-巯基-2, 3-二氢-3, 4-二甲基噻吩。张杰^[20]的研究也证实了香椿特异挥发性物质为 2-巯基-2, 3-二氢-3, 4-二甲基噻吩。由于含硫类物质的阈值较低但是气味却极为强烈,如大蒜、洋葱、韭菜等^[21]具有刺激性气味。而萜烯类、脂类等物质的阈值也较低^[22-24],且具有可以中和香椿中含硫化物自身所具备的刺激气味,多种气味中和可能是导致曲靖香椿具有特征香气的原因。

4 结论

曲靖农家香椿挥发性物质检测出的 27 种物质,一共被分为了烷烃类、萜烯类、酯类、噻吩类和含硫化物 5 类。根据不同化合物在各自时期的占比分析,发现萜烯类物质在 3 个时期均占比较大,由此可以推断出曲靖早熟农家香椿的挥发性物质主要由萜烯类控制。而使曲靖早熟农家香椿,具有特异性气味的物质,主要是由 2-巯基-3, 4-二甲基-2, 3-二氢噻吩, 2, 4-二甲基噻吩和

3, 4-二甲基噻吩这 3 种物质来进行调控。(1E, 5E)-1, 5-二甲基-8-(丙-2-亚基)环癸-1, 5-二烯和邻苯二甲酸二异丁酯仅 11 月采集的样品中被检测到,桉烯和 (E, E)-2, 6-二甲基-2, 4, 6-辛三烯仅 1 月采集的样品中被检测到,而 β -石竹烯仅在 4 月采集的样品中被检测到。

参考文献:

- [1] 陆长句,张德纯,王德槟. 香椿起源和分类地位的研究[J]. 植物研究, 2001(2):195-199.
- [2] 张乐,张雅,史冠莹,等. GC-IMS 结合化学计量学分析 8 个产区香椿挥发性成分差异[J/OL]. 食品科学, 2022: 1-18 [2022-06-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220414.1201.066.html>.
- [3] 陈刚,杨玉珍,马晓. 香椿化学成分与保健功能研究进展[J]. 北方园艺, 2013(20):189-192.
- [4] 王赵改,陈丽娟,张乐,等. 不同采收期红油香椿营养成分和抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2015, 36(4):158-163.
- [5] 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.
- [6] 邢莎莎,陈超. 香椿化学成分及药理作用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17):8978-8979, 8981.
- [7] 李光辉,孙思胜,王德国,等. 香椿老叶黄酮的响应面优化提取及其抗氧化研究[J]. 许昌学院学报, 2018, 37(6):45-49.
- [8] 史冠莹,王晓敏,赵守涣,等. 不同产地香椿嫩芽主要营养成分、活性物质及挥发性成分分析[J]. 食品工业, 2019, 40(3):207-215, 223.
- [9] 刘常金,张杰,周争艳,等. GC-MS 分析比较 3 个特产香椿品种的挥发性成分[J]. 食品科学, 2013, 24(20):261-267.
- [10] 史冠莹,赵丽丽,王晓敏,等. 红油香椿生长期主要活性物质及挥发性成分动态变化规律[J]. 食品科学, 2022, 43(2):276-284.
- [11] 张雅丽,张乐,高涵,等. 北京不同地区紫香椿营养成分分析[J]. 农产品质量与安全, 2019(1):75-81.
- [12] 朱永清,李可,袁怀瑜,等. “巴山红”香椿不同发育时期挥发性物质分析[J]. 食品科学, 2016, 37(24):118-123.
- [13] 高鸚铭,李凤玉,肖祥希,等. 香椿叶、花和种子的挥发性化学成分研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2016, 32(5):59-65.
- [14] 王冲,周镇,孔德龙,等. 香椿和红椿叶片的挥发性有机物成分分析[J]. 河北林业科技, 2017(2):44-47.
- [15] 孔宇,许雅芸,张旭,等. 不同种源紫色型香椿特征挥发性成分分析[J]. 食品与生物技术学报, 2021, 40(3):35-45.
- [16] 余佳熹,茅瀛丹,邓莎,等. 四川泸州 6 种香椿营养成分和挥发性成分分析[J]. 食品工业, 2020, 41(6):340-344.
- [17] 杨月云,王小光,鄯蒙蒙. 超声波辅助提取香椿叶挥发成分的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2015, 36(23):261-265.
- [18] 蒋鹏飞,高海东,赵丽丽,等. 不同采收期香椿茶发酵前后活性成分、降糖活性及其挥发性成分比较分析[J]. 食品科学, 2021, 42(2):262-270.

[19] 杨慧,王赵改,史冠莹,等. 基于 HS-SPME 的超声波辅助提取香椿挥发性成分工艺优化[J]. 天津农业科学,2015, 21(11):54-62.

[20] 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.

[21] 王瑜,邢效娟,景浩. 大蒜含硫化合物及风味研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(10):3092-3097.

[22] CHEN M H,WANG C L,LI L,et al. Retention of volatile constituents in dried *Toona sinensis* by GC-MS analysis [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6 (2):1-8.

[23] NIU Y,YAO Z,XIAO Q,et al. Characterization of the key aroma compounds in different light aroma type Chinese liquors by GC-olfactometry,GC-FPD,quantitative measurements, and aroma recombination [J]. Food Chemistry, 2017, 233 (15): 204-215.

[24] WANG Y H,ZHAO J W,XU F,et al. GC-MS,GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in jiiaozi steamed bread[J]. Grain & Oil Science and Technology, 2020, 3 (1):9-17.

Volatile Substance Detection of Early-Maturing Farmhouse *Toona sinensis* in Qujing Area

ZHANG Long, SUN Zheng-hai

(College of Landscape and Horticulture, Southwest Forestry University / South and Southeast Asia Joint Research and Development Center of Economic Forest Full Industry Chain of Yunnan Province / International Technological Cooperation Base of High Effective Economic Forestry Cultivating of Yunnan Province, Kunming 650224, China)

Abstract: In order to identify different volatile substances and components of *Toona sinensis*, in this study, using *Toona sinensis* in Qujing Area as the experimental material, the volatile components of *Toona sinensis* were determined by headspace solid phase microextraction and classified. The results showed that a total of 27 volatile substances were detected by classifying the volatile substances measured, namely alkanes, terpenes, esters, sulfur-containing compounds and thiophenes; The volatile substance components of early maturing *Toona sinensis* in Qujing Area were mainly composed of terpenes, while the substances that make toon have a specific odor were 2-mercapto-3, 4-dimethyl-2, 3-dihydrothiophene with the taste of boiled toon, with onions, sulfur flavors 2, 4-dimethylthiophene and 3, 4-dimethylthiophene, which provide a theoretical basis for the study of the main volatile substance components of early maturing farmhouse toon.

Keywords: *Toona sinensis*; volatile substances; terpenes

协办单位

- 黑龙江省作物学会
- 黑龙江省农业科学院水稻研究所
- 黑龙江省农业科学院克山分院
- 黑龙江省农业科学院黑河分院
- 黑龙江省农业科学院绥化分院
- 黑龙江省农业科学院佳木斯分院
- 黑龙江省农业科学院牡丹江分院
- 内蒙古丰垦种业有限公司