

文章编号: 1009-038X(2001)03-0291-08

雪里蕻腌菜特征风味物质的分离和鉴定

赵大云, 汤坚, 丁霄霖

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 运用色-质(GC/MS)联用技术对雪里蕻腌菜的风味物质进行了研究, 以期发现能显著影响其风味特性的关键性成分。首先, 对雪里蕻腌菜卤汁的乙醚萃取浓缩液组分进行了鉴定, 结果发现有机酸组分 8 个, 醇类组分 4 个, 腈类组分 2 个, 酯类组分 1 个, 芳香烃 2 个。经动态顶空吸附雪里蕻腌菜挥发性组分并进行组分离, 在 GC-MS 图谱上进行组分的分离鉴定, 其特征风味在碱性组分中嗅感强烈。雪里蕻腌菜挥发性成分经 GC-MS 检测解析为烃类、醇类、酯类、腈及杂环化合物, 其中丁烯腈及苯并噻唑与雪里蕻腌菜特征风味形成密切相关。

关键词: 雪里蕻腌菜; 挥发性组分; 风味; 丁烯腈; 苯并噻唑

中图分类号: S637.2

文献标识码: A

Isolation and Identification of Typical Flavor Components of Potherb Mustard Pickles

ZHAO Da-yun, TANG Jian, DING Xiao-lin

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: The spectra patterns of volatile flavor components in potherb mustard pickles detected by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) were investigated in order to identify key compounds in the pickles. The constituents from pickle brine extracted with ethyl ether and identified by GC-MS. In the result, 8 acids, 4 alcohol, 2 nitriles, 2 benzines and 1 ester were identified. The application of dynamic headspace trapping using a glass column trap contained HayeSep Q as absorbent combined with GC-MS technique for the volatile flavor analyses and identification was studied. The volatile components from the trapping were collected and presented into acidic, weak acidic, neutral and basic fraction, the basic fraction contained character-impact compounds by means of olfactory evaluation. Two key compounds, butenenitrile and benzothiazole, were found.

Key words: potherb mustard pickles; volatile components; flavor; butenenitrile; bezothiazole

雪菜, 又名雪里蕻或雪里红, 学名 *Brassica juncea* Coss. Var^[1]. 属十字花科 (Cruciferae), 是芥菜 (*Brassica juncea* Coss.) 的变种, 也称为叶用芥菜, 在我国江浙一带栽培较多。雪里蕻鲜食有麻辣味, 腌

制加工后, 味道鲜美, 咸腌雪里蕻是我国各地的家常菜。

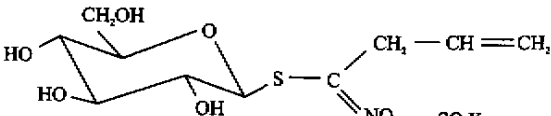
十字花科植物中都含有一种含硫和氮的葡萄糖苷类物质 (Glucosinolate)^[2~4], 雪菜中的这类葡萄

收稿日期: 2000-10-16 修订日期: 2001-03-06.

作者简介: 赵大云 (1966-), 男, 安徽滁州人, 工学博士。

万方数据

糖苷物质主要为烯丙基硫代葡萄糖苷(Allyl Glucosinolate),结构式见下图^[5].它也被称为黑芥子硫苷酸钾(Sinigrin),简称黑芥子苷或芥子苷.



在蔬菜的加工过程中,蔬菜的细胞组织破裂后,蔬菜中的芥子苷同内源酶芥子酶(Myrosinase, EC 3.2.3.1)相接触,在芥子酶的催化作用下水解产生一种挥发性的风味物质异硫氰酸酯(isothiocyanate),尤其是异硫氰酸烯丙酯(Allyl isothiocyanate, 简称 AICT)^[6~9].异硫氰酸酯具有强烈的催泪性和辛辣味,同时也具有芳香味,为此它也被认为是含黑芥子苷类十字花科蔬菜及其加工产品的独特风味组分^[10,11].

一段时间以来,作为十字花科的某些蔬菜及其加工产品的风味成分已有广泛的研究报道.伊藤宽^[12]曾报道,芥菜叶中含有大量的强烈刺鼻性的挥发性风味组分异硫氰酸烯丙酯和丁烯腈.异硫氰酸烯丙酯和丁烯腈在芥菜叶中的质量分数分别为 0.1 g/kg 以上和 0.05 g/kg 以下.“Gundruk”是尼泊尔一种著名的无盐腌渍的腌菜,主要由萝卜、芥菜、花椰菜等原料混合制成.研究结果^[13]表明,其挥发性成分主要由 15.7% 的异硫氰酸酯和 8.5% 的丁烯腈,并且它们也是影响“Gundruk”风味的主体成分.Yasushi Uda 和 Yasuhiko Maeda^[14]报道异硫氰酸酯和丁烯腈以及乙醇和一些有机酸是 3 种十字花科芥菜腌菜“Takana”(Brassica juncea L.),“Nozawana”(B. Campestris L. Var. Rapifera)和“Hiroshimana”(B. Campestris L. Var. Pekinensis)的主要挥发性组分.作者也曾报道,运用 Tenax-GC 顶空吸附雪里蕻腌菜挥发性组分再经 GC-MS 分析鉴

定的方法^[15].
本文应用两种方法,一是用乙醚溶剂萃取雪里蕻腌菜卤汁中的风味物质;二是用装填有 HayeSep Q 吸附剂的玻璃柱动态顶空吸附捕集雪里蕻腌菜风味成分,制备雪里蕻腌菜挥发性组分并进行组分离,然后在 GC-MS 图谱上进行组分的分离鉴定,以确定雪里蕻腌菜的特征风味物质.

1 材料与方法

- 1.1 雪里蕻腌菜的腌制
将购于本地的新鲜雪菜 5 kg,去根后用清水洗净,室内自然晾干 2 d.添加 400 g 食盐,充分混合搓揉至出汁后,层层叠放于 5 L 的菜坛中,用一木棒捣实,坛口覆盖 5 层保鲜膜并用塑料绳扎紧,在 10~25 ℃ 自然发酵 2 个月 after 开坛取样检测.
- 1.2 GC-MS 分析用乙醚萃取样品的制备
100 mL 腌菜卤汁→滤纸过滤→在 500 mL 分液漏斗中用 300 mL 无水乙醚分 3 次萃取→收集萃取液→冰箱中放置 12 h→无水 Na₂SO₄ 过滤去水→oldershow 柱浓缩至 5 mL→用纯氮气于室温下吹至体积小于 1 mL→1 μL 进样上柱分析检测.
- 1.3 雪里蕻腌菜挥发性风味成分动态捕集浓缩
根据 Hodgson 方法^[16],500 mL 雪里蕻腌菜卤汁盛装于 3 000 mL 三颈瓶中,40 ℃ 恒温水浴,以 100 mL/min 气体流速抽提吸附挥发性风味物质于一两端填有硅化玻璃毛中间装有 1.5 g HayeSep Q 吸附剂的玻璃吸附柱中.12 h 抽提吸附,结束后卸下吸附柱用 100 mL 无水乙醚以 3.0 mL/min 流速洗脱 HayeSep 吸附柱,洗脱液用 Oldershow 柱浓缩至 5 mL,嗅感评定,GC-MS 检测.图 1 为雪里蕻腌菜挥发性成分捕集装置示意图.

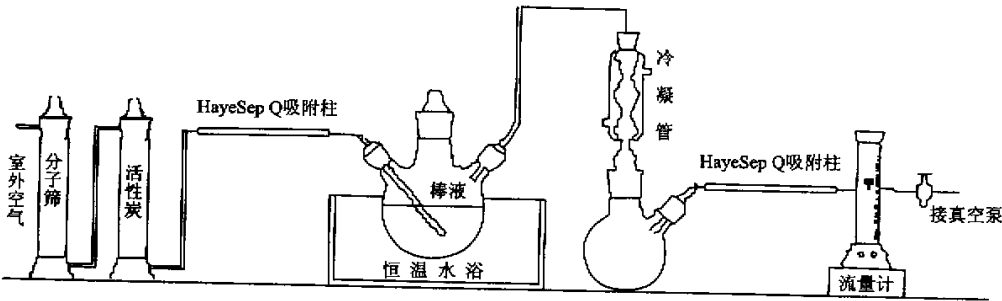


图 1 雪里蕻腌菜挥发性成分捕集装置示意图

Fig.1 The apparatus used for trapping volatile components of potherb mustard pickles

1.4 雪里蕻挥发性成分的组分离

按图 2 程序进行组分离,中性、碱性、酸性、弱酸性 4 组乙醚溶液经无水 Na_2SO_4 过滤去水后分别加入 150 mL 圆底烧瓶中,用 Oldershows 柱在 45 ℃ 水浴中浓缩至 5 mL,用嗅觉评定滞留于嗅香纸上物质的气味特征.纯氮气于室温下吹至体积小于 1 mL,1 μL 进样上柱分析检测.

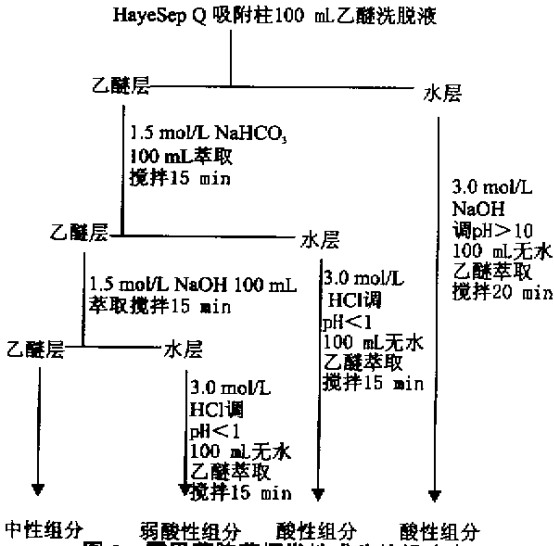


图 2 雪里蕻腌菜挥发性成分的组分离

Fig.2 Fraction separation of volatile flavor components

1.5 待测组分 GC/MS 分离检测条件

GC-MS Finnigan MAT 4610,接口 200 ℃,灯丝电流 0.25 mA,电子能量 70 eV,电子倍增器电压 1050 V. PEG-20M 柱. 程序升温:50 ℃,保持 15 min,再以 5 ℃/min 升至 180 ℃,保持 25 min.净化室温度 200 ℃,分流比 1:20,载气 He ,流速 1 mL/min,进样量 1 μL .

1.6 未知化合物鉴定

未知化合物经计算机检索并与有关文献比较,

仅当匹配度和纯度大于 800(最大值 1000)的鉴定结果才予以报道.

1.7 嗅感评定

用嗅香试纸蘸各样品乙醚浓缩液,待乙醚刚挥发尽,由 8 名研究生组成的评定小组,用嗅觉评定滞留于嗅香纸上物质气味特征,并作记录.

2 结果与讨论

2.1 卤汁乙醚萃取浓缩液 GC-MS 分析结果

图 3 为卤汁乙醚萃取浓缩液 GC-MS 总离子流图.在 100 mL 的卤汁乙醚萃取液中 GC-MS 分离出了 43 个组分,其中 17 个组分得到了鉴定,表 1 列出了鉴定结果及各组分的保留时间和峰面积相对含量.17 个鉴定组分包括有机酸组分 8 个,醇类组分 4 个,腈类组分 2 个,酯类组分 1 个,芳香烃 2 个.两个腈类组分丁烯腈和苯丙腈是芥子苷的降解产物.从表中可以看出,醋酸(第 10 号峰)在乙醚萃取浓缩液中的含量最高.

由表 1 知,乙醚萃取浓缩液中的主要组分为有机酸、醇、酯、芳烃及腈等物质.其中有机酸皆为挥发性的一元酸.乙醇和 2,3-丁二醇为发酵代谢产物,对风味有所影响.醋酸乙酯也是发酵代谢产物,为香气成分.苯乙醇具有愉快香气.

2.2 挥发性组分分离与嗅感评定

尽管表 1 列出了乙醚萃取浓缩液的主要鉴定组分,但从检测结果也可以看出,雪里蕻腌菜卤汁的乙醚萃取浓缩液中含有大量的酸及醇类物质,相对而言,其它组分较少.而对于一种食品的特征风味组分,它在食品中的含量不一定很高,但其对某种食品的风味却影响很大.况且,雪里蕻腌菜卤汁

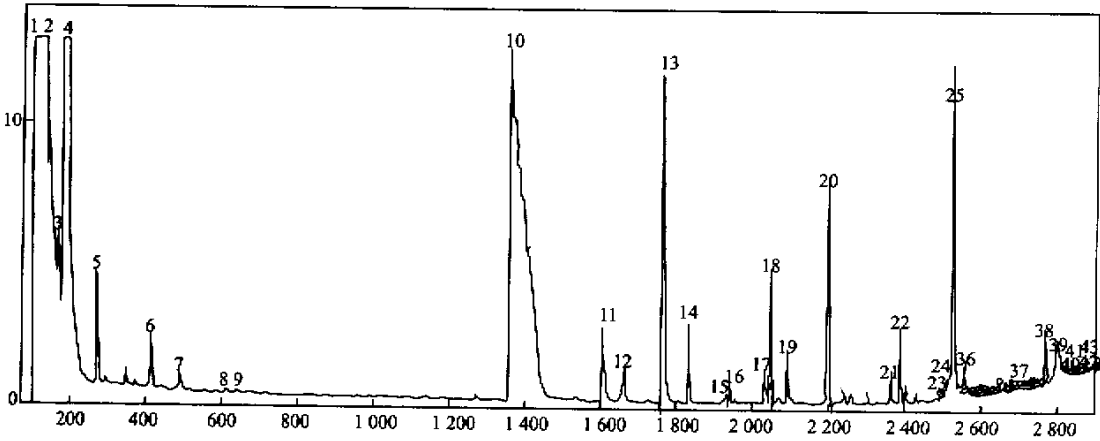


图 3 卤汁乙醚萃取浓缩液 GC-MS 总离子流图

Fig.3 Total ion chromatography of ethyl ether extraction from potherb mustard pickles brine

表 1 卤汁乙醚萃取浓缩液 GC-MS 分析结果

Tab.1 Compounds identified in ethyl ether extracts of pickle potherb mustard brine

峰号	鉴定组分	保留时间/ min	相对丰度 * / %
1	乙醚	1.75	34.44
2	醋酸乙酯	2.28	15.85
3	乙醇	2.87	1.89
4	甲苯	3.25	21.32
5	乙苯	4.53	0.68
6	3-丁烯腈	6.88	0.43
7		8.17	0.21
8		10.18	0.11
9		10.63	0.11
10	醋酸	22.68	14.42
11		26.72	0.68
12	2-甲基丙酸	27.68	0.45
13	丁酸	29.40	2.27
14	3-甲基丁酸	30.57	0.48
15		32.17	0.10
16	戊酸	32.37	0.12
17	4-甲基戊酸	33.92	0.20
18	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇	34.15	0.69
19	己酸	34.88	0.36
20	苯乙醇	36.72	1.50
21	壬酸	39.47	0.16
22	苯丙腈	39.87	0.40
23		41.43	0.15
24		41.62	0.15
25	2,3-丁二醇	42.23	0.15
26		42.68	0.15
27		43.00	0.15
28		43.18	0.15
29		43.67	0.15
30		43.87	0.15
31		44.38	0.15
32		44.57	0.15
33		44.80	0.15
34		45.05	0.15
35		45.30	0.15

万方数据

续表 1

峰号	鉴定组分	保留时间/ min	相对丰度 * / %
36		45.73	0.15
37		45.93	0.15
38	2,3-脱氢苯基呋喃	46.17	0.15
39		46.72	0.15
40		47.32	0.15
41		47.62	0.15
42		48.17	0.15
43		48.23	0.15

注 相对丰度为得到的峰面积归一化结果.

的乙醚萃取浓缩液组分并不能代表雪里蕻腌菜的挥发性组分.为了进一步探明雪里蕻腌菜的特征风味,有必要制备分离雪里蕻腌菜挥发性组分.

作者依据雪里蕻腌菜挥发性组分的酸碱性原理来进行组分离,此法与根据化合物极性分离相比较,操作简单易行.因为分离过程中只涉及乙醚一种有机溶剂,所以污染少,特别适合于酸性、碱性组分的分离和嗅感评定.理论上,任何化合物必属于酸性、弱酸性、中性及碱性组分之一,在不同 pH 溶液中,化合物分别以分子或离子形式存在,通过在水和疏水溶剂相的不同分配,可达到彼此分离的目的,其分离原理见表 2.

表 2 雪里蕻腌菜挥发性组分分离的基本原理

Tab.2 The separation principle of flavor components

组分	pH	存在形式	溶解性
中性	pH > 10	分子	乙醚
	pH < 1	分子	乙醚
酸性	pH > 10	离子	碱液
	pH < 1	分子	乙醚
碱性	pH > 10	分子	乙醚
	pH < 1	离子	酸液

4 个组分的嗅感评定结果为中性 味淡,弱酸性 味淡,酸性 刺激性酸味,碱性 甜香,雪里蕻腌菜的挥发性特征风味成分存在于碱性组分中.

捕集食品挥发性成分有多种方法,在对欲提取的目标物属性不十分了解的情况下,选择一种广谱而又高效的方法是很重要的.首先要选择合适的对挥发性组分捕集能力强的吸附剂. HayeSep Q 是 Porapak Q 的替代新产品,它的吸附和解析功能都比 Porapak Q 强,但组成上相同,属高分子多孔微球

(合成树脂), 吸附容量大, 特别适合于富集痕量有机化合物, 对水的吸附力弱^[5], 操作方便, 简单易行, 从实验结果看, 提取效果良好。

2.3 组分离组分 GC-MS 鉴定结果

GC-MS 鉴定检测了挥发性总组分和碱性组分中的风味成分, 图 4、图 5 为挥发性总组分和碱性组分 GC-MS 总流子图, 图谱经计算机并结合人工检索, 解析结果见表 3。

由表 3 知, 雪里蕻腌菜挥发性风味组分主要是一些烃、醇、酮、酯、腈及杂环类化合物, 其中二者皆有的组分有芳香烃, 如乙苯和 1,4-二甲苯; 醇类, 如乙醇和叶醇; 酚类, 如 4,6-二[1,1-二甲基乙基]-2-甲基苯酚; 酯类, 如醋酸乙酯, 丁烯腈以及杂环化合物苯丙噻唑。

一些化合物在总组分中没有检出, 但在碱性组分中被检出, 如二甲基二硫醚。它的前体是 L-S-甲

基半胱氨酸亚砷^[17], 为一种游离氨基酸, 在受热条件下极易降解生成二甲基二硫醚^[18]。

2.4 雪里蕻腌菜的特征风味成分

由于雪里蕻品种和添加调味料的不同, 雪里蕻腌菜的风味也有所差别。作者严格遵从自然腌制雪菜的操作工艺, 以期获得高质量的天然发酵的雪里蕻腌菜制品。

长期以来, 十字花科蔬菜的独特风味特性引起了许多食品科学家的关注。研究发现, 十字花科蔬菜含有的芥子苷在蔬菜的加工过程中由于细胞组织的破裂, 在芥子酶的作用下产生刺激性的异硫氰酸酯和丁烯腈。关于十字花科蔬菜中介子苷的组成及其化学结构已有详细的研究报道^[2]。芥子苷的一个独特之处是, 它在蔬菜中总是与芥子酶同时存在^[19]。关于芥子苷非酶水解产物主要有 3 类: 即腈类化合物、异硫氰酸烯丙酯及硫氰酸酯^[20]。

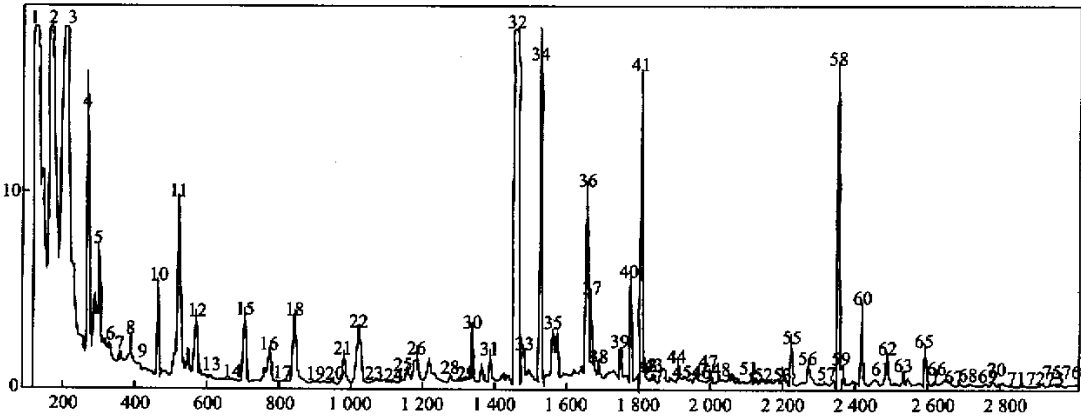


图 4 挥发性总组分 GC-MS 总离子流图

Fig.4 The total ion chromatograms of volatile compounds

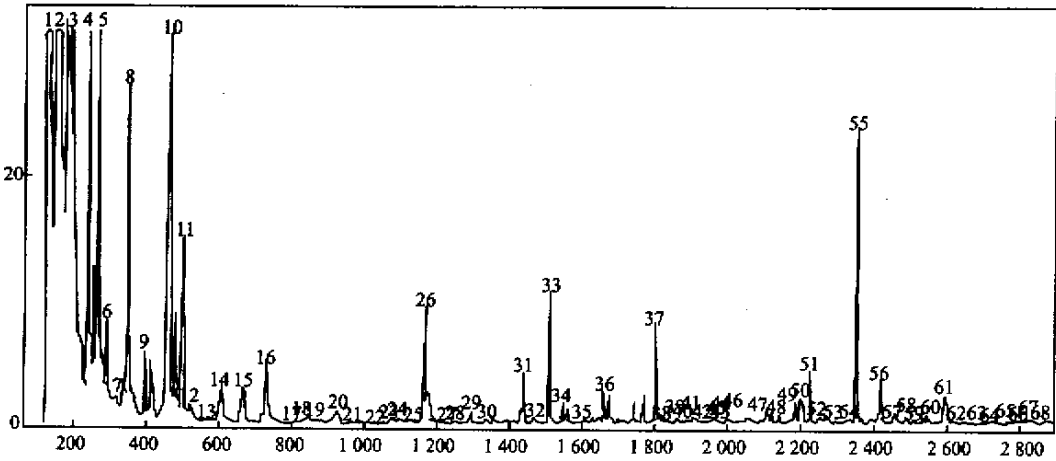


图 5 挥发性碱性组分 GC-MS 总离子流图

Fig.5 The total ion chromatograms of the basic fraction

表 3 雪里蕻腌菜挥发性成分*

Tab.3 Volatile components in total and basic fractions of pickled potherb mustard

序号	化合物名称	碱性组分	总组分
烷烃			
1	2,7-二甲基辛烷	20.73	
2	癸烷		5.01
3	2,4,6-三甲基辛烷	15.76	0.53
4	十三烷	0.44	0.32
5	2,4,8-三甲基癸烷		1.70
芳烃			
1	乙苯	0.16	3.60
2	1,4-二甲苯	4.41	1.67
3	1,3-二甲苯	0.09	
醇			
1	乙醇	120.51	17.85
2	叶醇	0.25	4.08
3	D,L-2,3-丁二醇		0.13
4	环己醇		1.06
5	1-癸醇		0.24
酚			
	4,6-二[1,1-二甲基乙基]-2-甲基苯酚	0.76	3.17
醛			
1	苯甲醛		1.23
2	3-甲基戊醛		0.51
酮			
	3-甲基-2-戊酮	13.04	
酯			
1	醋酸乙酯	138.10	19.65
2	异硫氰酸烯丙酯		22.05
3	3-甲基-1-丁醇甲酸酯	0.24	
4	二甲基二硫醚	8.49	
腈			
1	3-丁烯腈	0.20	1.40
2	苯丙腈		0.27
酸			
	壬酸		0.46
杂环化和物			
	苯并噻唑	1.00	1.00

注 :表中数值为 :以苯并噻唑峰面积含量为 1.00,其它化合物之峰面积与之比值.

从以往对于十字花科蔬菜的风味成分研究结果来看,在腌渍雪菜所有的挥发性组分中,异硫氰

酸酯和腈类成分对其风味的影响作用应特别引起重视.尽管在碱性组分中没有检出 ACIT,但其特征风味仍嗅感强烈.因而可以推断,碱性组分中含有雪里蕻腌菜的特征风味成分.由于在挥发性总组分和碱性组分中皆检出了 3-丁烯腈和苯并噻唑的存在,因此,丁烯腈及苯并噻唑在雪里蕻腌菜特征风味形成中起重要作用.

另外,图 4 中第 2416 次扫描峰及图 5 中第 2487 次扫描峰为苯并噻唑,苯并噻唑作为芥菜类腌菜风味成分是首次报道.苯并噻唑是 Maillard 反应的产物,即是 Amadori 中间体与 H₂S 和氨及醛类反应的结果^[21].它天然存在于李子中,具有果香特征气味^[22],但作为挥发性风味组分在雪里蕻腌菜中出现,可能是由于雪里蕻腌菜发酵过程中所产生的.在文献中对于苯并噻唑没有报道过特定的形成机理,最可能的解释如图 6 所示^[21,22].苯并噻唑的标准质谱数据如表 4 所示^[23].

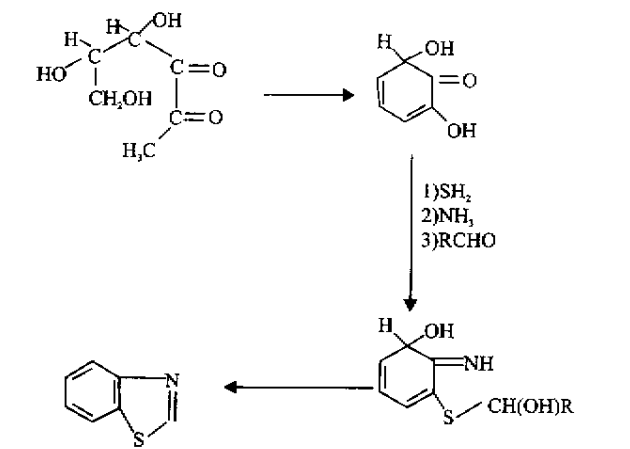


图 6 由 Amadori 中间体、硫化氢、氨和醛类形成苯并噻唑示意图

Fig.6 The possible formation pathway of benzothiazole

表 4 苯并噻唑的标准质谱数据^[23]

Tab.4 Standard mass spectra data of benzothiazole		
化合物名称	分子式	主要碎片(相对丰度/%)
苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	137(5), 136(9), 135(100), 108(35), 82(12), 69(27), 63(13), 54(9), 45(12), 39(8), 38(8)

苯并噻唑的质谱裂解中,主要发生在五元环上.分子离子为基峰,失去 HCN 而形成最重要的碎片.苯并噻唑相应的第二步裂解是失去 CS.其裂解方式如图 7 所示.

图 4 中第 1460 次扫描时的色谱峰为异硫氰酸烯丙酯,图 5 中第 794 次扫描峰及图 4 中第 834 次

扫描峰为 3-丁烯腈,表 5 是异硫氰酸烯丙酯和 3-丁烯腈的标准质谱数据.两种化合物都给出很强的分子离子峰,并且都以碎片“41”为基峰,都有碎片“27”.其中 m/e 41 为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$, m/e 27 为 $\text{CH}_2=\text{CH}^+$.另外异硫氰酸烯丙酯碎片中 m/e 72 为 M^+-HCN , m/e 59 为 $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{CN}$, m/e 40 CH_2CN^+ .3-丁烯腈中 m/e 52 为 M^+-CH_3 .

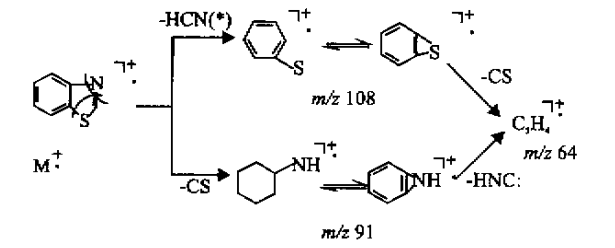


图 7 苯并噻唑的质谱裂解方式

Fig.7 Mass fragments formation pathway of isothiocyanate

表 5 异硫氰酸烯丙酯和 3-丁烯腈的标准质谱数据
Tab.5 Standard mass spectrum data of allyl isothiocyanate and 3-butenenitrile

化合物名称	分子式	主要碎片(相对丰度/%)
异硫氰酸烯丙酯	C ₄ H ₅ NS	27(7.1), 40(8.4), 41(100), 59(4.0), 72(21.4), 99(94.6)
3-丁烯腈	C ₄ H ₅ N	14(2.3), 27(27.4), 38(20.8), 39(45.6), 40(27.6), 41(100), 51(3.5), 52(7.8), 66(13.4), 67(38.8)

作者报道的在挥发性总组分和碱性组分中皆存在的 3-丁烯腈(丙烯腈)应引起重视,因为它通常不被看作食品重要的挥发性风味成分,因而在食

品风味中的重要作用往往被忽视,文献资料对它的报道相对较少,至今尚未见对它风味阈值的报道.例如,Bailey 等[24]曾经把它鉴定为白菜挥发性组分中一个非含硫化物的次要组分之一.一段时间以来,人们研究芥菜类加工制品的风味特性时,多注重于挥发性含硫组分.确实,含硫组分对这些产品的风味特性及气味属性有着重要的影响,但是其它成分的作用也不能低估[25].腈类的气味比异硫氰酸烯丙酯的刺激性较为柔和[26].另一方面,以前的实验也证实,用 Tenax-GC 作为吸附剂顶空取样分析雪里蕻腌菜挥发性风味成分的结果是,其挥发性主要组分是丙烯腈[15].此外,两个样品中皆检出的醋酸乙酯及乙醇和叶醇的大量存在也使得雪里蕻腌菜挥发性风味芳香诱人.综上所述,丁烯腈及苯并噻唑对于雪里蕻腌菜的风味特征有着重要的作用.

3 结论

- 1) 雪里蕻腌菜卤汁的乙醚萃取液经 GC-MS 分析,鉴定出有机酸组分 8 个、醇类组分 4 个、腈类组分 2 个、酯类组分 1 个、芳香烃 2 个.
- 2) 吸附剂 HayeSep Q 为动态顶空吸附捕集雪里蕻腌菜风味成分的有效吸附剂.经动态顶空吸附的雪里蕻腌菜挥发性组分及其组分离组分在 GC-MS 图谱上得到了理想的分离鉴定.
- 3) 雪里蕻腌菜挥发性组分经组分离操作后,其特征风味在碱性组分中嗅感强烈.
- 4) 雪里蕻腌菜挥发性成分经 GC-MS 检测解析为烃类、醇类、酯类、腈及杂环化合物,其中 3-丁烯腈及苯并噻唑与雪里蕻腌菜特征风味形成密切相关.

参考文献:

[1] 上海市农业科学研究所编.上海蔬菜品种志[M].上海:上海科学技术出版社,1959.
[2] SHAHIDI F. Production, Chemistry, Nutrition and Processing Technology[M]. New York: Van Nostrand Reinhold,1990.
[3] KAWAKISHI S, NAMIKI M. Decomposition of allyl isothiocyanate in aqueous solution[J]. Agric Biol Chem. 1969,33,452 ~ 459.
[4] MASUDA H, HARADA Y, TANAKA K, et al. In Biotechnology for Improved Foods and Flavors[M]. Washington: American Chemical Society DC,1996.
[5] O.R. 菲尼马著.食品化学[M].北京:中国轻工业出版社,1991.
[6] CHIN H W, LINDSAY R C. Volatile sulfur compounds formed in disrupted tissues of different cabbage cultivars[J]. J Food Sci,1993,58: 835 ~ 841.
[7] SHAHIDI F, GABON J E. Fate of sinigrin in methanol/ammonia/water-hexane extraction of B. Juncea mustard seed[J]. J Food Sci,1990,55: 793 ~ 795.
[8] VANETTEN C H, DAXENBICHLE R E, WILLIAMS P H, et al. Glucosinolates and derived products in Cruciferous vegeta-

bles of cabbage[J]. **J Agric Food Chem**,1976,24 :452 ~ 455.

[9] ZRYBRO C L, ROSEN R T. Determination of glucosinolates in mustard by high-performance liquid chromatograph-electro spray mass spectrometry[M]. Washington DC : American Chemical Society, 1997.

[10] PECHÁČEK R, VELÍSEK J, HRABCOVÁ H. Decomposition products of allyl isothiocyanate in aqueous solutions[J]. **J Agric Food Chem**, 1997,45 :4584 ~ 4588.

[11] KAMEOKA H, HASHIMOTO S. The Constituents of Steam Volatile Oil from *Brassica rapa* L. Var *laciniitolia* Kitamura (Studies on Constituents of the Genus Brassica Part III) [J]. **Nippon Nogeikgaku Kaishi**, 1980,54 :865 ~ 869.

[12] ITOH H, ROSHIDA R, MIZUNO T, *et al.* Study on the contents of volatile isothiocyanate of cultivars of Brassica vegetables [J]. **Rept Natl Food Res Inst**,1984,45 :33 ~ 41.

[13] KARKI T, ITOH H, KOZAKI M. Chemical changes occurring during gundruk fermentation Part II -2 Flavor compounds[J]. **Lebensm—Wiss. u. —Technol**,1983,16 :203 ~ 208.

[14] UDA Y, MAEDA Y. Volatile constituents occurring in autolyzed leaves of three Cruciferous vegetables[J]. **Agric Biol Chem**, 1986,50(1) :205 ~ 208.

[15] 赵大云,杨方琪. 雪里蕻腌菜风味物质的研究[J]. **食品与发酵工业**,1998,24(1) :34 ~ 41.

[16] HODGSON S C, MACHAEL J O, CASEY R J, *et al.* Toward an optimized dynamic headspace method for the study of volatiles in low-density polyethylene[J]. **J Agric Food Chem**,1998,46 :1397 ~ 1405.

[17] DATEO G P, CLAPP R C, MACKAY D A M. Identification of the volatile sulfur components of cooked cabbage and the nature of the precursors in the fresh vegetable[J]. **Food Research**,1957,22,440 ~ 447.

[18] 王宪楷主编. 天然药物化学[M]. 北京 : 人民卫生出版社,1988.

[19] BUCHWALDT L, LARSEN L M, PLÖGER A, *et al.* HPLC isolation and characterization of plant myrosinase,β-thioglucoside glucohydrolase, isoenzymes[J]. **J Chromatogr**,1986,363,1 :71 ~ 80.

[20] 钱和. 硫代葡萄糖苷降解化学与油菜籽脱毒研究[D]. 无锡 : 无锡轻工业学院,1994.

[21] MARI M, IORI R, LEONI O, *et al.* In vitro activity of glucosinolate derived isothiocyanates against postharvest fruit pathogens[J]. **Ann Appl Biol**,1993,123 :155 ~ 164.

[22] 何坚,季儒贤编著. 香料概论[M]. 北京 : 中国石化出版社,1993.

[23] 李和等译. 食品香料化学——杂环香味化合物[M]. 北京 : 轻工业出版社,1992.

[24] BAILEY S D, BAZINET M L, DRISCOLL J L, *et al.* The volatile sulfur components of cabbage[J]. **J Food Sci**,1961,26, 163 ~ 170.

[25] MACLEOD A J, MACLEOD G. Volatiles of cooked cabbage[J]. **J Sci Food Agric**,1968,19(5) :273 ~ 277.

[26] HASHIMOTO S, MRYAZAWA M, KAMEOKA H. Volatile flavor sulfur and nitrogeon constituents of Brassica rapa L [J]. **J Food Sci**,1982,47 :2084 ~ 2088.

(责任编辑 朱 明)