



Special Topic

Identification of phenolic compounds from purple pepper (*Capsicum annuum* L.) and their radical scavenging activities

자색가지고추로부터 페놀성 화합물의 구명 및 라디칼 소거 활성

Seung-Hun Chae¹, Soo-Hee Seo², Ye-Seon Won², Heon-Woong Kim³, Sang-Hyeon Lee¹, Jae-Hak Moon², Jeong-Yong Cho^{2*}

채승훈¹ · 서수희² · 원예선² · 김현웅³ · 이상현¹ · 문제학² · 조정용^{2*}

¹Department of Horticulture and Interdisciplinary Program in IT-Bio Convergence System, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

²Department of Integrative Food, Bioscience and Biotechnology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

³Department of Agro-food Resources, National Academy of Agricultural Science, RDA, Wanju 55365, Korea

¹전남대학교 원예학과 및 IT-Bio 융합시스템전공, ²전남대학교 식품공학과,

³농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부



OPEN ACCESS

Citation: Chae SH, Seo SH, Won YS, Kim HW, Lee SH, Moon JH, Cho JY. Identification of phenolic compounds from purple pepper (*Capsicum annuum* L.) and their radical scavenging activities. Food Sci. Preserv., 32(3), 371-383 (2025)

Received: February 17, 2025

Revised: April 09, 2025

Accepted: April 10, 2025

*Corresponding author

Jeong-Yong Cho
Tel: +82-62-530-2143
E-mail: jyongcho17@jnu.ac.kr

Copyright © 2025 The Korean Society of Food Preservation. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract Peppers (*Capsicum* spp.) are widely consumed vegetables belonging to the Solanaceae family in Korea. Recently, purple peppers have been cultivated due to consumer interest in healthy functional compounds such as phenolic compounds, flavonoids, and anthocyanin. This study investigated metabolomic discrimination of 6 pepper cultivars (cheongyang, green pepper, twist, cucumber pepper, red pepper, and purple pepper) by liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole time-of-flight-mass spectrometry (LC-ESI-QToF-MS) untargeted metabolomic analysis. LC-MS results indicated that monomeric diterpene capsianoside, flavonoid glycosides, and nasunin were identified as the main compounds in purple pepper. Six compounds were purified and isolated from purple peppers using ODS and silica gel column chromatography. These isolated compounds were determined to be 4'-*trans*-*p*-coumaroyl rutosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*-β-glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate (1), delphinidin 3-[4-(*p*-coumaroyl)-rutoside]-5-glucoside (2), (8*R*)-isodehydrodicoumaroyl alcohol 4'-β-D-glucopyranoside (3), apigenin 6-C-β-D-glucopyranoside-8-C-α-L-arabinopyranoside (4), quercetin 3-rutinoside (5), and isorhamnetin 3-rutinoside (6) by MS and NMR experiments. Compounds 1, 2, and 5 had strong radical-scavenging activities. These results provide useful information about the bioactive compounds of purple pepper.

Keywords purple peppers, phenolic acids, flavonoids, nasunin, radical-scavenging activity

1. 서론

고추(*Capsicum annuum* L.)는 가지과(Solanaceae) 고추속(*Capsicum*)에 속하는 한해살이 풀로, 독특한 맛과 향을 지니고 있다. 또한, 고추는 우리나라 7대 채소에 속하는 작물로써 청양고추, 풋고추, 파리고추, 오이고추, 홍고추, 파프리카 등 다양한 품종들이 재배되고 있으며, 천연 색소, 건고추, 고춧가루, 김치, 고추장, 그리고 조미료 등으로 이용되고 있다(Kim 등, 2023). 고추는 항균활성, 항산화, 항염증, 항비만, 항암 활성 그리고 간 보호 등의 생리활성을 발휘하고, capsaicinoid류, phenolic acid

류, flavonoid류, saponin류, 그리고 carotenoid류 등을 함유하고 있다고 보고되고 있다(Chilczuk 등, 2020; de Aguiar 등, 2019; Gang 등, 2008; Kwon 등, 2009; Saha 등, 2015; Tobolka 등, 2021; Yoon 등, 2012). 이러한 고추의 우수한 건강 기능성으로 인해 우리나라 1일 평균 소비량은 1인 기준으로 8-9 g으로 매년 지속적으로 증가하고 있다(Batiha 등, 2020).

최근, 건강에 도움을 주는 식품에 대한 관심이 증가하면서 청양고추, 풋고추, 파리고추, 오이고추, 홍고추, 파프리카, 자색 가지고추 등의 다양한 고추 품종의 재배 및 소비가 확대되고 있다(Choung 등, 2012; Ciccone 등, 2013; Kim 등, 2008; Kim 등, 2018). 그 중, 유색 고추는 황색부터 자색까지 다양한 색을 띄고 있으며 풋고추에 비해 provitamin A, vitamin C, β -carotene, capsaicinoid류, 그리고 anthocyanin이 높은 함량이었다고 보고되었다(da Silveira Agostini-Costa 등, 2017; Jin 등, 2022). 붉은색과 황색 단고추에는 capsanthin, capsorubin, β -carotene, 그리고 cryptoxanthin 등의 50여 종의 carotenoid류를 함유하고 있다고 보고된 바 있다(Arimboor 등, 2015; Kim 등, 2016). 또한, 고추에 capsianoside A, capsianoside B를 포함한 diacyldigalactosyl glycerol류와 diterpene glycoside인 다수의 capsianoside류의 존재가 밝혀지고 있다(Iorizzi 등, 2001). 일부 고추 품종에 대한 성분 연구가 보고되고 있으나 국내 고추 품종별 LC-MS 기반 비휘발성 대사체 연구는 매우 제한적이었다.

자색가지고추는 다른 고추 품종과 달리 anthocyanin인 nasunin(delphinidin 3-*p*-coumaroylrutinoside)을 함유하고 있다고 알려져 있다(Meng 등, 2022; Tang 등, 2020; Wahyuni 등, 2011). Delphinidin류는 콩, 비트 등 다양한 작물에 함유되어 있으며, 활성 산소 억제 능력, 관절염, 유방암 증식 억제, 전립선의 종양 억제 능력, 그리고 항염증 효과를 발휘한다(Haseeb 등, 2013; Jang 등, 2014; Kim 등, 2016; Kim 등, 2020). Anthocyanin을 함유하고 있는 자색가지고추에는 다른 고추 품종과 달리 건강에 도움을 주는 유용한 고추 품종들 중 하나로 여겨진다. 그러나, 자색가지고추에는 nasunin를 제외하고 건강에 도움을 주는 기능성 성분 연구는 매우 제한적이다.

따라서, 본 연구에서는 다소비 고추인 6종의 품종(청양고추, 풋고추, 파리고추, 오이고추, 홍고추 그리고 자색가지고추)을 대상으로 LC-MS 대사체 분석을 통해 자색가지고추의 특이적인 대사체를 파악하고자 하였다. 특히, 자색가지고추로부터 유용 화합물을 분리하고 그 구조를 밝히고, 분리된 화합물들을 대상으로 radical-scavenging 활성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

자색가지고추(*Capsicum annum* L.)는 강원도 춘천에서 재

배된 미인보라고추 품종을, 경상남도 밀양에서 재배된 파리고추, 오이고추, 홍고추는 재배된 것을, 그리고 경상남도 창녕에서 재배된 청양고추와 풋고추를 구매하여 시료로 사용하였다. 시료 고추를 세척한 다음 꼭지와 씨를 제거하고 얻어진 과육을 -80°C에서 보관하여 실험에 사용하였다.

2.2. 고추 품종의 LC-MS 기반 대사체 분석

고추 과육 동결 건조 분말 1 g에 10 mM HCl이 함유된 70% MeOH 10 mL를 가하여 상온에서 24시간 추출하고 여과지 No. 2(Whatman, Maidstone, England)로 여과하였다. 얻어진 MeOH 추출물을 진공 농축기(N-2N, Eyela, Tokyo, Japan)를 이용하여 36°C에서 감압 농축하였다. 고추 과육 추출물에 water-saturated *n*-butanol(BuOH; 30 mL, 2회)을 가하여 용매 분획을 실시한 다음 감압 농축하여 BuOH층을 분석 실험에 사용하였다.

고추 과육 BuOH 분획물을 대상으로 ultra-performance liquid chromatograph(Acquity UPLC system, Waters, Milford, MA, USA)와 quadrupole time of flight mass spectrometer(QToF-MS; Xevo G2-XS QToF, Waters, Manchester, UK)를 이용하여 분석하였다. LC 조건의 경우 column은 Acquity UPLC® HSS T3(1.8 μ m, 2.1 $\times$ 50 mm, Waters)를 사용하였으며, column temperature는 40°C, flow rate는 0.35 mL/min, photodiode array(PDA) detector range는 210-400 nm로 하였다. 이동상 용매는 0.1% formic acid가 함유된 H₂O(A)와 0.1% formic acid가 함유된 acetonitrile(B)을 사용하였으며, 이동상 조건은 2% B(0 min) $\rightarrow$ 2% B(2 min) $\rightarrow$ 25% B(7 min) $\rightarrow$ 50% B(24 min) $\rightarrow$ 90% B(28 min)로 linear gradient 하였다. MS 조건의 경우 ionization mode는 ESI(positive 및 negative), scan range는 *m/z* 50-1,200, scan time은 0.2 s, capillary voltage는 2.0 kV, sampling cone voltage는 40 V, cone gas flow는 50 L/h, desolvation gas flow는 600 L/h, desolvation temperature는 500°C, ion source temperature는 150°C, collision energy는 6 eV(low), 25-50 eV(high)로 하였다. Lock mass는 leucine-enkephalin(positive: 556.2771 Da, negative: 554.2615 Da)를 사용하였다. 고추 대사체의 감도(intensity)는 Progenesis QI(Waters, UK)를, 그리고 고추 품종별 다변량통계(principal component analysis, PCA)는 MetaboAnalyst 6.0(<https://www.metaboanalyst.ca/>)를 이용하여 실시하였다.

2.3. 화합물 1-6의 추출, 분리 및 정제

자색가지고추의 과육 10 kg에 10 mM HCl이 함유된 70% 메탄올(pH 1.3) 10 L를 가하여 마쇄한 다음, 상온에서 24시간 동안 추출하였다. 자색가지고추 추출물을 여과지 No. 2(Whatman)를 이용하여 여과하였으며, 그 여액을 진공 농축기를 이용하여

36°C에서 메탄올이 완전히 제거될 때까지 감압 농축하였다. 70% 메탄올(pH 1.3) 추출액에 ethyl acetate(EtOAc, 3 L × 3 회)와 BuOH(3 L × 3 회)을 순차적으로 가하여 용매 분획을 실시하였으며, BuOH 분획물(54.36 g)을 감압 농축하였다.

자색가지고추의 BuOH 분획물을 대상으로 octadecylsilane (ODS) 또는 silica gel column이 연결된 medium pressure liquid chromatography(MPLC; Isolera, Biotage, Uppsala, Sweden)을 이용하여 화합물을 분리 및 정제하였다. 화합물의 검출 파장은 254와 280 nm로 분리하였다. 고추 BuOH 분획물(54.36 g)이 흡착된 20 g의 ODS gel(LiChroprep RP-18, 40-63 µm, Merck, Darmstadt, Germany)과 ODS column(Sfar C18 120 g, Biotage)이 연결된 MPLC[이동상 용매의 gradient 용출, H₂O/MeCN(v/v) = 100:0(17 min) → 70:30(30 min); 유속, 20 mL/min]를 실시하여 10개의 획분(A-J)으로 분획하였다. 획분 C(360 mg)를 대상으로 ODS-MPLC[column, Sfar C₁₈ 50 g(Biotage); 이동상 용매의 isocratic 용출, H₂O/MeCN = 87:12(v/v); 유속, 25 mL/min]를 실시하여 화합물 1(9.3 mg)과 획분 C2(255.1 mg)를 분리하였다. 획분 C2(255.1 mg)를 대상으로 silica gel-MPLC[column, Sfar silica 50 g(Biotage); 이동상 용매의 isocratic 용출, CHCl₃/MeOH = 73:27(v/v); 유속, 50 mL/min]를 실시하여 화합물 2(19.9 mg)를 분리하였다. 획분 D(239 mg)를 대상으로 silica gel-MPLC[column, Sfar silica 50 g(Biotage); 이동상 용매의 step-wise 용출, CHCl₃/MeOH(v/v) = 73:27(0-30 min) → 71:29(30-110 min); 유속, 30 mL/min]를 실시하여 화합물 3(46.8 mg) 그리고 4(65.4 mg)는 분리하였다. 획분 E(170.1 mg)를 대상으로 silica gel-MPLC[column, Sfar silica 50 g(Biotage); isocratic 용출, CHCl₃/MeOH = 71:29(v/v); 유속, 20 mL/min]를 실시하여 화합물 5(54.9 mg)를 분리하였다. 획분 H(148 mg)를 대상으로 silica gel-MPLC[column, Sfar silica 50 g(Biotage); isocratic 용출, CHCl₃/MeOH = 70:30(v/v); 유속, 20 mL/min]를 실시하여 화합물 6(170.1 mg)을 분리하였다.

2.4. NMR 및 MS 분석

단리된 화합물의 NMR 분석은 Korea Basic Science Institute(KBSI, Gwangju Center)의 ^{unit}INOVA 500 및 600 spectrometer(Varian, Walnut Creek, CA, USA)를 이용하였다. NMR 용매는 CD₃OD(Merck), DMSO-*d*₆(Merck) 그리고 CF₃COOD(TFA; Sigma-Aldrich)를 이용하여 분석하였다. 그리고 ¹H- 및 ¹³C-NMR 분석 외에 2D-NMR은 ¹H-¹H correlation spectroscopy(¹H-¹H COSY), heteronuclear single quantum coherence(HSQC), heteronuclear multiple bond correlation(HMBC) 분석을 실시하였다. 단리된 화합물의 분자량 및 분자식은 상기와 동일한 조건으로 한 UPLC-ESI-QTOF-MS을 이용하여 분석하였다.

화합물 1: ESI-MS(positive) *m/z* 953.2[M+H]⁺, 975.2[M+Na]⁺; ¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ_H 6.27(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-3), 6.53(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-5), 3.64(1H, d, *J*=17.2 Hz, H-7a), 3.43(1H, d, *J*=17.2 Hz, H-7b), 7.07(2H, s, H-2'), 4.74(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1''), 3.25(1H, dd, *J*=10.2, 7.8 Hz, H-2''), 3.17(1H, m, H-3''), 3.08(1H, d, t, *J*=9.0 Hz, H-4''), 3.37(1H, m, H-5''), 3.50(1H, d, *J*=12.0 Hz, H-6'a), 3.69(1H, t, *J*=12.0 Hz, H-6'b), 5.34(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'''), 3.08(1H, dd, *J*=9.0, 7.8 Hz, H-2'''), 3.24(1H, d, *J*=9.0 Hz, H-3'''), 3.20(1H, d, *J*=9.0 Hz, H-4'''), 3.37(1H, d, *J*=9.0 Hz, H-5'''), 3.45(1H, m, H-6''a), 3.82(1H, d, *J*=9.0 Hz, H-6''b), 4.62(1H, br. s, H-1'''), 3.70(1H, dd, *J*=3.6, 10.2 Hz, H-2'''), 3.67(1H, dd, *J*=10.2, 9.0 Hz, H-3'''), 4.87(1H, t, *J*=9.0 Hz, H-4'''), 3.63(1H, m, H-5'''), 0.98(3H, d, *J*=6.0 Hz, H-6'''), 7.55(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2'''), 6.79(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-3'''), 7.55(1H, d, *J*=16.2 Hz, H-7'''), 6.39(1H, d, *J*=16.2 Hz, H-8'''); ¹³C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*₆) δ_C 107.1(C-1), 150.4(C-2), 103.4(C-3), 157.7(C-4), 100.6(C-5), 157.1(C-6), 28.8(C-7), 169.5(C-8), 117.9(C-1'), 109.2(C-2', C-6'), 145.6(C-3', C-5'), 139.3(C-4'), 164.1(C-7'), 101.5(C-1''), 73.0(C-2''), 76.3(C-3''), 69.4(C-4''), 77.1(C-5''), 60.6(C-6''), 94.5(C-1'''), 72.4(C-2'''), 76.0(C-3'''), 69.5(C-4'''), 76.0(C-5'''), 66.4(C-6'''), 125.1(C-1'''), 130.3(C-2'''), C-6'''), 115.7(C-3''', C-5'''), 159.7(C-4'''), 144.7(C-7'''), 114.4(C-8'''), 166.3(C-9'''), 100.3(C-1'''), 70.3(C-2'''), 68.2(C-3'''), 73.5(C-4'''), 66.0(C-5'''), 17.4(C-6''').

화합물 2: ESI-MS(positive) *m/z* 919.2[M]⁺; ¹H-NMR(600 MHz, CD₃OD) δ_H 8.81(1H, s, H-4), 6.96(1H, d, *J*=1.2 Hz, H-6), 6.94(1H, d, *J*=1.2 Hz, H-8), 7.64(2H, s, H-2', H-6'), 5.60(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1''), 3.85(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-2''), 3.69(1H, m, H-3''), 3.60(1H, m, H-4''), 3.63(1H, m, H-5''), 4.07(1H, d, *J*=10.2 Hz, H-6'a), 3.73(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6'b), 4.73(1H, s, H-1'''), 3.84(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-2'''), 3.55(1H, m, H-3'''), 4.88(1H, t, *J*=9.6 Hz, H-4'''), 3.78(1H, d, *J*=9.6 Hz, H-5'''), 0.99(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-6'''), 7.35(2H, d, *J*=8.7 Hz, H-2''', H-6'''), 6.80(2H, d, *J*=8.7 Hz, H-3''', H-5'''), 6.17(1H, d, *J*=15.6 Hz, H-7'''), 7.52(1H, d, *J*=15.6 Hz, H-8'''), 5.22(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'''), 3.73(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-2'''), 3.90(1H, m, H-3'''), 3.75(1H, m, H-4'''), 3.87(1H, m, H-5'''), 3.97(1H, br. d, *J*=10.2 Hz, H-6''a), 3.81(1H, d, br. d, *J*=10.2 Hz, H-6''b); ¹³C-NMR(150 MHz, CD₃OD) δ_C 163.6(C-2), 145.5(C-3), 133.4(C-4), 156.6(C-5), 105.7(C-6), 169.5(C-7), 97.8(C-8), 113.0(C-9), 156.8(C-10), 119.0(C-1'), 113.0(C-2', C-6'), 147.5(C-3', C-5'), 146.0(C-4'), 102.1(C-1''), 72.2(C-2''), 71.45(C-3''), 75.6(C-4''), 68.0(C-5''), 17.8(C-6''), 102.1(C-1'''), 72.2(C-2'''), 71.4(C-3'''), 75.6(C-4'''), 68.0(C-5'''), 17.8(C-6''').

127.3(C-1'''), 131.5(C-2'''), C-6'''), 117.1(C-3'''), C-5'''), 160.6(C-4'''), 115.0(C-7'''), 147.5(C-8'''), 169.5(C-9'''), 102.7(C-1'''), 78.1(C-2'''), 77.7(C-3'''), 74.9(C-4'''), 70.6(C-5'''), 62.2(C-6''').

화합물 3: ESI-MS(negative) m/z 521.2[M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ_H 6.58(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 6.56(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.48(1H, dd, $J=8.4$, 1.8 Hz, H-6), 2.72(1H, dd, $J=13.8$, 8.6 Hz, H-7a), 2.96(1H, dd, $J=13.8$, 5.4 Hz, H-7b), 3.96(1H, m, H-8), 3.75(1H, m, H-9a), 3.69(1H, m, H-9b), 3.69(3H, s, 3-OCH₃), 6.93(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.91(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6'), 6.56(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7'), 6.30(1H, dt, $J=15.6$, 6.0 Hz, H-8'), 4.22(2H, dd, $J=6.0$, 1.8 Hz, H-9'), 3.82(3H, s, 3'-OCH₃), 4.68(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.54(1H, t, $J=7.8$ Hz, H-2''), 3.41(1H, t, $J=7.8$ Hz, H-3''), 3.65(1H, m, H-4''), 3.65(1H, m, H-5''), 3.77(1H, m, H-6'a), 3.65(1H, m, H-6'b); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C 133.3(C-1), 113.8(C-2), 148.5(C-3), 145.4(C-4), 115.7(C-5), 122.7(C-6), 39.3(C-7), 70.6(C-8), 66.9(C-9), 56.3(3-OCH₃), 135.5(C-1'), 109.2(C-2'), 153.5(C-3'), 145.1(C-4'), 139.0(C-5'), 119.2(C-6'), 131.6(C-7'), 129.7(C-8'), 63.8(C-9'), 56.5(3'-OCH₃), 105.4(C-1''), 76.0(C-2''), 78.0(C-3''), 71.3(C-4''), 78.2(C-5''), 62.5(C-6'').

화합물 4: ESI-MS(negative) m/z 565.1[M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ_H 6.63(1H, s, H-3), 7.99(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', H-6'), 6.94(2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', H-5'), 4.87(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1''), 4.01(1H, t, $J=10.0$ Hz, H-2''), 3.64(1H, t, $J=10.0$ Hz, H-3''), 3.99(1H, t, $J=10.0$ Hz, H-4''), 3.47(1H, m, H-5''), 3.79(1H, dd, $J=12.0$, 5.5 Hz, H-6'a), 3.96(1H, dd, $J=12.0$, 2.0 Hz, H-6'b), 5.03(1H, d, $J=10.0$ Hz, H-1'''), 4.09(1H, dd, $J=10.0$, 9.0 Hz, H-2'''), 3.54(1H, t, $J=9.0$ Hz, H-3'''), 3.66(1H, t, $J=9.0$ Hz, H-4'''), 3.75(1H, m, H-5'''), 4.05(1H, m, H-5'''); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C 166.8(C-2), 103.9(C-3), 184.4(C-4), 160.4(C-5), 108.5(C-6), 163.0(C-7), 105.9(C-8), 157.6(C-9), 105.6(C-10), 123.5(C-1'), 130.3(C-2', C-6'), 117.1(C-3', C-5'), 163.0(C-4'), 76.6(C-1''), 71.3(C-2''), 75.3(C-3''), 70.5(C-4''), 83.1(C-5''), 63.2(C-6''), 75.2(C-1'''), 73.2(C-2'''), 80.4(C-3'''), 72.5(C-4'''), 72.1(C-5''').

화합물 5: ESI-MS(positive) m/z 611.1[M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ_H 6.30(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.39(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.67(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.87(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.63(1H, dd, $J=8.5$, 2.0 Hz, H-6'), 5.11(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''), 3.25-3.49(6H, m, H-2''-H-6''b, H-4'', H-5''), 3.80(1H, dd, $J=11.0$, 1.5 Hz, H-6'a), 4.52(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-1'''), 3.63(1H, dd, $J=3.5$, 1.5 Hz, H-2'''), 4.52(1H, dd, $J=9.5$, 3.5 Hz, H-3'''), 1.12(3H, d, $J=6.5$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C 159.4(C-2), 135.7(C-3), 179.5(C-4), 163.1(C-5), 100.0(C-6), 166.1(C-7), 95.0(C-8), 158.6(C-9), 105.7(C-10), 123.2(C-1'), 117.8(C-2'), 145.9(C-3'), 149.9

(C-4'), 116.1(C-5'), 123.7(C-6'), 104.8(C-1''), 75.8(C-2''), 78.3(C-3''), 71.5(C-4''), 77.3(C-5''), 68.6(C-6''), 102.5(C-1'''), 72.2(C-2'''), 72.3(C-3'''), 74.0(C-4'''), 69.8(C-5'''), 18.0(C-6''').

화합물 6: ESI-MS(positive) m/z 625.1[M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ_H 6.20(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.39(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 7.94(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 6.91(1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 7.61(1H, dd, $J=8.4$, 2.1 Hz, H-6'), 3.94(3H, s, OCH₃), 5.23(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 3.18-3.50(8H, m, H-2''-H-6''b, H-3''-H-5'''), 3.80(1H, dd, $J=11.0$, 1.5 Hz, H-6'a), 3.82(1H, dd, $J=11.4$, 1.2 Hz, H-6'a), 4.53(1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1'''), 3.63(1H, dd, $J=3.0$ Hz, $J=1.2$ Hz, H-2'''), 1.10(1H, d, $J=6.0$ Hz, H-6'''); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ_C 158.9(C-2), 135.6(C-3), 179.4(C-4), 163.1(C-5), 100.1(C-6), 166.1(C-7), 95.0(C-8), 158.6(C-9), 105.6(C-10), 123.0(C-1'), 114.6(C-2'), 148.4(C-3'), 150.9(C-4'), 116.2(C-5'), 124.1(C-6'), 56.9(OCH₃), 104.6(C-1''), 76.0(C-2''), 78.2(C-3''), 71.7(C-4''), 77.4(C-5''), 68.6(C-6''), 102.5(C-1'''), 72.2(C-2'''), 72.4(C-3'''), 73.9(C-4'''), 69.8(C-5'''), 18.0(C-6''').

2.5. ABTS⁺ radical-scavenging 활성 측정

자색가지고추로부터 분리된 화합물의 ABTS⁺ radical 소거능 활성은 Song 등(2024)의 방법을 약간 변형하여 측정하였다. ABTS⁺ radical 반응 용액은 7 mM ABTS와 2.45 mM의 potassium persulfate을 1:1(v/v) 비율로 12시간 동안 암소에서 반응시킨 후 이용하였다. 반응액은 734 nm에서 흡광도 값(optical density, OD)이 1.0±0.02가 되도록 증류수로 희석하여 제조되었다. 분리된 화합물 10 µL과 ABTS⁺ radical 반응용액 190 µL를 1시간 동안 암소에서 반응시킨 후 735 nm에서 분광광도계(MQX200R, BioTek, Winooski, USA)를 이용하여 흡광도를 측정하였다. 표준물질인 ascorbic acid를 이용하여 표준곡선을 작성하였고, ascorbic acid와 상응하는 농도(equivalent to ascorbic acid, AAE)로 환산하여 나타내었다.

2.6. 통계 분석

통계처리는 Prism 5(GraphPad, Northside, San Diego, CA, USA)을 사용하여 일원 분산 분석(one-way analysis of variance)을 실시하였다. 자색가지고추로부터 분리한 화합물들의 ABTS⁺ radical-scavenging 활성에 대한 유의한 차이는 Tukey's honestly significant difference test를 통한 사후 검정(p<0.05)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고추 품종 별 LC-MS 기반 대사체 분석

국내에서 재배되는 고추 품종들 중 널리 소비되고 있는 6품

종의 고추[자색가지고추(purple pepper), 오이고추(cucumber pepper), 풋고추(green pepper), 홍고추(red pepper), 파리고추 (twist pepper) 및 청양고추(cheongyang pepper)]를 대상으로 LC-ESI-QToF-MS 대사체 분석을 통해 성분학적 특성을 파악 하였다. 고추 6개 품종의 BuOH 추출물을 동일한 양으로 혼합 하여 LC-ESI-QToF-MS로 분석한 결과, TIC chromatogram에서 46종의 주요 피크들이 검출되었으며(Fig. 1), MS spectra를 기반으로 FOODB, HMDB, 그리고 Massbank를 이용하여 고추의 대사체를 동정하였다(Table 1). 본 실험에 사용한 6품종의 고추에서 검출된 주요 대사체로는 monomeric diterpene capsianoside류, dimeric esters capsianoside류, coumaroyl glycoside류, flavonoid glycoside류, 그리고 anthocyanin임을 알 수 있었다. 고추에서 monomeric capsianoside류(capsianoside I, II, III 등), 2종의 diterpene이 결합된 배당체인 dimeric esters capsianoside류(capsianoside A, B, C 등), coumaroyl glycoside류, flavonoid glucoside류, 그리고 anthocyanin류를 포함한 대부분의 대사체들이 동정된 바가 있으며(Macel 등, 2019; Materska

등, 2003; Syukur 등, 2018), 이는 본 연구 결과와 유사하였다. 특히, 고추의 매운맛 성분인 capsaicin과 dihydrocapsaicin 등을 포함한 capsacinoid류는 일반적으로 고추 과육보다 씨앗이나 capsaicin 분비선 등 내부 부위에 다량 존재하고 있다고 잘 알려져 있다(Srinivasan 등, 2015). 본 연구에서는 씨앗이나 capsaicin glands 등의 내부 부위를 제거한 고추 과육만을 실험에 사용하였기 때문에 capsacinoid류는 매우 미량이었어서 LC-MS 분석에서 검출되지 않은 것으로 사료된다. 고추의 적색을 나타내는 색소성분인 capsaxanthin류 또한 미량으로 인해 LC-MS 분석에서 검출되지 않은 것으로 여겨진다.

LC-MS 대사체 분석 결과를 기반으로 principal component analysis(PCA)를 실시한 결과, 고추 6품종은 3개의 집단[풋고추, 파리고추, 그리고 홍고추(집단 1), 오이고추와 청양고추(집단 2), 자색가지고추(집단 3)]으로 크게 구별되었다(Fig. 2A). 고추품종을 구별하는 VIP>1.0의 주요 대사체를 기반으로 Heatmap 분석을 실시한 결과(Fig. 2B), 풋고추, 파리고추, 그리고 홍고추를 포함하는 집단 1은 집단 2에 비해 상대적으로 낮

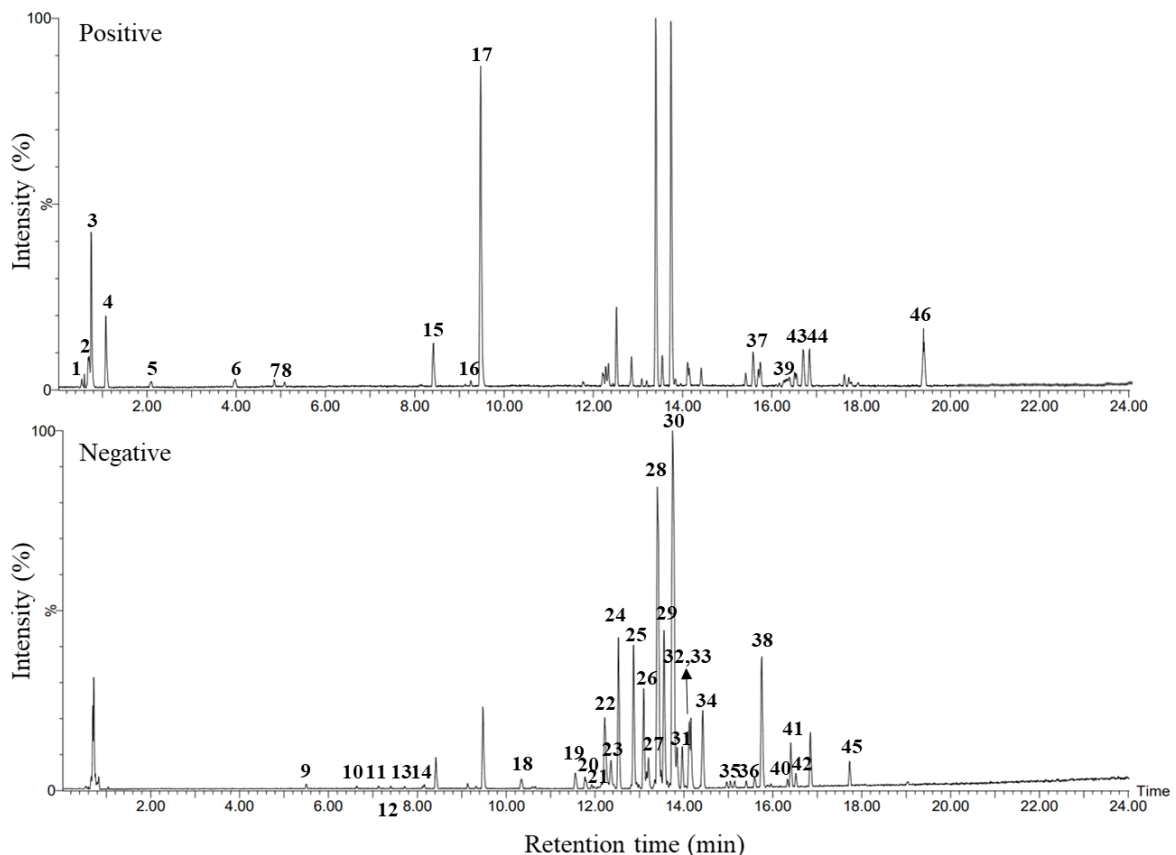


Fig. 1. Representative LC-ESI-MS chromatograms of pepper cultivar fruits. The BuOH extracts of six peppers (purple pepper, cucumber pepper, green pepper, red pepper, twist pepper, and cheongyang pepper) were mixed in the same amount and then used as quality control (QC) in LC-ESI-MS analysis.

Table 1. LC-QToF-ESI-MS result of metabolites identified in pepper cultivar fruits

No.	t_R (min)	Fragment ions (m/z)		Molecular formula (MW)	Predicted compounds
		Positive	Negative		
1	0.69	365.10 ([M+Na] ⁺), 290.05, 203.05, 146.08	387.11 ([M+HCOO] ⁻), 341.10 ([M-H] ⁻), 179.05	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (342)	Sucrose
2	0.72	215.01 ([M+Na] ⁺), 141.95, 113.96	191.05 ([M-H] ⁻), 155.95, 111.00	C ₆ H ₈ O ₇ (192)	Citric acid
3	0.75	268.10 ([M+H] ⁺), 136.06	266.08 ([M-H] ⁻), 133.01	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (267)	Adenosine
4	1.08	268.10 ([M+H] ⁺), 136.06	-	C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₄ (267)	Adenosine isomer 1
5	2.09	120.08 ([M+H] ⁺), 103.05, 77.03	-	C ₈ H ₉ N (119)	Indoline
6	3.97	188.07 ([M+H] ⁺), 125.98, 118.07	-	C ₁₁ H ₉ NO ₂ (187)	Alkaloids
7	4.84	439.22 ([M+H] ⁺), 277.16, 147.04	437.20 ([M-H] ⁻), 174.95	C ₂₀ H ₃₀ N ₄ O ₇ (438)	Tripeptides
8	5.08	265.15 ([M+H] ⁺), 177.05, 145.02, 117.03	-	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃ (264)	Feruloyl putrescine
9	5.50	349.09 ([M+Na] ⁺), 198.18, 147.04, 119.04	325.09 ([M-H] ⁻), 185.02, 146.96, 119.05	C ₁₅ H ₁₈ O ₈ (326)	Coumaric acid glucoside
10	6.64	595.16 ([M+H] ⁺), 409.18, 325.14, 198.18	593.14 ([M-H] ⁻), 431.19, 174.95, 146.96	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅ (594)	Kaempferol 3- <i>O</i> -rutinoside
11	7.13	565.15 ([M+H] ⁺), 409.09, 198.18	563.14 ([M-H] ⁻), 353.06, 146.96	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄ (564)	Apigenin 6- <i>C</i> -glucoside 8- <i>C</i> -arabinoside
12	7.27	919.25 ([M+H] ⁺), 757.20, 565.15, 303.05	917.23 ([M-H] ⁻), 755.18, 647.16, 301.03	C ₄₂ H ₄₇ O ₂₃ (919)	Nasunin
13	7.72	565.15 ([M+H] ⁺), 409.09, 198.18	563.14 ([M-H] ⁻), 353.06, 146.96	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₄ (564)	Apigenin 6- <i>C</i> -arabinoside-8- <i>C</i> -glucoside
14	8.16	633.14 ([M+Na] ⁺), 611.16 ([M+H] ⁺), 303.05	609.14 ([M-H] ⁻), 300.02	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆ (610)	Quercetin 3-rutinoside
15	8.42	581.15 ([M+H] ⁺), 449.10, 287.05	579.13 ([M-H] ⁻), 447.09, 285.04	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅ (580)	Luteolin 6- <i>C</i> -glucoside-8- <i>C</i> -arabinoside
16	9.13	647.15 ([M+Na] ⁺), 317.06, 287.05	623.16 ([M-H] ⁻), 286.05, 174.95	C ₂₈ H ₃₂ O ₁₆ (624)	Isorhamnetin 3- <i>O</i> -rutinoside
17	9.48	603.13 ([M+Na] ⁺), 581.15([M+H] ⁺), 287.05	579.13 ([M-H] ⁻), 285.912	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₅ (580)	Luteolin 6- <i>C</i> -arabinoside-8- <i>C</i> -glucoside
18	10.34	651.15 ([M+H] ⁺), 271.06	649.13 ([M-H] ⁻), 605.14, 411.13, 269.04	C ₂₉ H ₃₀ O ₁₇ (650)	Malonylapiin
19	11.55	-	393.12 ([M-H] ⁻), 146.96	C ₁₉ H ₂₂ O ₉ (394)	Unknown
20	11.79	845.35 ([M+Na] ⁺), 683.32, 584.37, 315.17	867.38 ([M+HCOO] ⁻), 821.37 ([M-H] ⁻), 727.31, 659.32, 497.13	C ₃₈ H ₆₂ O ₁₉ (822)	Diterpene triglucoside
21	11.92	845.35 ([M+Na] ⁺), 683.32, 584.37, 315.17	867.38 ([M+HCOO] ⁻), 821.37 ([M-H] ⁻), 727.31, 659.32, 497.13	C ₃₈ H ₆₂ O ₁₉ (822)	Diterpene triglucoside isomer 1
22	12.22	931.37 ([M+Na] ⁺), 847.40, 425.76	907.38 ([M-H] ⁻), 701.33	C ₄₁ H ₆₄ O ₂₂ (908)	Diterpene malonyltriglucoside

(continued)

No.	t _R (min)	Fragment ions (m/z)		Molecular formula (MW)	Predicted compounds
		Positive	Negative		
23	12.36	931.37 ([M+Na] ⁺), 847.40, 425.76	907.38 ([M-H] ⁻), 701.33	C ₄₁ H ₆₄ O ₂₂ (908)	Diterpene malonyltrigluconide isomer 1
24	12.52	1123.51 ([M+Na] ⁺), 1101.53([M+H] ⁺), 570.24	1145.52 ([M+HCOO] ⁻), 1099.51 ([M-H] ⁻)	C ₅₀ H ₈₄ O ₂₆ (1100)	Capsianoside III
25	12.86	1209.51 ([M+Na] ⁺), 829.41, 624.39, 271.18	1185.51 ([M-H] ⁻), 1141.52, 1081.50	C ₅₃ H ₈₆ O ₂₉ (1186)	Capsianoside new II
26	13.09	683.32 ([M+Na] ⁺), 365.10, 275.99	659.32 ([M-H] ⁻), 319.22	C ₃₂ H ₅₂ O ₁₄ (660)	Capsianoside I
27	13.20	1123.51 ([M+Na] ⁺), 769.34, 570.24	1099.51 ([M-H] ⁻), 745.36, 539.31	C ₅₀ H ₈₄ O ₂₆ (1100)	Capsianoside III isomer 1
28	13.41	1107.51 ([M+Na] ⁺), 1085.56 ([M+H] ⁺), 562.24	1129.52 ([M+HCOO] ⁻), 1083.52 ([M-H] ⁻)	C ₅₀ H ₈₄ O ₂₅ (1084)	Capsianoside VIII
29	13.55	769.32 ([M+Na] ⁺), 451.10, 275.99	745.32 ([M-H] ⁻), 701.33, 319.22	C ₃₅ H ₅₄ O ₁₇ (746)	Unknown
30	13.74	1193.52 ([M+Na] ⁺), 1171.53 ([M+H] ⁺), 769.32, 451.10	1169.52 ([M-H] ⁻), 1125.53, 745.32, 701.33	C ₅₃ H ₈₆ O ₂₈ (1170)	Malonyl capsianoside VIII
31	13.96	683.32 ([M+Na] ⁺), 365.10, 275.99	659.32 ([M-H] ⁻), 319.22	C ₃₂ H ₅₂ O ₁₄ (660)	Capsianoside I
32	14.12	1107.51 ([M+Na] ⁺ , 1085.56 ([M+H] ⁺), 562.24	1129.52 ([M+HCOO] ⁻), 1083.52 ([M-H] ⁻)	C ₅₀ H ₈₄ O ₂₅ (1084)	Capsianoside II
33	14.15	915.38 ([M+Na] ⁺), 753.32, 451.10, 303.23	891.38 ([M-H] ⁻), 685.34	C ₄₁ H ₆₄ O ₂₁ (892)	Diterpene malonyltrigluconide
34	14.42	1193.52 ([M+Na] ⁺), 1171.53 ([M+H] ⁺), 769.32, 451.10	1169.52 ([M-H] ⁻), 1125.53, 745.32, 701.33	C ₅₃ H ₈₇ O ₂₈ (1170)	Malonyl capsianoside VIII isomer
35	14.96	915.38 ([M+Na] ⁺), 753.32, 451.10, 303.23	891.38 ([M-H] ⁻), 685.34	C ₄₁ H ₆₄ O ₂₁ (892)	Diterpene malonyltrigluconide isomer 1
36	15.41	829.39 ([M+Na] ⁺), 712.34, 447.25, 365.10	805.38 ([M-H] ⁻), 663.32, 595.25, 565.24, 146.96	C ₃₈ H ₆₂ O ₁₈ (806)	Capsianside IV
37	15.58	1851.81, 1835.35 ([M+Na] ⁺), 1025.62, 467.08	1811.83 ([M-H] ⁻), 1767.84, 1125.53, 1083.52	C ₈₁ H ₁₃₆ O ₄₄ (1812)	Capsianosides
38	15.75	1921.83 ([M+Na] ⁺), 1431.62, 1025.61, 467.08	1897.82 ([M-H] ⁻), 1225.53, 663.32, 264.93	C ₉₁ H ₁₃₄ O ₄₂ (1898)	Capsianosides
39	16.18	1587.79 ([M+Na] ⁺), 1052.62, 447.27, 290.27	1563.79 ([M-H] ⁻), 1083.52, 568.83, 264.93	C ₇₆ H ₁₂₄ O ₃₃ (1564)	Capsianoside A
40	16.33	1673.79 ([M+Na] ⁺), 1025.61, 467.08, 447.27	1649.78 ([M-H] ⁻), 1605.80, 1083.52, 568.83	C ₈₆ H ₁₂₂ O ₃₁ (1650)	Dimeric esters capsianosides
41	16.41	1775.76 ([M+H] ⁺), 1025.61, 593.33, 467.08	1773.73 ([M-H] ⁻), 1735.78, 663.32, 264.93	C ₈₃ H ₁₂₂ O ₄₁ (1774)	Dimeric esters capsianosides
42	16.52	1733.84 ([M+Na] ⁺), 1009.62, 431.27	1709.84 ([M-H] ⁻), 1083.52, 568.83, 264.93	C ₇₁ H ₁₃₈ O ₄₅ (1710)	Capsianoside E
43	16.70	1819.84 ([M+Na] ⁺), 1775.76, 1009.62, 431.27	1795.84 ([M-H] ⁻), 1751.85, 1083.52, 264.93	C ₈₁ H ₁₃₆ O ₄₃ (1796)	Dimeric esters capsianosides
44	16.84	1921.81 ([M+H] ⁺), 1415.62, 1009.62, 577.33	1919.78 ([M-H] ⁻), 1881.83, 1751.85, 264.93	C ₇₈ H ₁₃₆ O ₅₃ (1920)	Dimeric esters capsianosides
45	17.73	1819.84 ([M+Na] ⁺), 1775.76, 1009.62, 431.27	1795.84 ([M-H] ⁻), 1125.53, 1083.52, 264.93	C ₈₁ H ₁₃₆ O ₄₃ (1796)	Dimeric esters capsianosides
46	19.40	437.18 ([M+Na] ⁺), 415.20 ([M+H] ⁺), 119.08	-	C ₂₄ H ₃₀ O ₆ (414)	Unknown

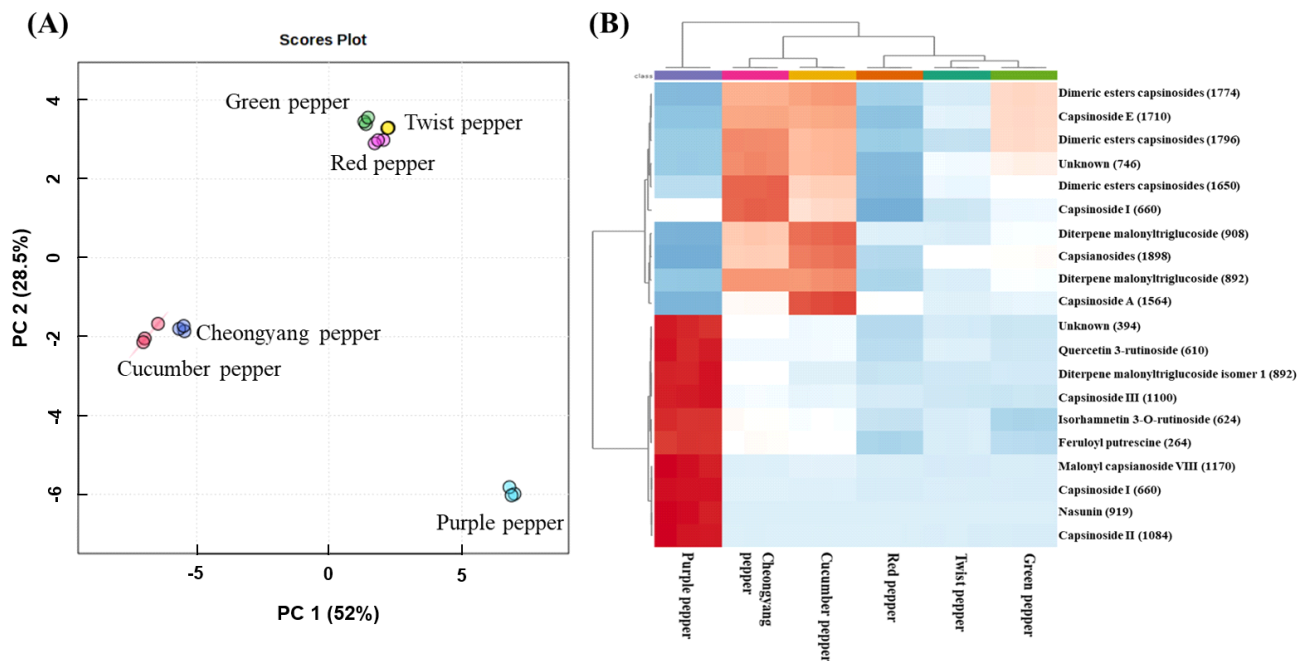


Fig. 2. PCA score plot (A) and heatmap plot (B) of six pepper cultivar fruits. Metabolites having variable importance on the projection (VIP>1.0) were represented in Heatmap plot.

은 함량이나, capsianoside E 등을 포함한 dimeric ester capsianoside류와 capsianoside I 등을 포함한 monomeric ester capsianoside류가 주요 대사체로 검출되었다.

오이고추와 청양고추를 포함하는 집단 2는 capsianoside A와 E를 포함한 분자량이 다른 dimeric ester capsianoside류와 capsianoside I 등을 포함한 분자량이 다른 monomeric ester capsianoside류가 주요 대사체로 검출되었다. 자색가지고추(집단 3)는 분자량이 다른 dimeric ester capsianoside류, capsianoside I과 II를 포함한 분자량이 다른 monomeric ester capsianoside류, nasunin, quercetin 3-rutinoside, 그리고 feruloyl putrescine가 주요 화합물로 검출되었다. 자색가지고추는 late anthocyanin biosynthetic gene들을 발현시켜 nasunin을 생성한다고 알려져 있다(Tang, 2020). 또한, 자색가지고추는 안토시아닌 생합성 과정 중 coumaroyl glucoside류와 flavonoid glycoside류의 대사체의 함량에 영향을 줄 수도 있다고 보고된 바 있다(Fernández-Ronco 등, 2013; Liu 등, 2022). 자색가지고추에는 nasunin를 다량 함유하고 있음이 재차 확인할 수 있었으며, 본 실험에 사용한 다른 고추 품종에 비해 상대적으로 높은 함량인 coumaroyl glucoside류, flavonoid glycoside류, 그리고 capsianoside류도 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 6종의 고추 품종 과육만을 대사체 분석하였으나, 고추 품종 또는 부위 별 체계적인 대사체 분석 연구가 앞으로 요구된다.

3.2. 자색가지고추로부터 분리된 화합물 1-6의 구조해석

자색가지고추는 본 연구에 사용한 고추 품종들과 달리 coumaroyl glucoside류, flavonoid glycoside류, capsianoside류 등의 다양한 유용 화합물을 함유하고 있음을 확인하였다. 이에 자색가지고추의 성분 데이터베이스에 기초자료로 활용하기 위하여 그 함유 화합물의 분리하고 정확한 구조해석을 시도하였다. 자색가지고추의 BuOH 분획물로부터 ODS 및 silica gel column chromatography를 이용하여 6종의 화합물(1-6)을 분리하였으며, MS 및 NMR 분석을 통해 그 구조를 밝혔다. 이 중 (8*R*)-isodehydrodiconiferyl alcohol-4'-β-D-glucopyranoside (icaraside E5, **3**)(Iorizzi, 2001), apigenin-6-C-β-D-glucopyranoside-8-C-α-L-arabinopyranoside(isoschaftoside, **4**)(Materska, 2003), quercetin 3-rutinoside(rutin, **5**)(Aisyah 등, 2017), isorhamnetin 3-rutinoside(narcissoside, **6**)(Kwon 등, 2011)은 다양한 고추 품종에 동정된 바 있다. 화합물 **1**은 신규화합물로 분리되었으며, 화합물 **2**는 자색가지고추의 주요 색소성분인 nasunin으로 구조 해석되었으나 이에 대한 상세한 NMR 분석 정보가 미흡한 실정이었다. 이에 화합물 **1**과 **2**에 대한 구조해석 결과를 제시하였다.

화합물 **1**의 ESI-MS(positive) spectrum에서 sodiated molecular ion peak인 m/z 975.2382[M+Na]⁺와 protonated molecular ion peak인 m/z 953.2406[M+H]⁺, fragment ion peak로 m/z 791.20, 521.09, 그리고 293.10이 관찰되었다. 또한, high

resolution mass spectrometry(HR-MS) 분석 결과에서 이 화합물의 분자식은 $C_{42}H_{48}O_{25}$ [m/z 951.2407, $C_{42}H_{47}O_{25}$, +0.0 mDa]을 알 수 있었다. 화합물 1의 1H -NMR spectrum(600 MHz)에서 benzene ring의 *meta*-coupling에 해당하는 3종의 proton signal들(δ_H 7.07(2H, s, H-2', H-6'), 6.53(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 6.27(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-3)]과 1종의 methylene proton signal들(δ_H 3.64(d, $J=17.2$ Hz, H-7a), 3.43(d, $J=17.2$ Hz, H-7b)]이 관찰되어 화합물의 aglycone들은 gallic acid와 trihydroxyphenylacetic acid의 존재가 시사되었다. 또한, *trans-p*-coumaric acid에 해당하는 2종의 *p*-substituted benzene ring proton signal들(δ_H 7.55(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2''', H-6'''), 6.79(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3''', H-5''')과 2종의 olefinic double bond proton signal들(δ_H 7.55(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2''', H-6'''), 6.79(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3''', H-5''')과 2종의 olefinic double bond proton signal들(δ_H 7.55(1H, d, $J=16.2$ Hz, H-7'''), 6.39(1H, d, $J=16.2$ Hz, H-8'''))이 관찰되었다. 이에 더하여 2종의 β -glucose와 1종의 α -rhamnose에 해당하는 3종의 anomeric proton signal들(δ_H 5.34(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'''), 4.74(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1''), 4.62(1H, br. s, H-1'''))과 그 외 proton signal들(δ_H 3.82-0.98)이 관찰되었으며, 이들은 1H - 1H COSY spectrum에서 관찰된 proton-proton 상관관계들과 coupling constant value로부터 재차 확인되었다. 화합물 1의 ^{13}C -NMR spectrum(150 MHz)에서 3종의 carbonyl carbon signal들(δ_C 169.5(C-8), 164.1(C-7'), 166.34(C-9''')), benzene

ring 및 olefinic double bond에 해당하는 20종의 carbon signal들(δ_C 159.76-107.16), 1종의 methylene carbon signal(δ_C 28.84), 그리고 당 유래 18종의 carbon signal들(δ_C 101.58-17.40)을 포함한 총 42종의 carbon signal들이 관찰되었다. MS 및 1D-NMR 분석 결과로부터 화합물 1은 gallic acid, trihydroxyphenylacetic acid, *trans-p*-coumaric acid, 그리고 3종의 당이 결합된 구조로 시사되었다. HSQC, 1H - 1H COSY, HMBC 등의 2D-NMR 분석을 통해 이 화합물의 aglycone들은 gallic acid, 2,4,6-trihydroxyphenylacetic acid, 그리고 *trans-p*-coumaric acid로 확인되었다. HMBC spectrum에서 관찰된 δ_H 4.62(H-1''')과 δ_C 66.4(C-6'')의 $^3J_{HC}$ 상관관계로부터 glucose의 6위와 rhamnose의 1위가가 결합된 rutinose임을 알 수 있었다. 또한, HMBC spectrum에서 관찰된 δ_H 5.34(H-1'')와 δ_C 169.5(C-8), 그리고 δ_H 4.74(H-1'')와 δ_C 157.1(C-6)의 $^3J_{HC}$ 상관관계들로부터 1종의 glucose와 rutinose는 2,4,6-trihydroxyphenylacetic acid의 6위와 8위에 각각 결합되어 있음을 알 수 있었다. 그리고, δ_H 4.87(H-4''')와 δ_C 166.3(C-9''')의 $^3J_{HC}$ 상관관계가 관찰되어 *p*-coumaric acid는 rutinose의 C-4''에 결합되어 있음을 알 수 있었다. HMBC 분석 결과를 종합해 보면, gallic acid는 2,4,6-trihydroxyphenylacetic acid의 2위에 결합되어 있는 것으로 해석되었다. 그러므로 화합물 1은 4'-*trans-p*-coumaloylrutinosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*- β -glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate으로 해석되었으며, 이는 신규 화합물로 판명되었다(Fig. 3). 화합물 1의 당 D/L configuration는 향후 확인 연구가 요구된다.

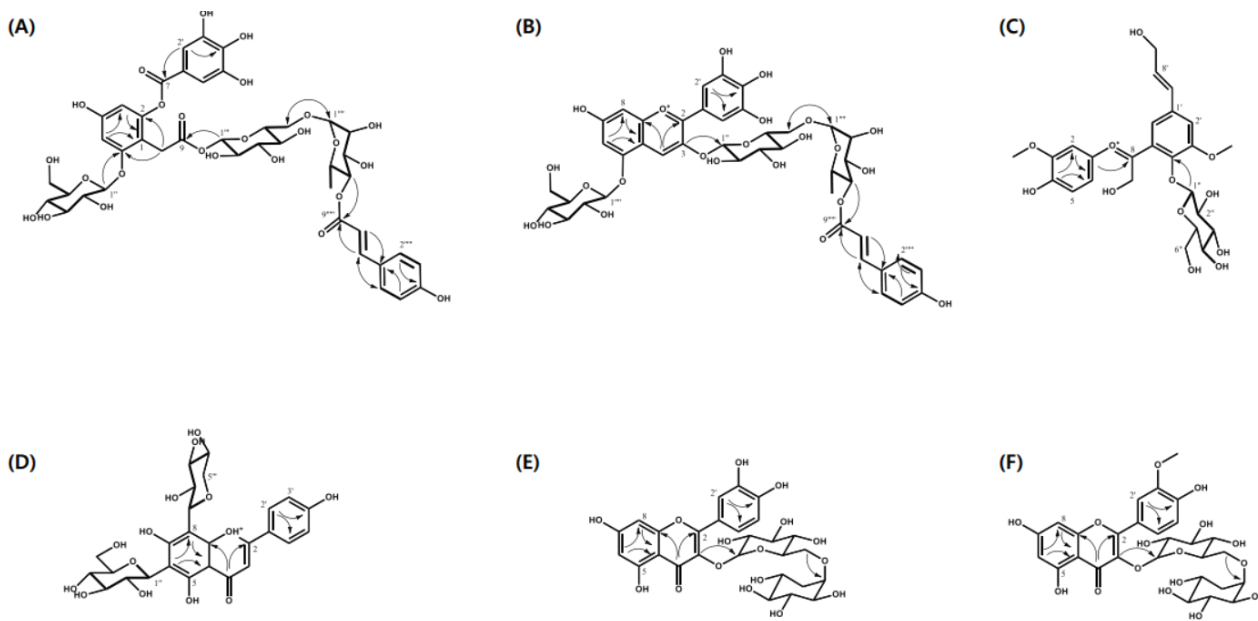


Fig 3. Structures of the isolated compounds (A-F) and important HMBC correlations (arrows) for A-D. (A), 4'-*trans-p*-coumaloylrutinosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*- β -glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate (1); (B), nasunin (2); (C), icaraside E5 (3); (D), isoschaftoside (4); (E), rutin (5); (F), narcissoside (6).

화합물 2의 ESI-MS(positive) spectrum으로부터 protonated molecular ion peak m/z 919.2533[M]⁺가, m/z 757.19, 465.10, 그리고 303.05의 fragment ion peak들이 관찰되었다. 특히 fragment ion peak인 m/z 303.05가 관찰되어 화합물 2의 aglycone은 anthocyanin의 기본골격인 delphinidin으로 시사되었다. 또한 HR-ESI-MS 분석 결과로부터 이 화합물의 분자식은 C₄₂H₄₇O₂₃[m/z 919.2540, +0.0 mDa]을 알 수 있었다. 또한, ¹³C-NMR spectrum(150 MHz)으로부터 1종의 carbonyl carbon signal[δ_C 169.55(C-9'')], benzene ring 및 olefinic double bond에 해당하는 23종의 carbon signal들(δ_C 160.68-115.05), 그리고 당 유래 18종의 carbon signal들(δ_C 102.75-17.89)을 포함한 총 42종의 carbon signal들이 관찰되었다. 화합물 2의 ¹H-NMR spectrum(600 MHz)으로부터 anthocyanin A ring에 해당하는 2종의 meta-coupling proton signal들[δ_H 6.96(1H, d, J =1.2 Hz, H-6), 6.94(1H, d, J =1.2 Hz, H-8)], B ring의 gallol 형에 해당하는 1종의 proton signal[δ_H 7.64(2H, s, H-2', H-6')], 그리고 C ring에 해당하는 1종의 proton signal[δ_H 8.81(1H, s, H-4)]이 관찰되어 이 화합물의 aglycone의 기본 골격인 delphinidin임이 강하게 시사되었다. 또한 *trans-p*-coumaric acid에 해당하는 2종의 *p*-substituted benzene ring proton signal들[δ_H 7.35(2H, d, J =8.7 Hz, H-2'', H-6''), 6.80(2H, d, J =8.7 Hz, H-3'', H-5'')]과 2종의 olefinic double bond proton signal들[δ_H 6.17(1H, d, J =15.6 Hz, H-7''), 7.52(1H, d, J =15.6 Hz, H-8'')]이 관찰되었다. 이에 더하여 2종의 β -D-glucose와 1종의 α -L-rhamnose에 해당하는 3종의 anomeric proton signal들[δ_H 5.60(1H, d, J =7.8 Hz, H-1''), 5.22(1H, d, J =7.8 Hz, H-1''), 4.73(1H, s, H-1'')]과 그 외의 proton signal들(δ_H 3.44-4.88)이 관찰되었다. MS 및 1D-NMR 분석 결과로부터 화합물 2는 delphinidin, *trans-p*-coumaric acid, 그리고 3종의 당이 결합된 구조로 시사되었다. 화합물 2의 부분구조들은 HSQC, ¹H-¹H COSY, HMBC 등의 2D-NMR 분석을 통해 확인되었다. HMBC spectrum에서 관찰된 δ_H 4.73(H-1'')과 δ_C 67.4(C-6'')의 ³ J_{HC} 상관관계로부터 glucose와 rhamnose가 결합된 rutinose임을 알 수 있었다. 또한 HMBC spectrum에서 관찰된 δ_H 5.22(H-1'')와 δ_C 145.5(C-3), 그리고 δ_H 5.60(H-1'')와 δ_C 156.6(C-5)의 ³ J_{HC} 상관관계들로부터 1종의 glucose와 rutinose는 delphinidin의 3위와 5위에 각각 결합되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 δ_H 4.88(H-4'')와 δ_C 169.5(C-9'')의 ³ J_{HC} 상관관계가 관찰되어 *p*-coumaric acid는 rutinose의 C-4''에 결합되어 있음을 알 수 있었다. 화합물 2의 MS 및 1D-NMR 결과는 가지로부터 동정된 delphinidin 3-[4-*p*-coumaroyl]-rutinoside]-5-glucoside(nasunin)의 그것들과 일치함이 확인되었다(Ichyanagi 등, 2005). 따라서 화합물 2는 delphinidin 3-[4-*p*-coumaroyl]-rutinoside]-5-glucoside(nasunin)으로 구조 해석되었다(Fig. 3B).

자색가지고추로부터 분리된 6종의 화합물은 4'-*trans-p*-

coumaloylrutinosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*- β -glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate(1), nasunin(2), icaricide E5(3), isoschaftoside(4), rutin(5), narcissoside(6)로 구조해석되었다. 이 중 화합물 2-6은 고추에서 동정된 바 있으나(Lemos 등, 2019), 자색가지고추의 과육에도 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 화합물 1은 고추에서 처음으로 분리된 화합물로, 자색가지고추에 존재하고 있음을 LC-MS 대사체 분석을 통해 재차 확인할 수 있었다. 그러나, 화합물 1은 고추에서 nasunin(2)로부터 생성된 분해산물일 가능성이 제기되었다. 또한, 화합물 1은 고추 추출을 제조하는 동안 일반적으로 열이나 빛 등에 불안정한 화합물인 nasunin으로부터 산화 분해 산물일 가능성도 있어, 고추 유래 화합물인지 밝히는 데는 한계가 있다고 판단되었다. 현재 자색가지고추에서 미확인된 다수의 페놀성 화합물 및 capsianoside류를 대상으로 추가 분리 및 구조해석 중에 있다.

3.3. 분리된 화합물 1-6의 ABTS⁺ radical-scavenging 활성

자색가지고추로부터 분리된 6종의 분리된 화합물을 대상으로 ABTS⁺ radical-scavenging 활성을 평가하였다(Fig. 4). 화합물 1[4'-*trans-p*-coumaloylrutinosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*- β -glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate], 2(nasunin), 그리고 5(quercetin 3-rutinoside)의 ABTS⁺ radical-scavenging 활성은 다른 3종 화합물(3, 4, 6)에 비해 유의하게 높게 나타났다. 페놀성 화합물의 radical-scavenging 활성은 hydroxyl group의 수와 위치에 따라 큰 차이가 있다고 보고되고 있다(Thavasi 등, 2009). 특히, galloyl과 catechol 구조를 갖는 페놀성 화합물이 radical-scavenging 활성을 비롯한 항산화 활성이 우수하다고 보고된 바 있다(Andjelković 등, 2006). 본 연구에서는 galloyl group을 갖는 화합물 1과 catechol 구조를 갖는 화합물 2와 5가 1종

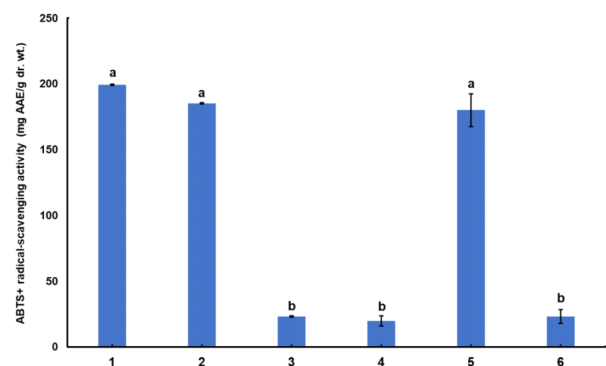


Fig. 4. ABTS⁺ radical-scavenging activities of the isolated compounds 1-6 isolated from purple pepper fruits. ^{a,b}Letters above the bars indicate significant differences ($p < 0.01$). The bars and error bars represent mean $\pm$ SD ($n=3$). AAE, Ascorbic acid equivalent.

의 hydroxyl group을 갖고 있는 다른 3종 화합물(3, 4, 6)에 비해 radical-scavenging 활성이 우수한 것으로 여겨진다. Quercetin과 apigenin을 기본 골격으로 하는 flavonoid류와 cyanidin과 같은 anthocyanin류는 높은 항산화, 항암, 항균, 그리고 항바이러스 효과가 있으며, icarisperide E5(3), isoschaftoside(4), 그리고 narcissoside(6)도 높은 항산화 능력을 가지고 있다고 보고된 바 있다(Enogieru 등, 2018; Fu 등, 2022; Kang 등, 2021; Lee 등, 2024; Matsubara 등, 2005; Noda 등, 2000; Yang 등, 2012). 그러므로, 본 연구에서 동정한 6종의 화합물들은 자색가지고추의 항산화 활성을 포함한 생리활성에 기여할 것으로 기대된다.

4. 요약

최근 소비가 증가하고 있는 자색가지고추의 유용 성분을 파악하고자, 자색가지고추 추출물의 항산화 능력을 평가하고 그에 기인하는 유용 성분을 분리하고 항산화 활성물질을 구명하였다. 자색가지고추 BuOH층에서 항산화활성을 띄는 6종의 유용성분을 분리하였다. 분리된 화합물들을 대상으로 MS와 NMR을 이용하여 신규 화합물인 4'-*trans-p*-coumaloylrutinosyl 2-(*O*-galloyl)-6-(*O*- β -glucopyranosyl)-4-hydroxyphenyl acetate(1), nasunin(2), icarisperide E5(3), isoschaftoside(4), rutin(5), 그리고 narcissoside(6)으로 동정하였다. 분리된 6종의 화합물은 ABTS⁺ radical-scavenging 활성을 보였으며, 그 중 화합물 1, 2, 그리고 5는 다른 3종의 화합물에 비해 높은 활성을 나타냈다. 본 연구결과를 자색가지고추의 품질관리에 있어서 지표 또는 유용성분으로 활용이 기대된다.

Funding

This study was carried out with the support of "Cooperative Research Program for Agriculture Science and Technology Development (Project No. RS-2022-RD10364)" Rural Development Administration, Republic of Korea.

Acknowledgements

The authors wish to thank Rural Development Administration for providing samples for this research.

Conflict of interests

The authors declare no potential conflicts of interest.

Author contributions

Conceptualization: Kim HW, Lee SH, Cho JY. Methodology: Chae SH, Seo SH, Won YS. Software: Chae SH. Validation: Lee SH, Moon JH. Formal analysis: Chae SH, Cho JY.

Writing - original draft: Chae SH, Seo SH, Lee SH, Cho JY. Writing - review & editing: Chae SH, Moon JH, Cho JY. Visualization: Chae SH. Supervision: Cho JY. Project administration: Cho JY. Funding acquisition: Kim HW, Cho JY.

Ethics approval

This article does not require IRB/IACUC approval because there are no human and animal participants.

ORCID

Seung-Hun Chae (First author)

<https://orcid.org/0009-0009-4566-4031>

Soo-Hee Seo

<https://orcid.org/0009-0006-0941-9395>

Ye-Seon Won

<https://orcid.org/0009-0000-0620-2517>

Heon-Woong Kim

<https://orcid.org/0000-0002-8517-4709>

Sang-Hyeon Lee

<https://orcid.org/0000-0003-4895-1123>

Jae-Hak Moon

<https://orcid.org/0000-0002-1927-2124>

Jeong-Yong Cho (Corresponding author)

<https://orcid.org/0000-0002-2048-5661>

References

- Aisyah LS, Yun YF, Herlina T, Julaeha E, Zainuddin A, Nurfarida I, Hidayat AT, Supratman U, Shiono Y. Flavonoid compounds from the leaves of *Kalanchoe prolifera* and their cytotoxic activity against P-388 murine leukemia cells. *Nat Prod Sci*, 23, 139-145 (2017)
- Andjelković M, van Camp J, de Meulenaer B, Depaemelaere G, Socaciu C, Verloo M, Verhe R. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chemistry*, 98, 23-31 (2006)
- Arimboor R, Natarajan RB, Menon KR, Chandrasekhar LP, Moorkoth V. Red pepper (*Capsicum annuum*) carotenoids as a source of natural food colors: Analysis and stability—A review. *Korean J Food Sci Technol*, 52, 1258-1271 (2015)
- Batih GES, Alqahtani A, Ojo OA, Shaheen HM, Wasef L, Elzeiny M, Ismail M, Shalaby M, Murata T, Zaragoza-Bastida A, Rivero-Perez N, Beshbishy AM, Kasozi KI, Jeandet P, Hetta HF. Biological properties, bioactive constituents, and pharmacokinetics of some *Capsicum* spp. and capsaicinoids. *Int J Mol Sci*, 21, 5179 (2020)

- Carvalho Lemos V, Reimer JJ, Wormit A. Color for life: Biosynthesis and distribution of phenolic compounds in pepper (*Capsicum annuum*). Agriculture, 9, 81 (2019)
- Chilczuk B, Marciniak B, Stochmal A, Pecio Ł, Kontek R, Jackowska I, Materska M. Anticancer potential and capsinosides identification in lipophilic fraction of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.). Molecules, 25, 3097 (2020)
- Choung MG, Lim JD. Antioxidant, anticancer and immune activation of anthocyanin fraction from *Rubus coreanus* Miquel fruits (Bokbunja). Korean J Medicinal Crop, 20, 259-269 (2012)
- Ciccone MM, Cortese F, Gesualdo M, Carbonara S, Zito A, Ricci G, de Pascalis F, Scicchitano P, Riccioni G. Dietary intake of carotenoids and their antioxidant and anti-inflammatory effects in cardiovascular care. Mediat Inflamm, 2013, 782137 (2013)
- da Silveira Agostini-Costa T, da Silva Gomes I, de Melo LAMP, Reifschneider FJB, Ribeiro CS da C. Carotenoid and total vitamin C content of peppers from selected Brazilian cultivars. J Food Compost Anal, 57, 73-79 (2017)
- de Aguiar AC, Machado AP da Fonseca Machado AP, Figueiredo Angolini CFF, de Moraes DR, Baseggio AM, Eberlin MN, Marostica Junior MR, Martinez J. Sequential high-pressure extraction to obtain capsinoids and phenolic compounds from biquinho pepper (*Capsicum chinense*). J Supercrit Fluids, 150, 112-121 (2019)
- Enogieru AB, Haylett W, Hiss DC, Bardien S, Ekpo OE. Rutin as a potent antioxidant: Implications for neurodegenerative disorders. Oxid Med Cell Longevity, 2018, 6241017 (2018)
- Fu RH, Tsai CW, Liu SP, Chiu SC, Chen YC, Chiang YT, Kuo YH, Shyu WC, Lin SZ. Neuroprotective capability of narcissoside in 6-OHDA-exposed parkinson's disease models through enhancing the MiR200a/Nrf-2/GSH axis and mediating MAPK/Akt associated signaling pathway. Antioxidants, 11, 2089 (2022)
- Gang HM, Park HS, Rhim TJ, Kwon KR. A study on the comparison of antioxidant effects between hot pepper extract and capsaicin. J Pharmacopunct, 11, 109-118 (2008)
- Haseeb A, Chen D, Haqqi TM. Delphinidin inhibits IL-1 β -induced activation of NF- κ B by modulating the phosphorylation of IRAK-1^{Ser376} in human articular chondrocytes. Rheumatology, 52, 998-1008 (2013)
- Ichiyanagi T, Kashiwada Y, Shida Y, Ikeshiro Y, Kaneyuki T, Konishi T. Nasunin from eggplant consists of *cis-trans* isomers of delphinidin 3-[4-(*p*-coumaroyl)-l-rhamnosyl (1 $\rightarrow$ 6) glucopyranoside]-5-glucopyranoside. J Agric Food Chem, 53, 9472-9477 (2005)
- Iorizzi M, Lanzotti V, De Marino S, Zollo F, Blanco-Molina M, Macho A, Munoz E. New glycosides from *Capsicum annuum* L. var. *acuminatum*. Isolation, structure determination, and biological activity. J Agric Food Chem, 49, 2022-2029 (2001)
- Jang HY, Lee SH, An IJ, Lee HN, Kim HR, Park YS, Park BK, Kim BS, Kim SK, Cho SD, Nam JS, Choi CS, Jung JY. Effects of delphinidin in anthocyanin on MDA-MB-231 breast cancer cells. J Korean Soc Food Sci Nutr, 43, 231-237 (2014)
- Jin MG, Kim MJ, Choi JM, Kim YH. The changes in content and true retention of bioactive compounds in peppers according to the cooking method used. J Korean Soc Food Sci Nutr, 51, 334-343 (2022)
- Kang KJ, Kim BH, Kim DH, Yun HJ, Cho YS, Han NE, Choi JC, Lee SN, Choi OK. Determination of the contents of apigenin and luteolin in vegetables. J Korean Soc Food Sci Nutr, 34, 233-241 (2021)
- Kim HR, Kim S, Kim SJ, Jeong SI, Kim SY. *Rhynchosia volubilis* Lour. and *Beta vulgaris* modulate extracts regulate UV-induced retinal pigment epithelial cell and eye damage in mice. Korean J Pharmacogn, 51, 131-138 (2020)
- Kim JS, An CG, Park JS, Lim YP, Kim S. Carotenoid profiling from 27 types of paprika (*Capsicum annuum* L.) with different colors, shapes, and cultivation methods. Food Chemistry, 201, 64-71 (2016)
- Kim JS, Park JT, Kim S. Carotenoids analysis, antioxidant activity and ant-diabetic effects of purple, brown and ivory colored paprika (*Capsicum annuum* L.). Korean J Food Cook Sci, 34, 350-357 (2018)
- Kim MH, Kim MH, Park YJ, Chang YC, Park YY, Song HO. Delphinidin suppresses angiogenesis via the inhibition of HIF-1 α and STAT3 expressions in PC3M cells. Korean J Food Sci Technol, 48, 66-71 (2016)
- Kim MS, Han YJ, Tripathi S, Kwak JW, Kwon JK, Kang BC, Kim JI. Comparison of regeneration conditions in seven pepper (*Capsicum annuum* L.) varieties. Korean J Plant Res, 36, 527-539 (2023)
- Kim YH, Kim DS, Woo SS, Kim HH, Lee YS, Kim HS, Ko KO, Lee SK. Antioxidant activity and cytotoxicity on human cancer cells of anthocyanin extracted from black soybean. Korean J Crop Sci, 53, 407-412 (2008)
- Kwon HS, Shin HK, Kwon SO, Yeo KM, Kim SM, Kim BN, Kim JK. Antiinflammatory effect of aqueous extract from red pepper on lipopolysaccharide induced inflammatory responses in murine macrophages. J Korean Soc Food Sci Nutr, 38, 1289-1294 (2009)
- Kwon OS, Choi JS, Islam MN, Kim YS, Kim HP. Inhibition of 5-lipoxygenase and skin inflammation by the aerial parts of *Artemisia capillaris* and its constituents. Arch Pharm Res, 34, 1561-1569 (2011)
- Lee YH, So BH, Lee KS, Kuk MU, Park JH, Yoon JH, Lee

- YJ, Kim DY, Kim MS, Kwon HW, Byun Y, Lee KY, Park JT. Identification of cellular isoschaftoside-mediated anti-senescence mechanism in RAC2 and LINC00294. *Molecules*, 29, 4182 (2024)
- Liu Y, Schouten RE, Tikunov Y, Liu X, Visser RGF, Tan F, Bovy A, Marcelis LFM. Blue light increases anthocyanin content and delays fruit ripening in purple pepper fruit. *Postharvest Biol Technol*, 192, 112024 (2022)
- Macel M, Visschers IGS, Peters JL, Kappers IF, de Vos RCH, van Dam NM. Metabolomics of thrips resistance in pepper (*Capsicum* spp.) reveals monomer and dimer acyclic diterpene glycosides as potential chemical defenses. *J Chem Ecol*, 45, 490-501 (2019)
- Materska M, Perucka I, Stochmal A, Piacente S, Oleszek W. Quantitative and qualitative determination of flavonoids and phenolic acid derivatives from pericarp of hot pepper fruit cv. *Bronowicka ostra*. *Pol J Food Nutr Sci*, 12, 72-76 (2003)
- Matsubara K, Kaneyuki T, Miyake T, Mori M. Antiangiogenic activity of nasunin, an antioxidant anthocyanin, in eggplant peels. *J Agric Food Chem*, 53, 6272-6275 (2005)
- Meng Y, Zhang H, Fan YY, Yan L. Anthocyanins accumulation analysis of correlated genes by metabolome and transcriptome in green and purple peppers (*Capsicum annuum*). *BMC Plant Biol*, 22, 358 (2022)
- Noda Y, Kneyuki T, Igarashi K, Mori A, Packer L. Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant peels. *Toxicology*, 148, 119-123 (2000)
- Saha S, Walia S, Kundu A, Kaur C, Singh J, Sisodia R. Capsaicinoids, tocopherol, and sterols content in chili (*Capsicum* sp.) by gas chromatographic-mass spectrometric determination. *Int J Food Prop*, 18, 1535-1545 (2015)
- Song SH, Wi G, Moon JH, Cho JY. Changes in LC-MS-based untargeted non-volatile metabolites of infused black tea according to different storage temperature and period. *J Kor Tea Soc*, 30, 58-71 (2024)
- Srinivasan K. Biological activities of red pepper (*Capsicum annuum*) and its pungent principle capsaicin: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 56, 1488-1500 (2016)
- Syukur M, Maharijaya A. Inheritance study for yield components of pepper (*Capsicum annuum* L.). *IOP Conf Ser: Earth and Environ Sci*, 196, 012009 (2018)
- Tang B, Li L, Hu Z, Chen Y, Tan T, Jia Y, Xie Q, Chen G. Anthocyanin accumulation and transcriptional regulation of anthocyanin biosynthesis in purple pepper. *J Agric Food Chem*, 68, 12152-12163 (2020)
- Thavasi V, Bettens RPA, Leong LP. Temperature and solvent effects on radical scavenging ability of phenols. *J Phys Chem*, 113, 3068-3077 (2009)
- Tobolka A, Škorpilová T, Dvořáková Z, Fernandez Cusimamani E, Rajchl A. Determination of capsaicin in hot peppers (*Capsicum* spp.) by direct analysis in real time (DART) method. *J Food Compos Anal*, 103, 104074 (2021)
- Wahyuni Y, Ballester AR, Sudarmonowati E, Bino RJ, Bovy AG. Metabolite biodiversity in pepper (*Capsicum*) fruits of thirty-two diverse accessions: Variation in health-related compounds and implications for breeding. *Phytochemistry*, 72, 1358-1370 (2011)
- Yang YR, Cho JY, Park YK. Isolation and identification of antioxidative compounds 3,4-dihydroxybenzoic acid from black onion. *Food Sci Preserv*, 19, 229-234 (2012)
- Yoon HJ, Lee S, Hwang IK. Effects of green pepper (*Capsicum annuum* var.) on antioxidant activity and induction of apoptosis in human breast cancer cell lines. *Korean J Food Sci Technol*, 44, 750-758 (2012)