

십자화과 채소의 가공처리 중 Indole Glucosinolate의 분해산물 형성

심기환[†] · 강갑석* · 성낙계 · 서권일 · 문주석

경상대학교 식품공학과
*부산전문대학 식품가공과

Formation of Indole Glucosinolates Breakdown Products during Processing Treatment in Cruciferous Vegetables

Ki-Hwan Shim[†], Kap-Suk Kang*, Nack-Kie Sung, Kwon-II Seo and Ju-Seok Moon

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

The released amount of thiocyanate ion in Cruciferous vegetables treated by wet heat, increased as the reaction time goes by and was maximum value after treatment for 30min, but it was not changed by dry heat treatment. When samples were autolyzed by myrosinase, the amount of thiocyanate ion increased gradually as time goes by, was maximum value after 3hrs and much higher than those in the sample treated by wet. The released amount of thiocyanate ion in each sample showed much in cabbage, Chinese cabbage, radish, kale and mustard in the order. The generated amount of indoleacetonitrile by heat treatment increased as time goes by, and the generated amount in each sample determined was high in the order of cabbage, Chinese cabbage and radish.

Key words : Cruciferous vegetable, indole glucosinolate, indoleacetonitrile, thiocyanate ion

서 론

십자화과 채소에 존재하는 glucosinolate 중 indole glucosinolate는 내생의 효소 myrosinase에 의해 indolemethanol과 thiocyanate ion을 포함하여 indole-acetonitrile을 생성한다고 Virtanen 등¹⁾이 보고하였으며, 이들은 열처리에 의해서도 생성됨을 Slo-minski 등^{2~4)}이 보고하였다. 또한 최근에 십자화과 채소의 소비는 사람에게서 발생하는 종양의 발생률 감소와 관련이 되고 있는 것으로 보고되고 있으며⁵⁾, Watt-

enberg 등^{6,7)}은 동물실험에서 indole유도체 특히 3-indolemethanol, 3,3-diindolylmethane 및 3-indoleacetoneitrile 등이 위종양과 유방암을 저해하고 세포내에서 독소를 저해하는 key enzyme의 활성을 증가시킨다고 보고하였다. 또한 발암에 대하여 십자화과 채소의 indole성분이 미치는 저해의 영향에 관한 다수의 전염학적 및 실험실적인 연구가 진행되고 있다^{5,8)}. 그러나 indole glucosinolate에 대한 현재의 연구는 자가 분해되거나 열처리된 십자화과 채소에서 indole glucosinolate의 분해산물을 비교하는 수준의 실험이 수행되고 있으며 우리나라에서는 단지 무에서의 myrosinase정제에 관한 보고⁹⁾에 불과하다. 따라서 본 연

[†]To whom all correspondence should be addressed

구는 십자화과 채소의 가공조건에 따른 indoleacetonitrile 생성량의 변화 및 indolemethanol이 생성될 때 방출되는 thiocyanate ion의 양을 측정한 결과를 보고 하고자 한다.

재료 및 방법

재료

진주근교에서 구입한 배추 (*Brassica pekinensis* Rupr.), 양배추 (*Brassica capitata* L.), 무 (*Raphanus sativus* L.) 및 케일 (*Brassica oleracea* var. *acephala*)을 잘게 썰어 냉동보관하여 사용하였으며, 겨자 (*Brassica alba* L.)는 마쇄 후 탈지하여 사용하였다.

방법

시료의 처리

Thiocyanate ion은 Strivastava 등¹⁰⁾에 의해 변형된 Johnston의 방법¹¹⁾에 따라 습열, 건열처리 및 자가분해로 구분하여 분석하였다.

습열처리

시료를 넣은 시험관을 끓는 항온수조에서 5분간 건열처리한 후 95°C의 열수 10ml를 각 시료에 넣고 시간별 (0, 10, 20, 30, 40 및 50분)로 정치하였다.

건열처리

시료 1g을 시험판에 넣고 시간별 (0, 10, 20, 30, 40 및 50분)로 끓는 항온수조에서 열처리한 후 95°C의 열수 10ml를 첨가하여 끓는 항온수조에서 5분간 더 정치하였다.

자가분해

시료를 넣은 시험판에 물 10ml를 넣고 각 시간별 (0, 1, 3 및 6시간)로 실온 (20°C)에 방치하였다.

Thiocyanate ion 측정

습열, 건열처리 및 자가분해시킨 시료를 급냉한 후 20% trichloroacetic acid 용액 5ml를 첨가하여 30분간 추출한 후 가아제로 걸러 원심분리한 상정액 2ml에 1N nitric acid에 0.4M의 ferric nitrate가 함유된 시약을 2ml 첨가하였다. Blank 시료에는 5% mercuric chloride 2~3방울을 떨어뜨리고 460nm에서 1~2분 이내에 흡광도를 측정하였으며, 표준곡선은 potassium thiocyanate로 작성하여 사용하였다.

Indoleacetonitrile 분석방법

Indoleacetonitrile은 Slominski 등⁹⁾의 방법에 따라 분석하였다. 즉 시료 1g을 습열처리한 후 급냉하고, dichloromethane 30ml 및 내부표준물질 (0.25mol/ml n-octadecane) 1ml를 첨가하여 전탕기에서 15분간 추출한 dichloromethane 추출물을 Whatman 여과지 (No. 2)로 여과하고 농축하여 질소로 건조한 후 실온 (20°C)에서 pyridine 50μl와 bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide 50μl를 첨가하여 trimethylsilyl (TMS) 유도체화 된 indoleacetonitrile을 gas chromatograph를 이용하여 분석하였으며, gas chromatograph 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. The operating conditions of GC for indoleacetonitrile

Items	Conditions
Instrument	Shimadzu GC-6AM
Column	Glass (2m × 3mm i.d.)
Packing material	3% OV-1 on chromosorb W (HP) (100~120mesh)
Injector temp.	250°C
Detector	FID
Detector temp.	250°C
Column oven temp.	120~220°C (5°C/min)
Carrier gas	N ₂ 50 ml/min
Chart speed	5mm/min

결과 및 고찰

습열, 건열처리 및 자가분해에 따른 thiocyanate ion의 측정

습열, 건열처리 및 자가분해에 따라 3반복 실험하여 평균한 thiocyanate ion의 방출량은 Fig. 1, 2 및 3과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 습열처리시 양배추, 배추, 무, 케일 및 겨자는 열처리 하지 않았을 때 건조량으로 환산하여 11.4, 10.8, 8.0, 5.6 및 1.3μM/g 이던 것이 열처리 시간이 경과함에 따라 점차 증가하여 40분 열처리 16.4, 16.3, 9.5, 6.7 및 2.0μM/g로 써 각각 최대치를 나타내었으며 50분 열처리시는 16.2, 16.3, 9.5, 6.6 및 1.9μM/g로 유의적인 차이가 없었다. 이는 Slominski 등^{4,13)}이 열처리 시간이 경과

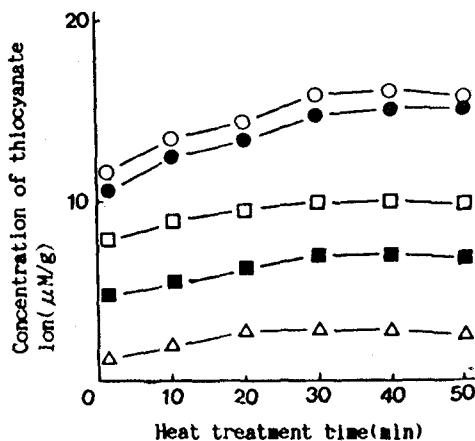


Fig. 1. The subsequent release of thiocyanate ion from each sample wet heated (100°C) (% dry basis). ○ Cabbage ● Chinese cabbage □ Radish ■ Kale △ Mustard

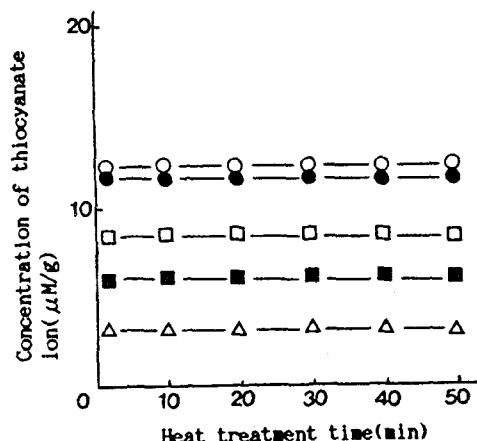


Fig. 3. The subsequent release of thiocyanate ion from each sample autolyzed (% dry basis). *The symbols in Fig. 3 are the same as in Fig. 1.

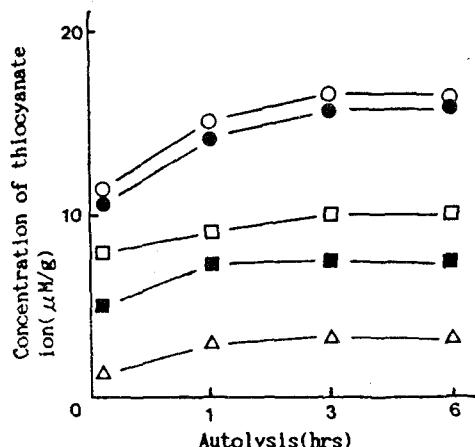


Fig. 2. The subsequent release of thiocyanate ion from each sample dry heated (100°C) (% dry basis). *The symbols in Fig. 2 are the same as in Fig. 1.

함에 따라 thiocyanate ion의 방출량이 증가한다는 결과와 같은 경향이었으며, 시료에 따른 양적차이는 전보¹²⁾에 보고된 glucosinolate의 함량 중 indole glucosinolate의 함량과 관계가 있는 것으로 생각된다. 반면, Fig. 2에서 보는 바와같이 전열처리의 경우 열처리하지 않았을 때 같이 전열처리의 경우 열처리하지 않았을 때 12.2, 12.0, 8.4, 6.0 및 3.2μM/g이었는

데 열처리 시간이 경과하여도 유의적인 차이가 없었다. 이는 Slominski 등²⁾이 전열처리시는 열처리 시간이 경과하여도 indole glucosinolate의 분해가 증가하지 않는다는 결과와 일치한다. 또한 Fig. 3에서 자가분해시에 따른 thiocyanate ion의 방출량은 시간이 경과함에 따라 차차 증가하여 17.0, 17.0, 9.6, 6.8 및 2.1μM/g으로 3시간 경과시는 최대치로써 30분 열분해시 보다 높은 양을 나타내었으며, 이는 Slominski 등²⁾이 thiocyanate ion은 열분해에 의한 방출량 보다는 내생의 효소에 의한 자가분해 할 때가 더 많이 생성된다는 결과와 거의 일치한다.

Indoleacetonitrile의 분석

양배추, 배추 및 무를 20분간 열처리하여 생성된 indoleacetonitrile을 유도체로 한 gas chromatogram을 Fig. 4에 나타내었으며, 열처리 시간에 따른 indoleacetonitrile생성량을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 indoleacetonitrile의 방출량은 양배추, 배추 및 무에서 열처리하지 않았을 때 전조량으로 환산하여 4.20, 4.00 및 2.62μM/g이었던 것이 열처리 시간이 경과함에 따라 점차적으로 증가하여 60분 열처리시는 최대치인 7.1, 6.9 및 5.0 μM/g을 나타내었다. 이는 Slominski 등^{4,13,14)}이 열처리시간이 경과함에 따라 indoleacetonitrile의 생성량이 증가한다는 결과와 같은 경향이었으며 이는 열처리

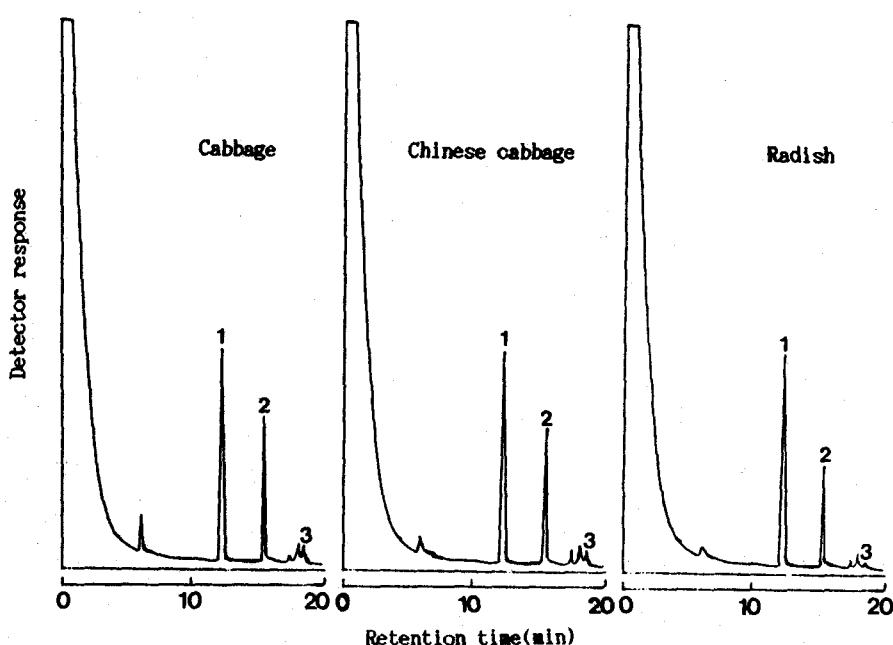


Fig. 4. Gas chromatogram of trimethylsilyl derivatives of indoleacetonitrile from the heated (20min) each sample.

1 : n-Octadecane (internal standard)

2 : 3-Indoleacetonitrile

3 : 4-Hydroxy-3-indoleacetonitrile

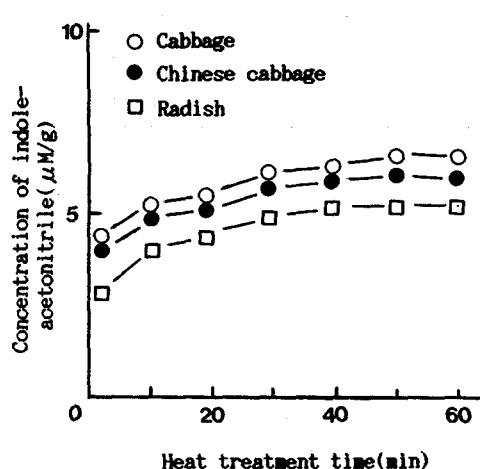


Fig. 5. Effect of varying time of extraction on recovery of indoleacetonitriles from each sample (% dry basis).

에 따른 가수분해의 결과로 생각된다. 시료별로는 양배추, 배추 및 무 순으로 방출량이 많았으며 전보에 glucosinolate 함량이 양배추, 배추 및 무순으로 높게 나타난 것¹²과 관계가 있는 것으로 생각된다.

요약

심자화과 채소를 습열처리한 thiocyanate ion의 방출량은 열처리시간이 증가함에 따라 점차 증가하여 30분 열처리시 최대치를 나타내었으나, 건열처리시는 유의적인 변화가 없었다. 또한, 내생의 효소 myrosinase에 의한 자가분해시는 방치시간이 경과함에 따라 점차 증가하여 3시간 후에 최대치를 나타내었는데, 이는 습열처리시의 최대 방출량보다 많은 양을 나타내었으며, 시료별 방출량은 양배추, 배추, 무, 케일 및 겨자의 순으로 높게 나타났다. 열처리에 따른 indoleacetonitrile의 생성량은 시간이 경과함에 따라 증가함을 나타내었으며, 시료별 생성량은 양배추, 배추 및 무 순으로 높게 나타났다.

감사의 글

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

문 현

1. Virtanen, A. I. : Studies on organic sulphur compounds and other labile substances in plants a review. *Phytochemistry*, **4**, 207(1965)
2. Slominski, B. A. and Campbell, L. D. : Gas chromatographic determination of indole glucosinolates-A reexamination. *J. Sci. Food Agric.*, **40**, 131(1987)
3. Wall, M. E., Taylor, H., Perera, P. and Wani, M. C. : Indoles in edible Members of the *Cruciferae*. *J. Nat. Prod.*, **51**, 129(1988)
4. Slominski, B. A. and Campbell, L. D. : Indole-acetonitriles-thermal degradation products of indoleglucosinolates in commercial rapeseed meal. *J. Sci. Food Agric.*, **4**, 75(1989)
5. National Research Council : *Diet, nutrition and cancer*. National Academy Press : Washington, D. C. (1982)
6. Wattenberg, L. W. and Loub, W. D. : Inhibition of polycyclic aromatic hydrocarbon induced neoplasia by naturally occurring indoles. *Cancer Res.*, **38**, 141(1978)
7. 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)
8. Fenwick, G. R. and Heaney, R. K. : Glucosinolates and their breakdown products in *Cruciferous* crops, foods and feeding stuffs. *Food Chem.*, **2**, p. 249(1983)
9. 김미리, 이혜수 : 무우 myrosinase의 정제 및 특성. *한국식품과학회지*, **21**, 136(1989)
10. Srivastava, U. K. and Hill, D. C. : Thiocyanate ion formation in rapeseed meal. *Can. J. Biochem.*, **53**, 630(1975)
11. Johnston, T. D. and Jones, D. I. H. : Variation in the thiocyanate content of kale varieties. *J. Sci. Food Agric.*, **17**, 70(1966)
12. 심기환, 성낙계, 강갑석, 안철우, 서권일 : 십자화과 채소의 가공 및 저장 중 glucosinolate의 분석과 그 함량변화. *한국영양식량학회지(인쇄중)*
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. Slominski, B. A. and Campbell, L. D. : Gas chromatographic determination of indoleacetonitriles in rapeseed and *Brassica* vegetables. *J. Chromatogr.*, **454**, 285(1988)

(1991년 9월 27일 접수)