

십자화과 채소의 가공 및 저장 중 Glucosinolate의 분석과 그 함량변화

심기환[†] · 성낙계 · 강갑석 · 안철우* · 서권일

경상대학교 식품공학과
*부산전문대학 식품가공과

Analysis of Glucosinolates and the Change of Contents during Processing and Storage in Cruciferous Vegetables

Ki-Hwan Shim[†], Nack-Kie Sung, Kap-Suk Kang*, Cheol-Woo Ahn* and Kwon-Il Seo

Dept. of Food Science and Technology, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Dept. of Food Processing, Pusan Junior College, Pusan 616-092, Korea

Abstract

Glucosinolates, containing indole glucosinates in Chinese cabbage, cabbage, radish and kale were analyzed as 6, 5, 5 and 2 types of glucosinolates, respectively. Four types of glucosinolates from mustard was identified, but indole glucosinolates were not detectable. In Chinese cabbage, the content of glucosinolates showed higher amount in the bottom, stalk and leaf part in the order. Total amounts of glucosinolates, in dry basis, were higher amount in Chinese cabbage, cabbage, radish, kale and mustard in the order, and also in processing conditions, showed higher amount in fresh, sun dried, oven dried and cooked samples in the order. During the storage in Chinese cabbage and cabbage, total amounts of glucosinolate decreased gradually as time goes by.

Key words : Cruciferous vegetable, glucosinolate

서 론

Glucosinolates는 Brassica속에 존재하는 유황함유 β -D-glucoside로써 십자화과 식물에서 100여종이 확인되었으며¹⁻³⁾, 그 중 20여종 만이 경제적으로 이용할 가치가 있다고 Fenwick 등⁴⁾이 보고하였고, Heaney 등^{5,6)}은 특히 cabbage, broccoli, brussels sprouts 및 cauliflower 등에 많이 존재한다고 보고하였다. 한편 glucosinolate는 채소의 조직이 파괴될 때 조직속의 효소인 myrosinase에 의해 isothiocyanate,

nitrile 및 thiocyanate를 형성한다고 보고하였다⁷⁾. 이들 중 indole glucosinolate는 전체 glucosinolate에서 많은 비중을 차지하며^{8,9)} 3-indolylmethyl, 4-hydroxy-3-indolylmethyl 및 4-methoxy-3-indolylmethyl glucosinolate 등의 화합물임을 Truscott 등이 보고하였고^{4,10)}, 이들의 분해산물이 항암효과를 갖는다고 Wattenberg 등이 보고하였다^{11,12)}. 따라서 본 연구에서는 십자화과 채소에서 indole glucosinolate를 포함한 각각의 glucosinolate를 분석하고 가공 및 저장에 따른 총 glucosinolate 함량 변화를 측정하여 얻은 결과를 보고하고자 한다.

[†]To whom all correspondence should be addressed

재료 및 방법

재료

진주근교에서 구입한 배추 (*Brassica pekinensis* Rupr), 양배추 (*Brassica capitata* L.), 무 (*Raphanus sativus* L.), 케일 (*Brassica oleracea* var. *acephala*) 및 겨자 (*Brassica alba* L.)를 신선한 상태, 조리한 상태(끓는 물에서 10분), 자연건조, 가열건조 및 저장기간(8°C에서 5, 10, 15 및 20일)에 따라 실험하였다.

Glucosinolate의 분리 및 동정

Glucosinolate의 분리 및 동정은 Slominski에 의해 변형된 Thies의 방법¹⁰으로 분석하였다. 즉 시료 1g을 시험관에 넣어 끓는 항온수조에서 10분간 열처리하여 효소 myrosinase를 불활성시킨 후 95°C의 열수 5ml를 첨가하여 교반하고 다시 3분간 열처리하여 즉시 냉각한 다음 0.5M lead 및 barium acetate 혼합용액(1:1) 0.5ml 첨가하고, 원심분리 (2000×g, 10분)한 상정액 1ml를 0.02M pyridine acetate 1ml로 수세한 DEAE Sephadex A-25 column(pyridine acetate form)에 주입하고, sulphatase용액(200μl)을 column에 넣고 상온에서 하룻밤 정치하였다. Desulphoglucosinolate를 물(0.5ml×4)로 추출하여 2ml의 capvial에 넣고 밀봉한 다음 60°C에서 질소를 주입하여 건조 후 pyridine 100μl, N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide(MSTFA) 50μl 및 trimethylchlorosilane(TMCS) 10μl를 각 병에 넣고 마개를 씌워 120°C에서 20분간 열처리한 추출액 2μl를 gas chromatography(GC)와 computer data base가 장착된 gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)에 주입하여 분석하였으며 그 분석조건은 Table 1 및 2와 같다.

총 glucosinolate의 함량 분석

상기와 같이 조제한 시료를 Tholen 등¹⁵의 방법에 의하여 실험하였다. 즉 시료 0.5g을 넣은 시험관을 10분간 열처리하여 효소 myrosinase를 불활성시킨 후, 여기에 열수 3ml를 첨가하여 5분간 더 끓는 항온수조에 정치하였다. 이를 원심분리하여 얻은 상정액과 남은 잔사에 대해 같은 조작으로 얻은 상정액을

Table 1. The operating conditions of GC for glucosinolates analysis

Items	Conditions
Instrument	Shimazu GC-6AM
Column	Stainless (1m×3mm i.d.)
Packing material	2% OV-7 on chromosorb W(HP) 100-120 mesh
Detector	FID
Injector temp.	295°C
Detector temp.	295°C
Column oven temp.	200~275°C(5°C/min)
Carrier gas	N ₂ 50ml/min
Chart speed	5mm/min

Table 2. The operating conditions of GC-MS glucosinolates analysis

Items	Conditions
Instrument	5890A GC-MS
Column	Ultra II (50m×0.2mm i.d.)
Column oven temp.	200~275°C (5°C/min)
Injector temp.	295°C
Detector temp.	295°C
Ionization voltage	70eV
Carrier gas	He
Head pressure	15psi. split 100 : 1

합하였다. 여기에 0.5M lead 및 barium acetate 혼합용액(1:1) 0.5ml를 첨가하여 증류수로 6ml로 맞춘 후 이를 원심분리(600×g)하여 얻은 상정액 1ml를 30% formic acid 1ml로 2번 수세한 후 증류수 1ml로 세척한 DEAE-Sephadex A-25 column에 주입하였다. 이것을 0.3M potassium sulphatase 500μl로 3번 용출하여 증류수로 5ml되도록 맞춘 후 그 용액 0.5ml를 취하여 시험관에 넣고 6% thymol 용액 100μl와 78% sulfuric acid 2ml를 첨가하여 밀봉한 후 끓는 항온수조에서 45분간 정치하였다. 이를 급냉한 후 505nm에서 흡광도를 측정하였으며, 표준곡선은 sinigrin으로 작성하여 사용하였다.

결과 및 고찰

Glucosinolate의 분리 및 동정

배추, 양배추, 무, 케일 및 겨자에서 분리 및 동정된 glucosinolate를 Table 3에 나타내었으며, 이들 중 배추는 속, 줄기 및 잎 부분으로 나누어 실험을 하였고, 그 결과는 Table 4와 같다.

Table 3. Identification of glucosinolates in each sample

Peak NO.	Compounds (Glucosinolate)	Retention time	CC	C	R	K	MT
1	Allyl	2.32	RT, MS	RT, MS	RT, MS	ND	RT, MS
2	3-Butenyl	3.38	RT, MS	RT, MS	RT, MS	ND	RT, MS
3	2-Hydroxy-3-butenyl	4.82	RT, MS	RT, MS	RT, MS	RT, MS	RT, MS
4	Unknown	6.08	D	D	D	ND	ND
5	Unknown	6.50	D	ND	ND	ND	ND
6	Benzyl	9.88	RT, MS	ND	ND	ND	RT, MS
7	3-Indolylmethyl	16.78	RT, MS	RT, MS	RT, MS	RT, MS	ND
8	4-Hydroxy-3-indolylmethyl	17.52	RT, MS	RT, MS	RT, MS	ND	ND
9	Unknown	18.08	D	D	D	ND	ND
10	Unknown	18.22	ND	ND	D	ND	ND

CC : Chinese cabbage, C : Cabbage, R : Radish, K : Kale,

MT : Mustard, RT : Identified by retention time, MS : Tentatively identified by mass spectrometry

D : Means detected, ND : Means not detected

Table 4. Identification of glucosinolates in Chinese cabbage

Peak NO.	Compounds (Glucosinolate)	Retention time	Button	Stalk	Leaf
1	Allyl	2.32	RT	RT	ND
2	3-Butenyl	3.68	RT	RT	ND
3	2-Hydroxy-3-butenyl	4.82	RT	RT	ND
4	Unknown	6.08	D	D	ND
5	Unknown	6.50	D	ND	ND
6	Benzyl	9.88	RT	RT	ND
7	3-Indolylmethyl	16.78	RT	RT	ND
8	4-Hydroxy-3-indolylmethyl	17.52	RT	ND	ND
9	Unknown	18.08	D	ND	ND

RT : Identified by retention time, D : Means detected, ND : Means not detected

Table 3에서 보는 바와 같이 배추, 양배추 및 무에서는 allyl, 3-butenyl, 2-hydroxy-3-butenyl, 3-indolylmethyl 및 4-hydroxy-3-indolylmethyl glucosinolate를 분리 및 동정하였고, 배추에서는 이외에도 benzyl glucosinolate를 분리 및 동정하였다. 또한, 케일에서는 2-hydroxy-3-butenyl 및 3-indolylmethyl glucosinolate를 분리, 동정하였고, 겨자에서는 allyl, 3-butenyl, 2-hydroxy-3-butenyl 및 benzyl glucosinolate를 분리 및 동정하였다. 이외에도 glucosinolate로 추정되는 물질을 배추, 양배추 및 무에서 각각 3종류, 2종류 및 3종류를 분리하였다.

한편, 배추에서는 Dexenbichler 등¹⁶⁾이 3-butenyl, 2-hydroxy-3-butenyl 및 2-hydroxy-4-pentenyl glucosinolate를, Cole^{17,18)}은 3-butenyl, 4-pentenyl, 2-

phenylethyl 및 3-methylthiopropyl glucosinolate를 분리하였고, 양배추에서는 MecLeod 등¹⁹⁾이 propyl 및 butyl glucosinolate를, Van Etten 등²⁰⁾이 3-butenyl, benzyl, 2-phenylethyl 및 3-indolylmethyl glucosinolate를 분리하였으며, 무에서는 Kjaer 등¹⁷⁾이 pentenyl, benzyl 및 3-phenylethyl glucosinolate를, Sohlz 등²¹⁾이 p-hydroxybenzyl glucosinolate 등을 분리하였다. 또한, 케일에서는 Van Etten 등²²⁾이 2-hydroxy-3-butenyl를 분리하였으며, 겨자에서는 Robbelen 등²³⁾이 3-butenyl, 2-hydroxy-3-butenyl 및 2-hydroxy-4-pentenyl glucosinolate를 분리하였다. 이와같은 결과로부터 같은 십자화과 채소라도 재배 환경과 품종에 따라 glucosinolate의 종류는 차이가 있는것으로 생각된다.

Table 4에서 보는 바와 같이 배추의 속부분에서 allyl, 3-butenyl, 2-hydroxy-3-butenyl, benzyl, 3-indolylmethyl 및 4-hydroxy-3-indolyl-methyl glucosinolate를 분리하였으나, 줄기부분에서는 4-hydroxy-3-indolylmethyl glucosinolate를 제외한 5종류가 분리되었고, 잎에서는 한 종류도 분리되지 않았다. 또한, gas chromatogram의 peak를 참조해 볼 때 양적인 면에서도 속, 줄기 및 잎의 순으로 높게 나타났다.

가공 및 저장 중 총 glucosinolate 함량

가공처리에 따른 총 glucosinolate 함량은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 신선한 상태의 배추, 양배추, 무우, 케일 및 겨자의 총 glucosinolate 함량은 건조량으로 환산하여 6.1, 5.2, 3.9, 1.4 및 1.2mM/g이었고 조리된 상태는 1.4, 1.1, 1.7, 0.4, 및 0.6mM/g이었다. 가열건조시는 2.3, 2.1, 1.8, 0.9 및 0.7mM/g이었고, 자연건조시는 3.7, 3.3, 2.5, 1.2 및 1.0mM/g이었으며, 시료별로는 배추, 양배추,

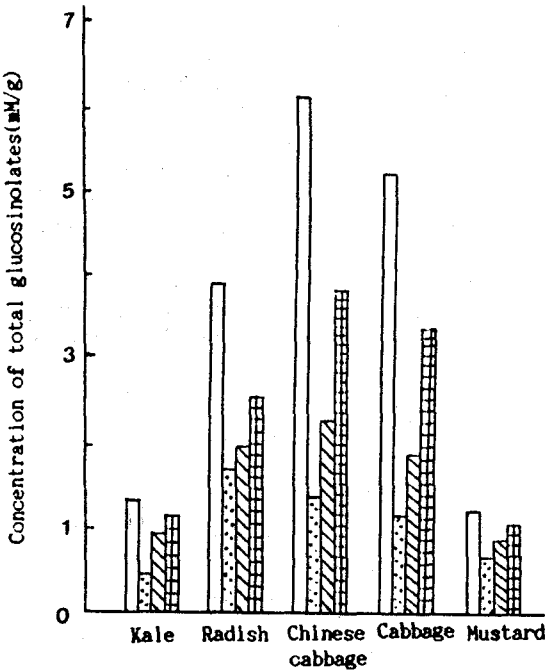


Fig. 1. The concentration of total glucosinolates in each sample for each treatment (% dry basis).

- Fresh
- Cooked (100min, at 95°C)
- ▨ Oven dry
- Sun dry

추, 무, 케일 및 겨자의 순으로 높게 나타났고, 처리별로는 각 시료 모두 신선한 상태, 자연건조, 가열건조 및 조리된 상태(끓는 물에서 10분) 순으로 높은 양을 나타내었다. 한편 Daxenbichler 등¹⁶⁾의 실험에서는 총 glucosinolate의 함량이 배추에서 540μg/g이었으며, Van Etten 등²⁰⁾은 양배추에서 640, Mullin 등²⁰⁾은 무에서 110μg/g 및 Klein 등²⁰⁾은 황겨자(brown mustard)에서 46660μg/g을 각각 측정하였으며, Johnston 등²⁷⁾은 케일에서 건조량으로 환산하여 960 μg/g의 총 glucosinolate 함량을 측정하였다. 이와 같이 총 glucosinolate의 함량차이가 나는 것은 시료가 재배된 환경, 토양 등에 따라 차이가 있기 때문일 것으로 생각된다.

배추 및 양배추를 얇은 비닐에 넣어 8°C에서 저장 기간에 따른 총 glucosinolate 함량은 Fig. 2와 같다.

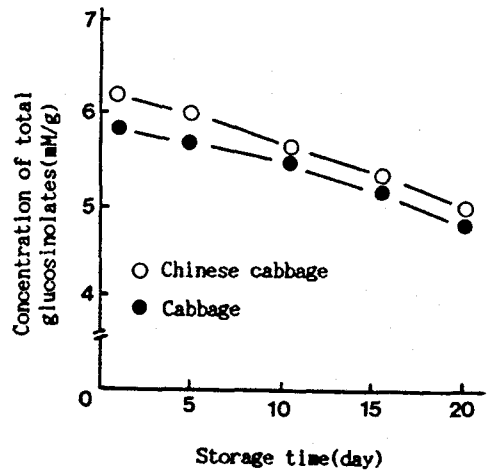


Fig. 2. The concentration of total glucosinolates in Chinese cabbage and cabbage for storage time (% dry basis).

Fig. 2에서 보는 바와 같이 배추와 양배추의 총 glucosinolate의 양이 건조량으로 환산하여 6.1 및 5.8mM/g 이었던 것이 저장기간이 지남에 따라 차츰 감소하여 20일 경과시는 5.0 및 4.8mM/g 이었다. 한편, Chong 등²⁸⁾은 3종의 양배추에서 progoitrin이라고 알려져 있는 2-hydroxy-3-butenyl glucosinolate의 함량 변화를 측정하였는데, 처음 얼마간의 기간은 함량이 증가하다가 저장기간이 경과함에 따라 감소하였다.

요 약

Glucosinolate는 배추, 양배추, 무 및 케일에서는 각각 indole glucosinolate를 포함한 6, 5, 5 및 2종류의 glucosinolate가 분리 및 동정되었고, 겨자에서는 4 종류의 glucosinolate가 분리 및 동정 되었으나, indole glucosinolate는 분리되지 않았다. 또한 배추에서는 glucosinolate함량이 속, 줄기 및 잎부분의 순으로 높게 나타났다. 총 glucosinolate의 함량은 시료별로는 건조량으로 환산하여 배추, 양배추, 무, 케일 및 겨자의 순으로 나타났으며, 가공상태에 따라서는 신선한 상태, 자연건조, 가열 건조 및 조리한 상태의 순으로 나타났다. 저장에 따른 총 glucosinolate의 함량은 저장기간이 경과함에 따라 조금씩 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 학술연구조성비의 지원으로 수행된 연구결과의 일부이며, 이를 깊이 감사드립니다.

문 헌

1. Grob, K., Jr. and Matile, P. : Capillary GC of glucosinolate derived horseradish constituents. *Phytochemistry*, **19**, 1789(1980)
2. Kojima, M., Uchida, M. and Akahori, Y. : Studies on the volatile components of *Wasabia japonica*, *Brassica juncea* and *Cochliaria armonacia* by gas chromatography mass spectrometry. I. Determination of low mass volatile compounds, *Yakugaku Zasshi*, **93**, 453(1973)
3. Kjaer, A., Conti, J. and Larsen, I. : Isothiocyanates. IV. A systematic investigation of the occurrence and chemical nature of volatile isothiocyanates in seeds of various plants. *Acta. Chem. Scand.*, **7**, 1276 (1953)
4. Fenwick, G. R. and Heaney, R. K. : Glucosinolates and their breakdown products in *Cruciferous* crops, foods and feeding stuffs. *Food Chem.* **II**, 249(1983)
5. Heaney, R. K. and Fenwick, G. R. : The quantitative analysis of indole glucosinolates by gas chromatography the importance of the derivation conditions. *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 593 (1980)
6. Mithen, R. F., Lewis, B. G., Heaney, R. K.

- and Fenwick, G. R. : Glucosinolates of wild and cultivated *Brassica* species. *Phytochemistry*, **26**, 1969(1987)
7. Van Etten, C. H., Daxenbichler, M. E. and Wolff, I. A. : Natural glucosinolates (thioglucosides) in foods and feeds. *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 483(1969)
8. Slominski, B. A. and Campbell, L. D. : Gas chromatographic determination of indole glucosinolates-A reexamination. *J. Sci. Food Agric.*, **40**, 131 (1987)
9. Fenwick, G. R., Heaney, R. K. and Mullin, W. J. : Glucosinolate and their breakdown products in food and food plants. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **18**, 123(1983)
10. Truscott, R. J. W., Burke, D. G. and Minchinton, I. R. : The characterization of a novel hydroxyindole glucosinolate. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **107**, 1258(1982)
11. Wattenberg, L. W. and Loub, W. D. : Inhibition of polycyclic aromatic hydrocarbon induced neoplasia by naturally occurring indoles. *Cancer Res.*, **38**, 1410(1978)
12. Bradfield, C. A. and Bjeldanes, L. F. : High-performance liquid chromatographic analysis of anticarcinogenic indoles in *Brassica oleracea*. *J. Agric. Food Chem.*, **35**, 46(1987)
13. Slominski, B. A. and Campbell, L. D. : Formation of indole glucosinolate breakdowns in autolyzed, steamed, and cooked *Brassica* vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 1297(1989)
14. Thies, W. : Analysis of glucosinolates in seeds of rapeseed (*Brassica napus* L.). Concentration of glucosinolates by ion exchange. *Z. Pflanzenzucht.*, **79**, 331(1977)
15. Tholen, J. T., Shifeng, S. and Roger, J. W., Truscott, R. J. W. : The thymol method for glucosinolate determination. *J. Sci. Food Agric.*, **49**, 157(1989)
16. Daxenbichler, M. E., Van Etten C. H. and Williams, P. H. : Glucosinolates and derived products in *Cruciferous* vegetables : Analysis of fourteen varieties of Chinese cabbage. *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 34(1979)
17. Cole, R. A. : Volatile components produced during ontogeny of some cultivated *Cruciferae*. *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 549(1980)
18. Cole, R. A. : Isothiocyanates, nitriles and thiocyanates as products of autolysis of glucosinolates in *Cruciferae*. *Phytochemistry*, **15**, 759 (1976)
19. MacLeod, A. J. and Nussbaum, M. L. : The effects of different horticultural practices on the chemical flavour composition of some cabbage cultivars. *Phytochemistry*, **16**, 861(1977)

20. Van Etten, C. H., Daxenbichler, M. E., Williams, P. H. and Kwolek, W. F. : Glucosinolates and derived products in *Cruciferous* vegetables. Analysis of the edible part from twenty-two varieties of cabbage. *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 452 (1976)
21. Schulz, O-E. and Gmelin, R. : Paperchromatographie senfolglucosidhaltiger pflanzen, neue ergebnisse. *Z. Naturforsch.*, **86**, 151 (1953)
22. Van Etten, C. H. and Tookey, H. L. : Chemistry and biological effects of glucosinolates. In "*Herbivores, their interaction with secondary metabolites*", Rosenthal, B. A. and Janzen, D. H. (eds.), Academic Press, New York, p. 471 (1980)
23. Robbelen, G. and Thies, W. : Variation in rapeseed glucosinolate and breeding for improved meal quality. In "*Brassica crops and wild allies, biology and breeding*", Tsunoda, S., Hinata, K. and Gomez-Campo, G. (eds.), Japan Scientific Societies Press, Tokyo, p. 285 (1980)
24. Van Etten, C. H., Daxenbichier, M. E., Tookey, H. L., Kwolek, W. F., Williams, P. H. and Yoder, O. C. : Glucosinolates-potential toxicants in cabbage cultivars. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, **105**, 710 (1980)
25. Mullin, W. J. and Sahasrabudhe, M. R. : Glucosinolate content of Cruciferous vegetable crops. *Can. J. Plant Sci.*, **57**, 1227 (1977)
26. Klein, H., Schuster, W. and Marquand, R. : Der einfluss von sorte, standort und schwefelddüngung bei verschiedenen senfarten auf qualitatseigenschaften der rohstoffe für die mostrichherstellung, *Fette. Seifen. Anstrichen.*, **82**, 5 (1980)
27. Johnston, T. D. and Jones, D. I. H. : Variation in the thiocyanate content of kale varieties. *J. Sci. Food Agric.*, **17**, 70 (1966)
28. Chang, C. : Changes in glucosinolates during refrigerated storage of cabbage. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **108**, 688 (1983)

(1991년 9월 27일 접수)