

## 브로콜리 용매추출물의 Bioactive Organosulfur 화합물의 분리 및 동정

석대은\* · 김진희 · 김미리<sup>†</sup>

충남대학교 식품영양학과

\*충남대학교 약학대학

## Isolation and Identification of Bioactive Organosulfur Phytochemicals from Solvent Extract of Broccoli

Dai-Eun Sok\*, Jin Hee Kim and Mee Ree Kim<sup>†</sup>

Dept. of Food and Nutrition, \*College of Pharmacy,  
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

### Abstract

Bioactive organosulfur phytochemicals were isolated from fresh broccoli using methylene chloride as an extract solvent, and identified by GC/MSD analyses. Major organosulfur phytochemicals of broccoli extract were found to be isothiocyanates, which constitute 40.42% of total phytochemicals. The isothiocyanates from broccoli extract were identified to be 3-butenyl, 4-methyl thiobutyl, 4-methylthio-3-butenyl, 5-methylthiopentyl, 2-phenylethyl, 3-methyl sulfinyl propyl, and 4-methylsulfinylbutyl isothiocyanates, of which major isothiocyanates were 3-butenyl isothiocyanate and 4-methylsulfinylbutyl isothiocyanate, constituting about 38.55% of total isothiocyanates present in the solvent extract. Also, nitriles, corresponding to products from enzymatic hydrolysis of glucosinolates were identified as 4-methylthiobutyl, 5-methyl thiopentyl, 2-phenylethyl and 4-methylsulfinylbutyl nitrile. In addition, three sulfides were identified as dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide and dimethyl tetrasulfide.

**Key words:** broccoli, organosulfur phytochemicals, isothiocyanates, GC/MSD

### 서 론

브로콜리 등 십자화과에 속하는 채소들에 주로 함유된 함황 phytochemicals는 대부분 glucosinolates의 효소적 가수분해 산물인 isothiocyanates, nitriles 및 sulfides 등의 화합물들에 기인된다(1). 이들 함황 화합물들은 십자화과 채소의 각각의 독특한 향기를 내는데 기여할 뿐만 아니라(1-4), 생체내에서 암을 예방하거나 돌연변이를 억제하는 작용 등 다양한 생리활성 효과를 나타낸다(5-8). Glucosinolates의 효소적 가수분해산물 중의 하나인 sulforaphane은 체내에서 아물질 대사에 관여하는 phase II 효소(glutathione S-transferase 등)의 활성을 선택적으로 유도하여 발암에 대해서 방어작용(chemoprotection)을 나타낸다(9-11). 특히, sulforaphane은 국내산 십자화과 채소들 중에서 브로콜리에 가장 많이 함유되어 있으며(12), 여러 종류의 십자화과 채소 추출물을 투여한 실험에서 쥐 간 cytosol 중 glutathione S-transferase 유도효과는 브로콜리 추출물이 높았다고 보고되었다(13). 그러나 이러한 유도효과는 브로콜리 중의 sulforaphane 단독효과라기보다는 isothiocyanates를 비롯한 여러 종류의 bioac-

tive organosulfur phytochemicals에 의한 복합 효과로 사료된다.

브로콜리 중의 phytochemicals로는 수증기 증류물 중에서 2-phenylethyl isothiocyanate, 4-methylthiobutane nitrile 및 2-phenylethyl nitrile의 존재가 보고되었다(14). 또한, 브로콜리의 가공저장 중에 sulforaphane, 3-methylsulfinyl isothiocyanate, 4-methylsulfinylbutane nitrile, 5-methylsulfinylpentane nitrile 및 cyan-2-hydroxy-3-butane의 함량변화가 보고되었다(15).

본 연구는 브로콜리의 용매추출물 중의 화합물들이 이미 보고된 성분 외에 다른 종류의 isothiocyanates와 nitriles 등의 bioactive organosulfur phytochemicals의 존재가 확인되어 이에 보고하는 바이다.

### 재료 및 방법

#### 재료

브로콜리는 대전 시내 수퍼마켓에서 제주도산을 구입하였고, sulforaphane 표준품은 LKT Labs, Inc.(St. Paul, MN,

\*Corresponding author. E-mail: mrkim@cnu.ac.kr  
Phone: 82-42-821-6837, Fax: 82-42-822-8283

USA)에서 구입하여 분석에 사용하였다. Dichloromethane은 Merck(독일)사 제품을 사용하였다.

#### 휘발성 성분 추출

시료 100 g에 200 mL의 증류수를 넣고 Waring blender (Fisher Scientific Co., USA)에서 2분간 마쇄하여 실온에서 1시간 방치한 후 거즈로 여과하였다. 여과액을 Chin 등(16)의 방법에 따라 50 mL의 dichloromethane으로 3회 추출하여 모은 추출물을 무수황산나트륨으로 탈수시켜 30°C에서 감압 농축 후 질소 가스를 이용하여 0.1 mL로 농축하였다.

#### GC/MSD에 의한 분석

Dichloromethane으로 추출하고 0.1 mL까지 농축한 시료 1 μL를 gas chromatography/mass selective detector(GC/MSD)에 의하여 분석하였다. GC는 Hewlett Packard 5890 II Plus(Hewlett Packard Co. Ltd., USA)를, column은 HP-5ms (30 m × 0.27 mm, HP, USA)를 사용하였고, temperature program은 60°C에서 1분간 유지한 후 280°C까지 10°C/min의 속도로 승온시켰다. 주입구와 검출구의 온도는 250°C이며, carrier 가스는 helium을 사용하여 유속은 0.8 mL/min로 하고 시료는 splitless mode로 1 μL를 주입하였다. 화합물 동정에 사용한 MSD는 HP MSD 5972(Hewlett Packard Co. Ltd., USA)을 이용하였으며, 시료의 이온화는 electron impact ionization(EI) 방법으로 행하였다. Ion source temperature는 250 °C, ion voltage 70 eV과 EM voltage 2,100 V 그리고 분석할 분자량의 범위(m/z)는 5~550 a.m.u.로 하여 분석하였다. GC/MSD에 시료를 주입하여 Full Scan Mode로 총이온 크로마토그램을 얻은 후 분리된 피크의 mass spectrum을 library (17) 또는, 기존 문헌에 보고된 mass spectrum(18,19)과 비교하여 성분을 확인하였고, sulforaphane은 표준물질을 사용

하여 확인하였다.

#### 결과 및 고찰

브로콜리 용매 추출물을 GC/MSD에 주입하여 얻은 총이온 크로마토그램은 Fig. 1과 같다. 크로마토그램 상에 나타난 피크의 질량분석 스펙트럼을 확인하여 함황화합물과 함질소화합물 20종을 확인하였으며, 이 성분들을 isothiocyanate류, sulfide류, nitrile류, indole류 및 sulfonate류로 분류하여 각각의 상대함량%(총 피크 면적에 대한 면적 %)을 Table 1에 나타내었고, 각 성분별로 질량분석 스펙트럼에 나타난 각 토막이온의 상대세기를 Table 2에 나타내었다. 브로콜리 용매 추출물 중의 isothiocyanate류는 40.42%, sulfide류는 0.82%, nitrile류는 6.86%, indole류는 3.21%이었다.

GC/MSD에 의해 확인된 isothiocyanate의 종류는 Table 2에서와 같이, 3-butenyl, 4-methylthiobutyl, 4-methylthio-3-butenyl, 5-methylthiopentyl, 2-phenylethyl, 3-methylsulfinylpropyl, 4-methylsulfinylbutyl isothiocyanate의 7종이 확인되었으며, 총 isothiocyanates 함량은 40.42%이었다. 이는 Howard 등(15)이 보고한 2종의 isothiocyanate 즉, sulforaphane 및 3-methylsulfinylpropyl isothiocyanate, 그리고 Buttery 등(14)이 보고한 2종 즉, 2-phenylethyl 및 4-methylthiobutyl isothiocyanate에 비하여 본 실험에서 분리·확인된 isothiocyanate의 종류와 총 isothiocyanates의 함량이 많았다. 특히, 본 실험 결과에서 브로콜리의 용매 추출물 중에서 분리·확인된 성분들 가운데 isothiocyanate류 중에서 3-butene isothiocyanate는 22.05%로 가장 많았으며, 그 다음으로 sulforaphane이 16.50%로 확인되어 이 2종의 isothiocyanate가 38.55%로 대부분을 차지하였다. Zhang 등(9)은 브

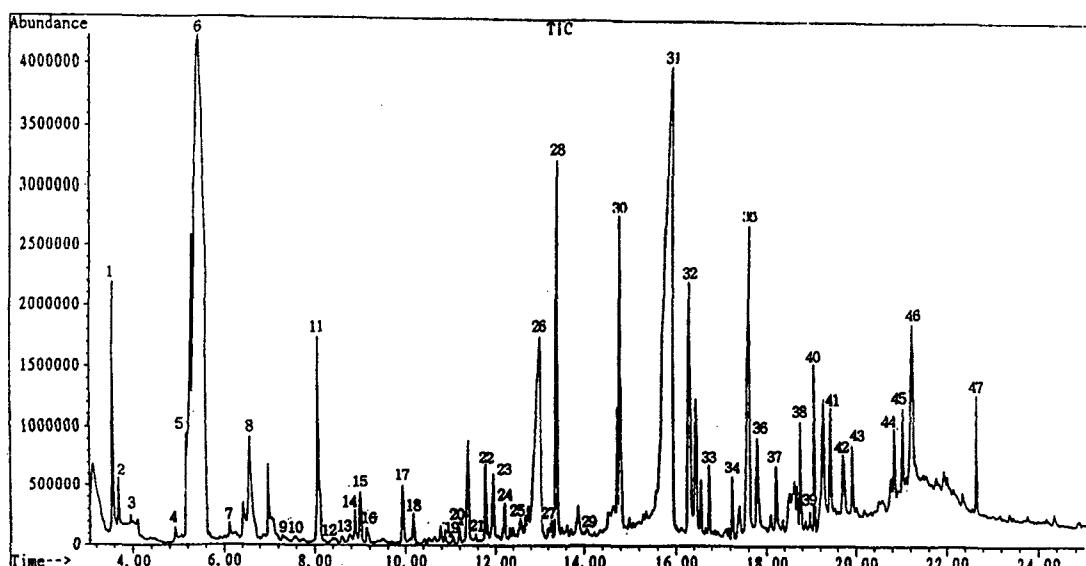


Fig. 1. GC chromatogram of solvent extract of broccoli.

**Table 1. Kinds of organosulfur phytochemicals from solvent extract of broccoli**

| Compounds | Sulfides | Iothiocyanates | Nitriles | Indoles | Sulfonates | Thiones |
|-----------|----------|----------------|----------|---------|------------|---------|
| Area (%)  | 0.84     | 40.42          | 5.12     | 3.23    | 1.71       | 0.37    |

**Table 2. Sulfur and nitrogen containing compounds identified from the solvent extract of broccoli**

| Compounds   | Area (%) | M.W. | m/z (relative intensity) |         |         |         |         |         |
|---|----------|------|--------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>Sulfides</b>                                   |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| Dimethyldisulfide <sup>1)</sup> (2) <sup>2)</sup> | 0.58     | 94   | 57( 14)                  | 79( 2)  | 64( 2)  | 94( 2)  | 96( 1)  |         |
| Dimethyltrisulfide (5)                            | 0.02     | 126  | 64(100)                  | 126(61) | 79(35)  | 111(15) |         |         |
| Dimethyltetrasulfide (14)                         | 0.24     | 158  | 158(100)                 | 79(97)  | 64(42)  | 94(18)  | 126( 1) |         |
|   |          |      | 0.84                     |         |         |         |         |         |
| <b>Iothiocyanates</b>                             |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| 3-Butenyl (6)                                     | 22.05    | 113  | 72(100)                  | 113(63) | 85(10)  | 55(18)  |         |         |
| 4-Methylthio-3-butenyl (21)                       | 0.08     | 159  | 87(100)                  | 72(29)  | 159(27) | 53(19)  |         |         |
| 4-Methylthiobutyl (22)                            | 0.56     | 161  | 115(100)                 | 61(95)  | 72(59)  | 85(43)  | 55(32)  | 161(24) |
| 5-Methylthiopentyl (23)                           | 0.62     | 175  | 87(100)                  | 159(37) | 72(25)  | 61(18)  | 69(11)  | 101( 3) |
| 2-Phenylethyl (24)                                | 0.37     | 163  | 91(100)                  | 163(38) | 105(14) | 65(14)  | 77(13)  | 72(11)  |
| 3-Methylsulfinylpropyl (29)                       | 0.24     | 163  | 72(100)                  | 64(33)  | 116( 9) | 86( 9)  | 100( 7) | 130( 7) |
| 4-Methylsulfinylbutyl(sulforaphane) (31)          | 16.50    | 177  | 72(100)                  | 160(51) | 55(43)  | 64(20)  | 114( 8) | 177( 1) |
|   | 40.42    |      |                          |         |         |         |         |         |
| <b>Nitriles</b>                                   |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| 3-Methylthiopropyl (12)                           | 0.14     | 115  | 61(100)                  | 68(93)  | 115(52) |         |         |         |
| 4-Methylthiobutyl (13)                            | 0.09     | 129  | 61(100)                  | 82(51)  | 129(43) | 55(30)  | 87( 7)  | 114(6)  |
| 2-Phenylethyl (16)                                | 0.13     | 131  | 91(100)                  | 131(22) | 65(13)  | 77( 6)  | 51( 8)  |         |
| 4-Methylsulfinylbutyl (26)                        | 4.76     | 145  | 55(100)                  | 64(54)  | 82(30)  | 61(10)  | 145(10) | 61(10)  |
|   | 5.12     |      |                          |         |         |         |         |         |
| <b>Thiones</b>                                    |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| 5-methyl,5'-ethyl oxazolidienethiones             | 0.37     | 145  | 116(100)                 | 75(57)  | 145(25) | 70(17)  | 130(10) |         |
| <b>Indoles</b>                                    |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| 1H-Indole (17)                                    | 0.42     | 117  | 117(100)                 | 90(39)  | 63(12)  | 58( 7)  | 51( 3)  | 52( 2)  |
| 1H-Indole-5-ol (19)                               | 0.07     | 133  | 133(100)                 | 51( 9)  | 78( 6)  | 104( 4) |         |         |
| 1H-Indole-3-methyl (20)                           | 0.14     | 131  | 130(100)                 | 77(15)  | 103( 7) | 65( 9)  | 51( 9)  |         |
| 1H-Indole-3-carboxaldehyde (32)                   | 2.60     | 145  | 144(100)                 | 116(34) | 63(31)  | 89( 5)  |         |         |
|   | 3.23     |      |                          |         |         |         |         |         |
| <b>Sulfonate</b>                                  |          |      |                          |         |         |         |         |         |
| S-methyl methyl thiosulfonate (8)                 | 1.71     | 126  | 81(100)                  | 63(80)  | 126(76) |         |         |         |

<sup>1)</sup>Identification was established in comparison with standard mass spectra or mass spectra reported previously (17-19).

<sup>2)</sup>Number refers to Fig. 1.

로콜리 중의 phase II 효소의 주요한 유도인자는 sulforaphane이라고 보고하였다.

한편, 3-methylthiopropyl isothiocyanate는 콜리플라워의 주요 향기성분이며, threshold 값은 3~5 ppb로 보고되었고 (14), 4-methylthiobutyl isothiocyanate는 브로콜리의 주요 향기성분으로, threshold 값은 3~5 ppb라고 보고되었다.(14). 그러나, 본 실험에서 순수한 sulforaphane의 냄새를 맡아보았을 때, 신선한 브로콜리 향과 매우 유사하였으므로 다른 십자화과 채소와 브로콜리를 구별하는 특징적인 주요 향기성분으로서의 역할을 하는 것은 sulforaphane이라고 사료되었다. Isothiocyanate 화합물 중에서 phase II 효소에 속하는 NAD(P)H:quinone oxidoreductase(QR)의 활성을 2배 유도하는데 필요한 농도는 3-methylthiopropyl isothiocyanate는 3.5 μM, 4-methylthiobutyl isothiocyanate는 2.3 μM, 5-methylthiopentyl isothiocyanate는 1.7 μM이며, 알킬기의 탄소

수가 증가됨에 따라 증가하였다. 그러나, methylsulfinyl isothiocyanate인 경우, 3-methylsulfinylpropyl isothiocyanate는 2.4 μM, 4-methyl sulfinylbutyl isothiocyanate, 0.4~0.8 μM, 5-methylsulfinylpentyl isothiocyanate는 0.95 μM로 4-methyl sulfinylbutyl isothiocyanate(sulforaphane)가 가장 낮았다(5). Phenylethyl isothiocyanate는 양배추, 브루셀스 푸라우트, 콜리플라워, 케일, 순무 중에 다량 존재하여(1,20), 항발암작용(5)과 P<sub>450</sub> 효소들의 활성저하 작용을 하며(21,22), alkyl기의 길이가 증가될수록 그 효과가 크다(22). 반면에, benzyl isothiocyanate 및 2-phenylethyl isothiocyanate는 phase II 효소들의 활성도를 높여준다(22,23).

브로콜리 용매추출물 중의 nitriles로는 4-methylthiobutyl, 5-methylthiopentyl, 2-phenylethyl 및 4-methylsulfinylbutyl nitrile 4종이 확인되었다. Buttery 등(14)은 4-methylthiobutyl 및 2-phenylethyl nitrile의 2종류를 보고하였고,

Howard 등(15)은 4-methylsulfinylbutyl nitrile, 5-methylsulfinyl pentyl nitrile, cyan-2-hydroxy-3-butene의 3종류를 보고하였다. 본 실험에서 브로콜리 용매 추출물에서 분리·확인된 nitrile류의 양은 수증기 증류법(14)보다는 적게 나타났다. Nitrile은 glucosinolate로부터 myrosinase에 의해 sulfur가 빠져나가고 재배열되어 생성되는데(1,24), isothiocyanate류는 높은 온도와 중성의 pH(pH 5~7)에서 잘 생성되며, 반면에, nitrile류는 낮은 온도, 산성의 pH에서와 차가 가수분해 시에 잘 형성된다(24,25).

한편, indole류의 종류는 1H-indole, 1H-indole-5-ol, 1H-indol-3-methyl 및 1H-indole-3-carboxaldehyde가 확인되었고 5-methyl, 5'-ethyl oxazolidienethione<sup>o</sup> 확인되었다. 또한, sulfonate로는 S-methyl methyl thiosulfonate가 확인되었다. 브로콜리에서 검출된 sulfide의 종류로는 dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 및 dimethyl tetrasulfide의 3종류가 확인되었다. Dimethyl trisulfide는 가열된 양배추, 브루셀스푸라우트, 콜리플라워, 브로콜리의 주요한 향기 성분이며 threshold 값은 낮다(26).

브로콜리 중의 휘발성 향기 성분의 구성과 함량 차이가 나는 것은 품종, 재배 방법 등에 따라 glucosinolate의 종류, 성질 및 양이 다르기 때문이며(25,27), 생성되는 최종산물은 금속 이온, 온도 및 pH에 따라 달라진다(24,28). 또한, 휘발성 성분의 추출방법의 차이 때문에 생각된다. Isothiocyanate류나 nitrile류는 glucosinolate에 myrosinase가 작용하여 생성되며, myrosinase의 최적 pH는 중성이다(29). 본 실험에서 시료에 2배의 증류수를 넣고 마쇄한 후의 pH는 6.5로 myrosinase의 최적 pH인 중성에 근접하였다.

또한, Kim 등(30)은 브로콜리 중의 sulforaphane 양은 마쇄 즉시보다는 마쇄 후 방치하였을 때 30분까지는 증가 정도가 커거나 방치 30분 이후부터는 매우 완만하게 증가하여 방치 1시간 경과 시에 sulforaphane량이 최대에 달하였다고 보고하였으므로, myrosinase에 의해서 glucosinolate가 가수분해되기까지는 30분 이상 소요되며 충분히 가수분해되려면 1시간 정도 걸리므로, 본 실험에서는 시료를 마쇄 후 1시간 동안 방치한 후에 휘발성 화합물을 추출하였다. Howard 등(15)은 시료를 24시간 방치하여 가수분해시켰을 때, sulforaphane은 감소하였고, nitriles은 증가하였다고 보고하였다. Kawakishi와 Namiki(31)에 의하면 isothiocyanate류는 실온에 방치 시에 서서히 분해되며, 분해속도는 알킬기의 종류에 따라 다르나 물이 isothiocyanate류 분해에 주요한 역할을 한다고 보고하였다. Buttery 등(14)에 의해 브로콜리 수증기 증류 시 확인된 isothiocyanate류의 종류와 양이 본 실험에서 수행한 용매 추출에 의한 분리·확인된 isothiocyanate류에 비해 적게 나타났다. 이 같은 결과는 Kim과 Lee(32)의 신선한 무에서 함황화합물 분리·확인 시 용매추출법이 수증기 증류법에 비하여 함황화합물, 특히, isothiocyanate류의 종류와 양이 많았던 결과와 유사하였다. 따라서, isothiocyanate

류는 물과 열에 의해서 분해되므로(31) 수증기 증류법보다는 용매추출법이 더 바람직한 것으로 사료된다.

## 요 약

브로콜리 중의 bioactive organosulfur phytochemicals를 분석하기 위해 브로콜리를 용매추출하여 GC/MSD에 의해 분리동정하였다. 브로콜리에 함유된 phytochemicals 중에서 isothiocyanate류가 40.42%로 대부분을 차지하였으며, glucosinolate 분해산물인 nitrile류는 5.12%로 isothiocyanate류에 비해 적었고, sulfide류는 0.84%로 매우 적었다. 분리 동정된 isothiocyanate류의 종류로는 3-butenyl, 4-methylthiobutyl, 4-methylthio-3-butenyl, 5-methylthiopentyl, 2-phenylethyl, 3-methylsulfinyl propyl 및 4-methylsulfinylbutyl isothiocyanate의 7종이었다. Isothiocyanate류 중에서 3-butenyl isothiocynate는 22.05%로 가장 많았으며, 그 다음으로 sulforaphane 16.50%로 2종의 isothiocyanate가 대부분을 차지하였다. Nitrile의 종류는 4-methylthiobutyl, 5-methylthiopentyl, 2-phenylethyl 및 4-methylsulfinylbutyl nitrile의 6종류가 확인되었다. 한편, 동정된 sulfide 종류로는 dimethyl disulfide, dimethyl trisulfide 및 dimethyl tetrasulfide이었다.

## 문 헌

- MacLeod AJ. 1976. Volatile flavour compounds of the Cruciferae. In *The Biology and Chemistry of the Cruciferae*. Vaughan JG, MacLeod AJ, Jonwa BMG, eds. Academic Press, London, p 307-330.
- Kim MR, Rhee HS. 1985. Volatile sulfur components from fresh radishes of Korea origin. *J Korean Soc Food Sci* 1: 33-39.
- Kim MR, Rhee HS. 1986. Purification of 4-methylthio-3-but enyl isothiocyanate the pungent principle in radish roots by RP-HPLC. *J Korean Soc Food Sci* 2: 16-20.
- Kim MR, Rhee HS. 1986. Quantitative determination of 4-methylthio-3-but enyl isothiocyanate in radish root by RP-HPLC. *Korean J Soc Food Sci & Technol* 18: 16-20.
- Hecht SS. 1995. Chemoprevention by isothiocyanates. *J Cell Biochem* 22(Suppl): 195-209.
- Aspry KE, Bjeldanes LF. 1983. Effects of dietary broccoli and butylated hydroxyanisole on liver-mediated metabolism of benzo[a]pyrene. *Food Chem Toxicol* 21: 133-142.
- Bradfield CA, Chang Y, Bjeldanes LF. 1985. Effects of commonly consumed vegetables on hepatic xenobiotic-metabolizing enzymes in the mouse. *Food Chem Toxicol* 23: 899-904.
- Stowsand GS. 1995. Bioactive organosulfur phytochemicals in Brassica oleracea vegetables-A review. *Food Chem Toxic* 33: 537-543.
- Zhang Y, Talalay P, Cho CG, Posner GH. 1992. A major inducer of anticarcinogenic protective enzymes from broccoli : Isolation and elucidation of structure. *Proc Natl Acad Sci USA* 89: 2399-2403.
- Talalay P, Fahey JW, Holtzclaw WD, Prestera T, Zhang Y. 1995. Chemoprotection against cancer by phase 2 en-

- zyme induction. *Toxicol Lett* 82/83: 173-179.
11. Thornally PJ. 2002. Isothiocyanates : mechanism of cancer chemopreventive action. *Anti-Cancer Drugs* 13: 331-338.
  12. Kim MR, Lee KJ, Kim JH, Sok DE. 1997. Determination of sulforaphane in cruciferous vegetables by SIM. *Korean J Food Sci Technol* 29: 882-887.
  13. Kim MR, Lee KJ, Kim YB, Sok DE. 1997. Induction of hepatic glutathione S-transferase activity in mice administered with various vegetable extracts. *J Food Sci Nutr* 2: 207-213.
  14. Butterly RG, Guadagni DG, Ling LC, Serfert RM, Lipton W. 1976. Additional volatile components of cabbage, broccoli and cauliflower. *J Agric Food Chem* 24: 829-832.
  15. Howard LA, Jeffery EH, Wallig MA, Klein BP. 1997. Retention of phytochemicals in fresh and processed broccoli. *J Food Sci* 62: 1098-1100.
  16. Chin HW, Zeng G, Lindsay R. 1986. Occurrence and flavour properties of sinigrin hydrolysis products in fresh cabbage. *J Food Sci* 61: 101-104.
  17. Stehagen E, Abrahamsom S, Malafferty FW. 1974. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*. John Wiley and Sons, NY.
  18. Kjaer A. 1963. Mass spectra of isothiocyanates. *Acta Chem Scand* 17: 2143-2154.
  19. Spencer GF, Daxenbichler ME. 1980. Gas chromatography-mass spectrometry of nitriles, isothiocyanates and oxazolidinethiones derived from cruciferous glucosinolates. *J Sci Food Agric* 31: 359-367.
  20. VanEtten CH, Daxenbichler ME, Wolff IA. 1969. Natural glucosinolates (Thoglucoisides) in foods and feeds. *J Agric Food Chem* 17: 438-491.
  21. Guo Z, Smith TJ, Wang E, Eklind K, Chung FL, Yang C. 1993. Structure-activity relationships of arylalkyl isothiocyanates for the inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone metabolizing enzymes in rats and mice. *Carcinogenesis* 14: 1167-1173.
  22. Solomon MH, Zhang Z, Teel RW. 1994. Effects of isothiocyanate alkyl chain-length on hamster liver cytochrome P-450 activity. *Cancer Letters* 82: 217-224.
  23. Sparnins VL, Chuan J, Wattenberg LW. 1982. Enhancement of glutathione S-transferase activity of the esophagus by phenols, lactones, and benzyl isothiocyanate. *Cancer Res* 42: 1205-1201.
  24. Fenwick GR, Heaney RK, Mullin WJ. 1983. Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr* 18: 123-201.
  25. Cole R. 1983. Isothiocyanates, nitriles and thiocyanates and products of autolysis of glucosinolates in Cruciferae. *Phytochemistry* 15: 759-762.
  26. MacLeod AJ, MacLeod G. 1970. Flavor volatiles of some cooked vegetables. *J Food Sci* 35: 734-738.
  27. Freeman GG, Mossadeghi N. 1972. Influence of sulphate nutrition on flavor components of three cruciferous plants: radish, cabbage, and white mustard. *J Sci Food Agric* 23: 387-402.
  28. Uda Y, Kurata T, Arakawa N. 1986. Effect of pH and ferrous ion on the degradation of glucosinolates in seeds of *Brassica napus*. *Phytochemistry* 25: 1047-1049.
  29. Wilkinson AP, Rhodes MSC, Fenwick RG. 1984. Myrosinase activity of cruciferous vegetables. *J Sci Food Agric* 35: 543-548.
  30. Kim MR, Lee KJ, Kim HY. 1997. Effect of processing on the sulfuraphane content of broccoli. *Korean J Soc Food Sci* 13: 44-48.
  31. Kawakishi S, Namiki M. 1969. Decomposition of allyl isothiocyanate in aqueous solution. *Agric Biol Chem* 33: 452-459.
  32. Kim MR, Lee HS. 1985. Volatile sulfur component of radish in Korean origin. *Korean J Soc Food Sci* 1: 33-39.

(2002년 11월 26일 접수; 2003년 4월 3일 채택)