

## 품종별 무김치의 주 매운성분 함량 및 항발암효소 유도효과

김 미 리 · 지 옥 화  
충남대학교 식품영양학과

### I. 서 론

십자화과 채소에 속하는 채소로는 배추, 무, 양배추, 겨자, 브로콜리, 콜리플라워등이다. 이들채소들의 독특한 자극적인 맛과 향기는 황을 함유한 화합물인 이소시아네이트(isothiocyanates)에 주로 기인하며 일부 설파이드(sulfides)도 관여한다. 신선한 양배추와 무의 자극적인 맛은 isothiocyanates 에 의한 것이며 가열한 양배추나 무의 톡톡한 맛과 냄새는 sulfides에 기인된 것이다.

특히, 무는 우리의 일상식생활에서 빼놓을수 없는 채소로 생무의 매운맛은 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate (MTBI)에 기인된다. 그러나 가열하거나 식초에 무친 무생채나 숙성된 깍두기에는 자극적인 매운맛이 매우 약화되어 palatability가 좋아진다. 생무에서 매운맛의 생성기전은 무를 마쇄하거나 씹는등의 조작으로 조직을 파괴시킬때 효소인 myrosinase가 전구체인 glucosinolate를 가수분해하여 생성한 여러종류의 isothiocyanates중에서 MTBI가 무의 주된 isothiocyanate로 매운맛을 낸다. 효소인 myrosinase는 작용 최적 pH가 6.5이며 vitamin C를 activator로 필요로하며 산성이나 알칼리성 수용액중에서는 활성을 상실한다. 또한, 생성된 MTBI는 중성의 pH를 나타내는 물에서조차도 불안정하여 분해

되므로 매운맛이 사라진다.

한편, 십자화과 채소 및 이들 채소에 함유된 일부 화학물질 (chemical compounds)들이 발암(carcinogenesis)에 대해서 방어 효과(chemoprotection)를 나타내며, 특히, 해독효소로 작용하는 phase I 및 phase II 효소들의 활성이 유도된다고 알려져 있다. 특히, 설파라판(sulforaphane, S-methylsulfinylbutyl isothiocyanate)은 이소시아네이트 (isothiocyanates)의 일종으로 phase II 효소들(글루타치온 S-트랜스퍼라제, glutathione S-transferase, GST)의 활성을 유도하지만, 발암전구체를 발암원으로 활성화시키는데 관여하는 일부 phase I 효소는 유도하지 않는다. 따라서, 최근에는 설파라판(sulforaphane)을 함유하는 십자화과채소의 chemoprotection에 관한 관심이 집중되고 있다. 십자화과 채소중에는 설파라판을 비롯한 여러종류의 이소시아네이트(isothiocyanates)가 존재하며, 이들 이소시아네이트(isothiocyanates)는 동물의 간, 신장, 소장등 여러 장기에서 항발암 및 항암작용을 나타낸다.

무는 일반적으로 봄무, 가을무로 구분하여 재배하고 있으며, 일반적으로 많이 사용되고 있는 깍두기용 무품종은 대형 봄무, 태백무, 백광무 등 주로 대형무들, 봄, 가을 각각 다른 품종을 재배하여야 하며, 품종별로 계절별로 매운맛이 다르다.

본 연구에서는 기존의 소형무인 알타리무와

최근 새로 육종된 동자무, 옥동무를 선정하고, 기존에 깍두기 제조용으로 사용되어 오던 대형무 (봄 ; 백광무, 비안 대형무, 여름 ; 여름 대형무, 가을 ; 태백무, 추석무)를 선정하여 생무 및 깍두기의 숙성 중 일반 주 매운성분의 함량 및 항발암 효과를 평가하기 동물 실험을 통해서 간 cytosol 중의 glutathione S-transferase 활성을 측정하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

주재료인 무는 소형무로 알타리무, 동자무, 옥동무 3품종의 종자를, 대형무로 봄에는 백광무와 비안 대형 봄무를, 가을에는 추석무와 태백무를 흥농종묘사에서 구입·과종하여 소형무는 45일간 재배·수확하여 사용하였고 대형무는 55-60일 재배·수확하여 시료로 사용하였다. 여름에는 기후 관계로 평지 재배가 불가능하여 고냉지에 재배된 대형무를 대전 오정동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였으며, 다른 김치재료는 대전 오정동 농수산물 시장에서 구입하여 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 깍두기의 제조

무를 깨끗이 씻어 잔뿌리를 제거한 후 2×2×2cm 크기로 썰어 모든 부위가 골고루 섞이도록 한 후 300g씩 나누어 고춧가루 7g, 파 10g, 마늘 5g, 생강 1.5g, 설탕 7g, 97% 정제염 6g, 물 50ml 씩 넣고 버무려 섞은 뒤 polyethylene bag에 담아 공기를 제거하고 밀봉하여 용기에 담아 실온 (20±2℃)에서 저장하면서 실험에 사용하였다.

### 2.5. 휘발성 함황성분의 정량

2.5.1. 생무 및 깍두기의 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate (MTB-ITC)의 분리, 정제 및 확인  
 무의 주 매운 성분인 MTB-ITC의 분리 및 정제는 김 등의 방법에 따라 RP-HPLC에 의한 성분 분리 및 정제를 시행하였다. 각 분획별로 자외선 흡수 곡선을 분석하였고 동시에 관능검사를 실시하여 매운 성분을 분리·정제하였다. 순도 확인을 위해 상기 조건하에서 분리된 분획을 다시 RP-HPLC 분석을 하였다. 또한, GC/MS기기 (MD-800, FISON Instrument, USA)에 주입하여 GC profile을 얻은 후 각각의 peak에 해당되는 질량의 스펙트럼을 비교분석하여 각 peak의 성분을 분리, 동정하였다.

#### 2.5.2. 생무 및 깍두기의 MTB-ITC정량

MTB-ITC 함량은 김 등의 방법에 따라 RP-HPLC법에 의해 정량하였다. 이때, column은 C<sub>18</sub>을 사용하였고, 이동상 용매로는 acetonitrile/water (65/35) 혼합 용액이었고 유속은 1ml/min이었다. 분석시 사용된 주입량은 20μl 이었으며 column에서 분리된 각 성분은 검출기 (Tunable Absorbance Detector, Waters 486)로 254nm에서 검출하였다.

생무 및 깍두기의 시료는 다음과 같이 처리하였다. 즉, 생무는 과종후 45일에 수확한 무 30g을, 깍두기는 각 숙성기간별로 30g 씩을 취하여 차거운 증류수로 씻어 고춧가루 및 양념을 제거한 후, 생무 및 깍두기 각각에 0.1 M borate 완충액 (pH 8.5) 60 ml를 넣고 와링블랜더에서 1분간 마쇄한 후 상온에서 1분간 방치시켜 간편한 김 등의 RP-HPLC 법에 의한 MTB-ITC 분석을 하였다.

#### 2.5.3 생무 및 깍두기의 isothiocyanates 함량 측정

MTB-ITC 이외의 무의 매운맛 성분인 isothiocyanates의 함량은 다음과 같이 측정하였다. 생무 600g에 증류수 600ml를 넣고 와링블랜더에서 곱게 마쇄 후 실온에서 1시간 방치하여 MTB-ITC를 분해시킨 후

에, 그리고 깍두기는 증류수로 깨끗이 씻어 고추가루를 제거한 후 곱게 마쇄하여 1시간 방치 후에 동결 건조하여 건조물 6g을 취하여 증류수 600ml를 넣고 1시간 방치 한 후, 이들 각각을 시료로 사용하였다. 이들 생무와 깍두기 시료 각각을 Liken and Nickerson 장치를 변형한 simultaneous steam distillation and extraction (SDE)장치에서 ether로 추출하여 정유성분을 얻고 rotatory evaporator를 이용하여 용매를 완전 제거·농축하였다. 이 정유성분에 Daxenbichler 등의 방법에 따라 분석 하였다.

## 2.6 항발암 효소의 유도 효과

### 2.6.1. 동물 실험

생후 4-5 주령의 평균 체중 25g의 ICR종 숫쥐를 분양 받아 7일간 적응시킨 후 실험에 사용하였다. 사육실의 온도와 습도는 각각  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ ,  $55\pm 1\%$ 로 맞추었으며, 채광은 12시간을 주기로 자동조정하여 1주일간 사육하였다. 식이는 일반 사료를 사용하였으며 각군은 오전 10시에 각 시료를 corn oil에 녹여 0.2ml씩 복강 주사하였다. 실험군은 숫쥐 30 마리를 5마리씩 6개군으로 나누고 제1군은 control군인 corn oil을, 제2군은 BHA군으로 BHA를 1.5mg/head 농도로, 제3군은 BITC군으로 benzyl isothiocyanate를 다른 시료군과 같은 농도로 처리시 동물이 치사되어 0.5mg/head 농도로, 제4군은 무의 사염화탄소추출군(MTB-ITC)으로 추출물을 1.5mg/head 농도로, 제5군은 무의 수증기증류군(SDE)으로 증류물을 1mg/head 농도로, 제6군은 깍두기의 사염화·탄소추출군(kakdoogi extract)은 깍두기 추출물을 1.5mg/head 농도로 만들어 이들 각각을 복강내로 1일 1회씩 5일간 투여하였다. 체중은 시료를 투여하기 전과 투여가 끝난 5일 후에 측정하여 체중의 변화를 알아보았다. 시료 투여 후 24시간 단식시킨 후 희생시켜 간을 추출하였다.

### 2.6.2 효소 실험을 위한 cytosol 분획조제

간을 추출하여, 무게를 잰 후 0.15M KCl을 함유한 찬 2mM EDTA (pH 7.5)용액에 담구어 세척하였다.  $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 에서 0.25M sucrose (3.0ml/g of tissue)를 넣고 균질화하여, 5,000 xg에서 20분간 원심분리 후 상층액을 모아 0.1M  $\text{CaCl}_2$ 가 들어 있는 0.25M sucrose용액 (0.2ml/ml)을 넣고 잘 섞은 후 30분간 냉장 방치하였다. 이 시료를 다시 15,000 xg에서 20분간 원심분리하여, 효소 실험에 적합한 맑은 cytosol fraction을 얻어  $-70^{\circ}\text{C}$ 의 저온 냉동고에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

### 2.6.3. Acid soluble sulfhydryl level의 측정

Acid-soluble sulfhydryl group은 Ellman의 방법에 의해 측정하였다. 간추출액에 동량의 4% 5-sulfosalicylic acid를 넣어 침전시킨후 상층액만을 실험에 사용하였다. 유리 sulfhydryl group은 간 추출 상층액 0.1ml에 0.1M phosphate buffer (pH 8.0)과 0.1mM 3,3'-dithiobis ( 2-nitrobenzoic acid ; DTNB ) 0.9ml를 넣은후 412 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다 ( $\epsilon_{\text{max}} = 13,600\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

### 2.6.4. Glutathione S-transferase activity 측정

Cytosol glutathione S-transferase의 활성은 Habig 등의 방법에 따라 흡광도 측정법을 사용하여 측정하였다.

### 2.6.5. 간의 단백질의 정량

간의 단백질의 정량은 bovine serum albumin을 표준 단백질로 사용하여 Bradford 측정법에 기초를 둔 Bio-Rad 단백질 정량법에 의한 흡광도 측정치와 280nm에서의 흡광도 비교치를 사용하여 나타내었다.

### 2.6.7. 생무 및 깍두기 추출물의 정성

쥐에게 투여한 생무 및 깍두기 사염화탄소 추출물과 생무 수증기증류물을 정성하기 위하여 GC/MS

를 이용하여 분석하였다.

### III. 결 과

#### 1. 휘발성 함황성분의 함량

##### 1.1. 생무 중의 MTB-ITC 함량

RP-HPLC에 의한 각 계절별·품종별 생무의 MTB-ITC의 함량은 Table 1과 같다. 여기서와 같이 대형 무보다는 소형무에 MTB-ITC가 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있으며, 소형무 중에서도 알타리 무보다는 개량 품종인 동자무와 옥동무에 더 많이 함유되었다.

알타리무의 경우 여름(427.250±17.332 nmole/100g)과 가을(424.556±16.873 nmole/100g)보다 봄(463.762±15.292 nmole/100g)에 그 함유량이 컸으며, 동자무와 옥동무도 여름과 가을보다 봄에 더 많은 양을 함유하는 것으로 나타났다.

대형무의 경우 여름의 것(267.699±7.419 nmole/100g)이 가장 적게 함유되었으며 봄의 비안 대형무(311.457±11.754 nmole/100g), 백광무(328.525±10.353 nmole/100g)와 가을의 추석무(376.733±16.163 nmole/100g), 태백무(406.986±24.323 nmole/100g)의 순으로 많이 함유하였다.

Table 1. MTB-ITC content of fresh radish in various cultivars and seasons

Cultivar	(nmole/100g)		
	Spring	Summer	Autumn
Altari	463.762±15.292*	427.250±17.332	424.556±16.873
Dongja	468.446±30.049	436.468±16.366	418.547±19.692
Okdong	472.243±18.540	442.191±14.183	447.238±13.824
Baekgang	328.525±10.353	-	-
Biendaheong	311.457±11.754	-	-
Daeheong	-	267.699±7.419	-
Taebaek	-	-	406.986±24.323
Chooseok	-	-	376.733±16.163

\*Mean±SD

#### 1.2. 깍두기의 숙성 기간에 따른 MTB-ITC의 함량 변화

깍두기 숙성 기간 동안의 MTB-ITC의 함량 변화는 Fig. 19와 같다.

봄, 여름, 가을에 담근 깍두기 모두 숙성 3일까지 급격한 감소를 보였다. 봄에는 숙성이 시작되기 전인 숙성 0일째에는 소형무에서의 함량이 알타리무 깍두기는 440.89±16.13 n/100g, 동자무 깍두기는 425.04±35.04 n/100g, 옥동무 깍두기는 426.44±14.44 n/100g이었으며 대형무인 백광무 깍두기는 173.70±1.65 n/100g, 비안 대형무 깍두기는 197.82±1.09 n/100g으로 소형무보다 다소 낮게 나타났다. 숙성 적기인 3일 이후 4일째에는 소형무깍두기(알타리무, 동자무, 옥동무)와 대형무깍두기(백광무, 비안 대형무) 모두 급격한 감소가 일어나(8.74, 5.78, 7.85, 7.33, 6.15 n/100g) 품종간에 차이가 없는 것으로 나타났다.

여름의 경우 숙성 0일째에는 소형무인 알타리무 깍두기, 동자무 깍두기, 옥동무 깍두기는 각각 399.05±0.02, 386.47±0.37, 426.91±14.78 n/100g으로 나타났으며 대형무 깍두기는 244.97±4.72 n/100g이었으며 숙성 4일째에는 봄무 깍두기와 마찬가지로 아주 적게 나타났고 그 이후는 미량 존재하였다.

가을무 깍두기의 MTB-ITC의 함량은 숙성 0일째에는 소형무인 알타리무, 동자무, 옥동무 깍두기가 각각 405.14±0.23, 410.39±4.76, 442.06±16.79 n/100g, 대형무인 태백무 깍두기와 추석무 깍두기가 각각 405.42±3.31, 349.16±6.34 n/100g으로 봄무, 여름무 깍두기보다 다소 높게 나타났다. 그리고 숙성 4일째에도 봄무와 여름무 깍두기보다 약간 높았으나 숙성 말기인 7일째에는 봄무, 여름무, 가을무 깍두기, 소형무 대형무간에 차이가 없이 모두 비슷한 함량을 나타내었다.

#### 1.3. 생무 및 깍두기의 isothiocyanates 함량 변화 무의 주 매운맛 성분인 MTB-ITC 이외의

isothiocyanates 함량을 측정하기 위하여 무를 마쇄 후 1시간 방치하여 수증기 증류 (SDE)를 하여 얻은 ether추출물의 GC/MS의 분석 결과, dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide, 4-butyl isothio- cyanate, 3-methylthiopropyl isothiocyanate, 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate, 4-methylthiobutyl isothiocyanate, benzyl- methyl isothio- cyanate, 5-methylthiopentyl isothiocyanate등이 확인되었다. 생무의 주 휘발성 함황 화합물은 사염화탄소 추출물의 GC-chromatogram으로 부터 MTB-ITC임이 확인되었으며 생무의 수증기 증류물의 GC chromatogram 으로부터 주 휘발성 함황화합물 은 4-methylthiobutyl isothiocyanate로 확인되었다. 수증기 증류물에서 MTB-ITC의 함량이 적은것은 MTB-ITC가 수용액중 에서 매우 불안하기 때문이다. 품종별, 계절별 생무 및 깍두기의 SDE추출물들에서 주로 나타난 성분은 4-methylthiobutyl isothiocyanate, 사시커 얻은 간의 무

게, 간내의 단백질량을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 시료를 복강내 주사하면 전체 군에서 체중 감소를 나타내었다. Benzyl isothiocyanate 와 MTB-ITC를 투여 하였을 때는 심한 체중 감소가 있었으나 BHA, SDE 및 깍두기 추출물을 투여하였 을 때는 대조군에 비해 체중 감소가 적었다. 이같은 결과는 생무의 SDE 추출물과 깍두기 용매 추출물 은 생무의 용매 추출물이나 benzyl isothiocyanate에 비해 생체내 독성이 적다는 것을 나타내며 benzyl isothiocyanate group에서 현저한 체중 감소가 있었다 는 Benson등의 결과와 일치하며, BHA group에서는 체중의 변화가 대조군에 비해 거의 변화가 없다는 Benson등의 결과와도 유사하였다.

Table 2. Change in content of isothocyanate of fresh radish and fermented kakdoogi by various cultivars and seasons(nmole/100g)

		Spring			Summer			Autumn		
Altari	Fresh radish	5.3	3.2	4.3	5.0	4.3	3.2	5.2	4.3	3.9
Dongja	3 Fermented kakdoogi	0.4	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.4	-	0.2
Okdong	Fresh radish	9.7	4.1	3.6	8.0	4.2	4.1	7.0	2.3	4.3
Baekgang	3 Fermented kakdoogi	0.8	-	0.1	0.6	0.2	0.3	0.6	-	0.1
Baekgang	Fresh radish	7.3	3.1	4.0	6.5	2.8	4.1	8.2	3.1	2.5
	3 Fermented kakdoogi	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	-	0.1
Biandaeheong	Fresh radish	1.3	4.0	5.5	-	-	-	-	-	-
Biandaeheong	3 Fermented kakdoogi	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
Daeheong	Fresh radish	1.7	3.7	5.3	-	-	-	-	-	-
Daeheong	3 Fermented kakdoogi	-	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-
	Fresh radish	-	-	-	1.3	2.7	3.7	-	-	-
Taebaek	3 Fermented kakdoogi	-	-	-	0.3	0.3	0.1	-	-	-
Taebaek	Fresh radish	-	-	-	-	-	-	1.3	3.7	5.7
Chooseok	3 Fermented kakdoogi	-	-	-	-	-	-	0.2	0.1	0.1
Chooseok	Fresh radish	-	-	-	-	-	-	1.7	3.6	5.3
	3 Fermented kakdoogi	-	-	-	-	-	-	0.3	0.1	-

\* Kakdoogi fermented for 3 days      \*\* Kakdoogi fermented for 7 days  
 : 4-methylthiobutyl isothiocyanate,      : 5-methylthiopentyl isothiocyanate,  
 : 4-methylsulfanyl-3-butenyl isothio cyanate

2. 동물 실험을 통한 항 발암 효소의 유도 효과

2.1. 투여물이 체중과 간무게에 미치는 영향

생후 4-5주경의 평균 체중 25g의 ICR 중 숫쥐를 분양받아 5일간 시료 투여전·후의 체중 변화와 치 5-methylthiopentyl isothiocyanate, 4-methylsulfinyl-3-butenyl isothio-cyanate등이었으며 이들의 함량은 Table 2와 같다. 각두기의 경우 숙성이 진행되면서 이들 isothiocyanates는 서서히 감소하기 시작하였으며, 숙성 3일 이후 급격히 감소하여 숙성 7일째에는 그 함량을 측정하기 어려웠다.

그리고 간의 무게는 대조군에 비하여 큰 변화가 없어 Benson등의 결과와 일치하나 대조군에 비해

간의 무게가 약 50%증가하였다는 Benson등의 결과와는 다른 경향을 보였다. 단백질량은 benzyl isothiocyanate, MTB-ITC군의 경우에는 단백질량이 많이 감소하였으나 그 이외의 군들은 대조군에 비해 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

2.2. Glutathione S-transferase Activity측정

각각의 시료를 복강 투여한 후 치사시켜 얻은 간에서의 GSH S-transferase의 specific activity의 결과를 Table 4 에 나타내었다.

Hepatic cytosol에서 CDNB에 의한 GSH S-transferase specific activity가 대조군에서는 636.0±75.8 nmole/min/mg(n=5)으로 나타났으며, 대조군에 비해 BHA 군은 1.9배 benzylisothiocyanate군은 2.95배, MTB-ITC 군은 3.86배, SDE군은 3.64배, 각두기 추출물군은 2.5배 증가하였다.

Benson등은 hepatic cytosol에서 CDNB에 의한 GSH S-Transferase활성이 BHA를 70mg/Kg을 구강 투여 하였을 때 13.2±0.7(S.E)µmol/min/mg(n=4)이었고, vechicle에서는 2.0±0.2µmol/min/mg(n=4)로 나타났다. BHA를 체중kg당 750mg/Kg gavage한 mice의 GSH-S-transferase의 활성은 분말식이의 0.75%BHA를 준

Table 3. Change of body weight, liver weight and liver protein content of ICR mice by treatment

Experiment group	Change of body weight (g)	Liver weight(g)	Liver protein (µg/ml)
Control	- 2.40±1.14*	1.38±0.12	14.51±3.27
BHA	- 1.40±0.55	1.48±0.11	13.97±2.52
BITC	- 7.25±2.36	1.43±1.88	13.49±2.48
MTB-ITC	- 5.40±1.52	1.31±0.28	7.14±0.97
SDE	- 0.60±0.55	1.39±0.50	10.89±1.08
Kakdoogi extract	- 3.80±0.84	1.40±0.19	13.88±2.63

Table 4. Glutathione S-transferase specific activities in liver cytosols from control and treated mice

Experiment group	No. of animal	GSH-S-transferase specific activity** (nmol/min/mg protein)	ratio in control	Acid-soluble sulfhydryl level*** (nmol/g liver)	ratio in control
Control	5	636.0± 75.8*	1.00	79.36±11.63	1.00
BHA	5	1209.0±549.5	1.90	182.67±40.00	2.30
BITC	4	1879.4±406.5	2.95	290.44±31.20	3.66
MTB-ITC	5	2474.4±342.0	3.86	285.71±30.82	3.60
SDE	5	2315.6±455.0	3.64	204.83±16.01	2.58
Kakdoogi extract	5	1650.2±332.4	2.50	198.95±16.34	2.51

\* : means±SE

\*\* : GSH S-transferase activity was assayed according to the method of Habig et al<sup>17)</sup> using 1-chloro-2,4-dinitrobenzene as the substrate

\*\*\* : Acid-soluble sulfhydryl level was assayed according to the method of Ellman<sup>143)</sup>

것과 아주 유사하였다. 4일동안 이 처리를 한 동물의 hepatic cytosol에서 CDND에 의한 GSH S-transferase specific acitcity는  $2.4 \pm 0.1 (n=5)$ 에서  $14.9 \pm 0.3 \mu\text{mol}/\text{min}/\text{mg} (n=5)$ 로 증가하였다.

GSH S-Transferase활성이 높게 나타난 SDE군, 생무용매추출군과 깍두기 추출군의 시료의 GC/MS로 찍은 결과 생무 용매 추출군과 깍두기용매 추출군에서는 MTB-ITC가 나타났으며 SDE추출군에서는 이 발견되었으며 이러한 성분들은 sulfur와 nitrogen을 함유한 isothiocyanate이었다.

### 2.3. Acid-soluble sulfhydryl level 측정

간에서의 cytosolic acid-soluble sulfhydryl level을 Table 4에 제시하였다. 대조군의 acid-soluble sulfhydryl level은  $76.36 \pm 11.63 \text{ nmol}/\text{g liver}$  로 나타냈으며, 대조군에 비해 BHA군은 2.3배, benzyl isothiocyanate군은 3.66배, 생무의 용매추출물군은 3.6배, 생무의 SDE 추출물군은 2.58배, 깍두기 용매추출물 군은 2.51배 증가하였으며 GSH S-transferase와 비슷한 증가를 보였다.

### 2.4. 무 추출물들의 성분확인

생무 및 깍두기의 항발암 효소의 유도 효과를 알아 보기 위해 쥐에게 투여한 각 추출물들의 성분을 gas chromatography로 분석한 결과 생무 사염화 탄소 추출물과 깍두기 사염화탄소 추출물은 4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate(IX)가 주 성분이었으며 무의 SDE추출물에는 4-methylthio-butyl isothiocyanate(X)가 주 성분이었다. 생무 및 깍두기 추출물 각각이 함유한 성분은 표 4에 제시하였다. 제시된 isothiocyanates는 쥐간에서의 항발암 효소의 유도효과를 내는 성분으로 사료되며 이러한 isothiocyanate들은 발암성분이 발암부위에서 반응하는것을 저해하는 blocking agent이다.

## IV. 참고 문헌

1. 김미리, 이혜수., 한국산 무우의 휘발성 함 유향 성분, 한국조리과학회지, 1(1), 33 (1985)

Table 5. List of compound by GC/MS chromatograms of SDE, solvent extracts of fresh radish and kakdoogi

		Solvent extract of fresh radish	SDE extract of fresh radish	Solvent extract of kakdoogi
I	dimethyl disulfide	-	+	+
II	dimethyl trisulfide	+	+	+
III	4-isothiocyanate	+	+	+
IV	diallyl disulfide	-	-	+
V	4-methyl pentenyl isothiocyanate	+	-	-
VI	1-isothiocyanate	+	-	-
VII	5-methylthio-4-pentene nitrile	+	+	+
VIII	3-methylthiopropyl isothiocyanate	+	+	+
IX	4-methylthio-3-butenyl isothiocyanate	+	+	+
X	4-methylthio butyl isothiocyanate	-	+	+
XI	2-benzylethyl isothiocyanate	-	+	-
XII	4-methylthio pentyl isothiocyanate	+	+	-
XIII	4-methylsulfinyl-3-butenyl isothiocyanate	+	-	+

2. 김미리, 이혜수. RP-HPLC 법에 의한 무우의 매운 성분인 4-methylthio-3-butenylisothiocyanate의 분리 및 정제. 한국조리과학회지 2(2):16-20(1986).
3. 김미리, 이혜수. RP-HPLC 법에 의한 무우의 4-methylthio-3-butenylisothiocyanate의 정량. 한국식품과학회지 18(6):475-478(1986).
4. 김미리, 이혜수. 무우김치 숙성중 thiocyanate (goitrogen) 함량, 기질 (indolylmethyl glucosinolate) 함량 및 myrosinase 활성도 변화에 관한 연구. 한국조리과학회지 5(1):1-8(1989).
5. 김미리, 이혜수. 무우 myrosinase의 정제 및 특성. 한국식품과학회지 21(1):136-144(1989).
6. 김미리, 이혜수. 깍두기 숙성 중 매운맛 감소에 관련된 인자들의 변화. 한국식품과학회지 24(4):361-366(1992).
7. 김미리, 지옥화, 윤화모, 양차범. 품종별 봄무 및 무김치의 주 매운 성분함량과 질감특성한국식품과학회 “김치의 과학” 심포지움, 1:301-328(1994).
8. 김미리, 지옥화, 윤화모, 양차범. 무 품종 및 계절에 따른 깍두기의 향미특성. 한국식품과학회지 28:762-771(1996)
9. 김미리, 이근중, 김진희, 석대은. 선택이온 측정법에 의한 십자화과 채소중의 Sulforahane 함량. 한국 식품과학회지 29:882-887(1997)
10. 김미리, 이근중, 김윤배, 석대은. Induction of Hepatic Glutathione S-transferase Activity in Mice Administered with Various Vegetable Extracts. 한국식품영양학회지 26(3):207-213(1997)
11. 김미리, 이근중, 김혜영. 브로콜리의 조리가공에 따른 sulforaphane 함량. 한국조리과학회지 13(4): (1997) 422-426
12. 김미리, 김진희. 봄무 품종별 깍두기 가공적성의 비교. 한국조리과학회지 17(5), 464-471 (2001)
13. 석대은, 김진희, 김미리. 브로콜리 용매추출물의 Bioactive Organosulfur 화합물의 분리 및 동정. 한국식품영양과학회지, 32(3), 315-319(2003)
14. Mee Ree Kim, K.J. Lee, H.Y. Kim, J.H. Kim, Y.B. Kim and D.-E. Sok. Effect of various kimchi extracts on the hepatic glutathione S-transferase activity of mice. Food Res. Intl. 31(5) 389-394 (1999)
15. Kjaer, A., Madsen, J. O., Maeda, Y., Ozawa, Y. and Uda, Y., Volatiles in distillates of fresh radish of japanese and kenyan origin, Agric. Biol. Chem., 42(9), 1719 (1978).
16. Kjaer, A., Madsen, J. O., Maeda, Y., Ozawa, Y. and Uda, Y., Volatiles in distillates of processed radish of japanese origin, Agric. Biol. Chem., 42(11), 1989 (1978).
17. Kim, M. R. and Rhee, H. S., Decrease of pungency in “Radish Kimchi” during fermentation, J. Food Sci., 58(1), 128 (1993)
18. Okano, K., Asano, J. and Ishii, G., Contents of pungent principle in roots of japanese radish(*Raphanus sativus* L.) cultivars, J. Japan. Soc. Hort. Sci. 59(3), 551 (1990)
19. Ishii, G. and Saijo, R., Effect of season, soil type, sulfate level, mulching and plant density on isothiocyanate content in radish juice(*Raphanus sativus* L.), J. Japan. Soc. Hort. Sci., 56(3), 313 (1987)
20. Syngen, R. L. M. and Wood, J. C., (+)-S-Methyl-l-cysteine-s-oxide in cabbage, Biochem. J., 64, 252 (1956)
21. Friis, P. and Kjaer, A., 4-Methylthio-3-isothiocyanate, the pungent principle of radish root, Acta Chemica Scandinavica, 20, 698 (1966)
22. Cole, R. A., Volatile components produced during ontogeny of some cultivated crucifers, J. Sci. Food Agric., 31, 549 (1980)
23. Neil, L. J. and Bible, B., Effect of soil type and daylength on the levels of isothiocyanates in the



- hypocotyl-root Region of *Raphanus sativus*, J. Sci. Food Agric., 24, 1251 (1973)
24. Neil, J. L. and Bible, B., Thiocyanate ion(SCN-) content of hypocotyl-root region of raphanus sativus as affected by environment, J. Sci. Food Agric., 23, 1379 (1972)
25. Chong. C. and Bible, B., Relationship between top/root ratio and thiocyanate content in roots of radished and turnips, Hort. Sci., 9(3), 230 (1974)
26. 김미리, 이혜수, 무우 Myrosinase의 정제 및 특성, 한국식품과학회지, 21(1), 136 (1989)
27. Benson, A. M. and Barretto, P. B., Effects of disulfiram, diethyl-dithiocarbamate, Bisethylxanthone and benzyl isothiocyanate on glutathione transferase activities in mouse organs, Cancer Res., 45, 4219 (1985)
28. Habig, W. H., Pabst, M. J. and Jakoby, W., Glutathione S-transferase, The Journal Biological Chemistry, 249(22), 7130 (1974)
29. Wattenberg, L. W., Chemoprevention of cancer, Cancer Res., 45, 1 (1985)
30. Smith, G. J., Sapico-Ohl, V. and Litwack, G. Ligandin, The glutathione S-transferases, and chemically induced hepatocarcinogenesis : a review. Cancer Res., 37, 8 (1977)
31. Benson, A. M., Batzinger, R. P., Ou, S-Y. L., Bueding, E., Cha, Y-N. and Talalay, P., Elevation of hepatic glutathione S-transferase activities and protection against mutagenic metabolites of benzo(a)-pyrene by dietary antioxidants. Cancer Res., 38, 4486 (1978)
32. Wattenberg, L. W. and Lam, L. K. T., Inhibition of chemical carcinogenesis by phenols, coumarins, aromatic isothiocyanates, flavones, and indoles. In : M. S. Zedeck and M. Lipkin(eds.), Inhibition of Tumor induction and Development, pp.1-22. New York : Plenum Publishing Corp., (1981)
33. Pearson, W. R., Windle, J. J., Morrow, J. F., Benson, A. M. and Talalay, P., Increased synthesis of glutathione S-transferases in response to anticarcinogenic antioxidants., J. Biol. Chem., 258, 2052 (1983)
34. Carlson, D. G., Daxenbichler, M. E., VanEtten. C. H., Hill, C. B. and Williams, P. H., Glucosinolates in radish cultivars, J. Amer. Soc. Hort. Sci., 110(5), 634 (1985)
35. Maruyama, F. T., Identification of dimethyl trisulfide as a major aroma component of cooked brassicaceous vegetables, J. Food Sci., 35, 540 (1970)
36. Jensen, K. A., Conti, J. and Kjaer, A., Isothiocyanates. II. Volatile isothiocyanates in seeds and roots of various brassicas, Acta Chem. Scand., 7, 1267 (1953)
37. Clapp, R. C., Long, L. Jr., Dateo, G. P., Bissett, F. H. and Hasselstrom, T., The Volatile isothiocyanates in fresh cabbage, J. Am. Chem. Soc., 81, 6278 (1959)
38. Dateo, G. P., Clapp, R. C., MacKay, D. A. M., Hewitt, E. J. and Hasselstrom, T., Identification of the volatile sulfur components of cooked cabbage and the nature of the precursors in the fresh vegetable, J. Am. Chem. Soc., 79, 440 (1957)
39. Bailey, S. D., Bazinet, M. L., Driscoll, J. L. and McCarthy, A. I., The volatile sulfur components of cabbage, J. Food Sci., 26, 163 (1961)
40. Prochaska, H. J. and Talalay, P., Regulatory mechanisms of mono-functional and bifunctional anticarcinogenic enzyme inducers in murine liver, Cancer Res., 48, 4776 (1988)
41. Talalay, P., De Long, M. J. and Prochaska, H. J., Identification of a common chemical signal regulating the induction of enzymes that protect against chemical carcinogenesis, Proc. Natl. Acad.

- Sci. USA 85, 8261 (1988)
42. Wattenberg, L. W., Naturally-occurring inhibitors of chemical carcinogens. In : E. C. Miller, J. A. Miller, I. Hiromo, T. Sugimura and S. Takayama(eds.), Naturally-occurring carcinogens-mutagens and Modulators of carcinogenesis, pp.315-329. Baltimore : University Park Press, (1990)
43. Zhang, Y., Talalay, P., Cho, C. G. and Posner, G. H., A major inducer of anticarcinogenic protective enzyme from broccoli : Isolation and elucidation of structure, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 89, 2399 (1992)
44. Wattenberg, L. W., Inhibition effects of benzyl isothiocyanate administered shortly before diethyl-nitrosamine or benzo[a]pyrene on pulmonary and forestomach neoplasia in A/J Mice., Carcinogenesis, 8, 1971 (1987)
45. Daxenbichler, M. E. and Vaneten, C. H., Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables : Gas-liquid chromatographic determination of the aglucon derivatives from cabbage, J. AOAC 60(4), 950 (1977)