

추황배(*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae) 과피로부터 2종의 Flavonoids의 단리 · 동정

이상원¹ · 이유건¹ · 조정용¹ · 김영출¹ · 이상현² · 김월수^{2,3} · 문제학^{1,2,*}
¹전남대학교 식품공학과 및 기능성식품연구센터, ²전남대학교 동양배연구소, ³전남대학교 원예학과

Isolation and Identification of Two Flavonoids from Pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae) Fruit Peel

Sang Won Lee¹, Yu Geon Lee¹, Jeong-Yong Cho¹, Young Chool Kim¹, Sang-Hyun Lee²,
Wol-Soo Kim^{2,3}, and Jae-Hak Moon^{1,2,*}

¹Department of Food Science & Technology, and Functional Food Research Center, Chonnam National University

²Asian Pear Research Institute, Chonnam National University

³Department of Horticulture, Chonnam National University

Abstract The methanol extract of Asian pear (*Pyrus pyrifolia* N. cv. Chuhwangbae) fruit peel was purified using solvent fractionation, Sephadex LH-20 column chromatography, and octadecylsilane high performance liquid chromatography. Based on the electrospray ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance data, the two isolated compounds were identified as quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside (**1**) and 3,5,6,7,8,3',4'-heptahydroxyflavan [(–)-dulcisflavan, **2**]. Compounds **1** and **2** were isolated and identified for the first time from Asian pears and pears, respectively.

Keywords: *Pyrus pyrifolia*, pear fruit peel, flavonoid, dulcisflavan, antioxidative activity

서 론

Flavonoid류는 천연에 광범위하게 존재하고 있으며 구조적으로 C₆-C₃-C₆ 탄소골격을 이루고 있는 화합물이다(1). Flavonoid는 C 환의 구조적 차이에 따라 flavanol, flavone, isoflavone, anthocyanidin, 그리고 flavanone으로 분류되며, 천연에 약 6,000여 종이 존재하는 것으로 보고되어 있다(2). 이러한 flavonoid류는 인간들이 일상적으로 섭취하고 있는 과일과 채소류에 다종·다량 함유되어 있음이 잘 알려져 있다(1). 특히, 과실은 flavonoid를 포함한 다양한 phenolic 화합물 및 vitamin류(ascorbic acid, tocopherol) 등을 다량 함유하고 있어(3-6), 과실의 꾸준한 섭취는 산화적 스트레스에 의하여 발생하는 동맥경화(7), 고지혈증(8), 당뇨병(9) 및 비만(10) 등의 다양한 질병을 예방할 수 있음이 보고된 바 있다. 이에 따라 특징적인 맛이나 색상을 지닌 사과(11), 포도(12) 및 감귤류(13) 등을 대상으로 체계적인 성분연구 및 생리활성 연구가 다양하게 행해져 왔다.

배는 우리나라 4대 과실 중의 하나로서 생과, 젤리 및 푸레 등의 다양한 가공품으로도 폭넓게 이용(14)되고 있음에도 불구하고 체계적인 성분학적 연구는 미비했다(15). 특히, 종래의 배 함유성

분에 관한 대부분의 연구는 서양배를 대상으로 수행된 결과들로서 동양배의 함유성분에 관한 연구는 매우 부족한 실정이었다(16-18). 하지만 본 연구그룹(19-25)을 포함한 아시아 지역의 몇 연구그룹들에 의한 최근의 성과들(26-28)로부터 동양배에 함유된 다양한 생리활성 화합물들의 존재가 밝혀짐으로써 서양배 연구에 뒤쳐져있던 동양배의 성분학적 연구성과들이 상당부분 제시되었다.

본 연구그룹에서는 국산배 함유성분을 밝히기 위해 국내 주요 생산 품종 중의 하나인 추황배(*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae)를 대상으로 체계적인 연구를 행하였다. 추황배는 만생종으로 외관이 우수하고, 과즙이 풍부하며, 당도 또한 높을 뿐만 아니라 저장기간이 긴 특징을 지니고 있다. 추황배를 대상으로 다년간의 연구를 행하여 7종의 hydroxycinnamoyl malic acid 및 methyl ester류(19), 8종의 페놀 화합물 또는 그 배당체(20), 14종의 cinnamoyl quinic acid 유도체 및 flavonoid류(21), 6종의 triterpenoid계 유도체들(22), 4종의 phenyl propanoid 유도체들(23), 1종의 sterol 및 3종의 배당체들(24)과 그 외 3종의 저분자 화합물들(25)을 단리·구조해석하여 보고한 바 있다. 그러나 국산배의 함유성분에 관한 체계적인 연구를 수행하는 과정에 있어 아직도 미동정된 화합물의 존재가 시사되어 추가적인 연구를 행한 결과, 배로부터 동정된 바 없는 화합물들이 확인되어 이를 보고하고자 한다.

재료 및 방법

시약

추출 및 용매분획에 사용된 methanol (MeOH)과 ethyl acetate (EtOAc)는 Duksan Pure Chemical Co., Ltd. (Ansan, Korea) 제

*Corresponding author: Jae-Hak Moon, Department of Food Science & Technology and Functional Food Research Center, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
Tel: 82-62-530-2141
Fax: 82-62-530-2149
E-mail: nutrmoon@jnu.ac.kr
Received December 19, 2014; revised January 20, 2015;
accepted January 20, 2015

품을 사용하였으며, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)은 Wako (Osaka, Japan)로부터 구입하였다. 그리고 NMR 분석에 이용된 methanol-*d*₄는 Merck (Darmstadt, Germany)로부터 구입하였으며, 그 외의 실험에 사용된 모든 시약 및 용매는 HPLC 등급을 사용하였다.

추출 및 용매분획물의 조제

본 실험에 이용한 추황배(*P. pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae) 과피의 MeOH추출물은 선행연구(19)로부터 얻어진 것을 이용하였다. 즉 전남 나주시에서 수확한 배를 김월수 교수(전남대학교, 원예학과)에 의해 그 품종이 동정(No. JNU PE 20050831-2)되었으며, 수확 직후의 신선한 상태에서 과피를 약 3 mm 두께로 분리하였다. 이어 신선 추황배 과피 15 kg에 MeOH 24.3 L를 가하고 homogenizer (HG-92G, Taitec, Koshigaya, Japan)로 균질화한 후, 흡입여과(No. 2, Whatman, Maidstone, England)하여 여과액과 잔사를 분리하였다. 잔사에 재차 MeOH 10.5 L를 가하여 균질화 와 여과를 반복하여 얻어진 여과액을 합한 후 감압 농축하였다. 얻어진 MeOH 추출물(3708.67 g)을 대상으로 해리성을 이용한 용매분획을 실시하였다. 즉 MeOH 추출물(3708.67 g)을 pH 3.0의 buffer 용액(0.2 M glycine-0.2 M HCl)으로 현탁액(6 L)을 조제하여 EtOAc (6 L)로 3회 용매분획하여 EtOAc층을 얻었다. 얻어진 EtOAc층은 pH 8.0의 buffer 용액(0.2 M Na₂HPO₄-0.2 M NaH₂PO₄, 6 L)과 함께 용매분획하여 H₂O층과 EtOAc층으로 분리하였다. 여기에서 얻어진 H₂O층은 1.0 N HCl 용액을 이용하여 pH 3.0으로 조정한 후, 6 L의 EtOAc로 3회 반복하여 용매분획함으로써 H₂O층과 EtOAc-산성획분을 얻었다(19).

정제과정 중 항산화 활성 평가

MeOH 추출물의 용매분획 후 얻어진 각 획분을 thin layer chromatography (TLC) plate (aluminium sheets, silica gel 60 F₂₅₄, Merck)에 spotting한 다음, DPPH ethanol 용액(200 μM)을 분무하는 방법(29)을 이용하여 항산화 활성을 검정하였다. 즉 용매분획물 일정량을 TLC plate에 spotting하여 BuOH/acetic acid/H₂O (4:1:1, v/v/v) 용액으로 전개한 후, 건조시킨 TLC plate에 DPPH ethanol 용액을 분무하여 보라색이 탈색되어진 획분이나 물질을 항산화활성 양성으로 판정하였다. TLC plate에 DPPH 용액을 분무하여 항산화 활성 화합물의 존재를 확인하는 본 방법을 TLC-DPPH법이라 칭하였다.

EtOAc-산성 획분으로부터 화합물 1과 2의 단리

배 과피 MeOH 추출물을 용매분획하여 얻어진 EtOAc-산성 획분은 Sephadex LH-20 (70-230 mesh, Pharmacia, Uppsala, Sweden) column chromatography를 행하여 정제하였다. 즉, EtOAc-산성 획분(5.17 g)을 Sephadex LH-20이 충전된 column (3.3×82 cm)에 charge시킨 후, 80% MeOH을 이동상으로 하여 용출·분획(5 mL/fr.)하였다. Sephadex LH-20 column chromatography에서 얻어진 획분 J (60.2 mg)와 K (78 mg)는 Shim-pack prep-ODS (H) KIT column (20×250 mm, Shimadzu, Kyoto, Japan)이 장착된 HPLC system을 이용하여 추가적인 분리를 행하였다. 획분 J와 K의 정제에 있어 사용된 이동상은 H₂O (pH 2.65 by trifluoroacetic acid, A)와 H₂O/MeOH=40:60 (v/v, B)을 사용하였으며, A용액을 출발 용출용매로 하여 40분 후 B가 100%가 되도록 한 다음, 60분까지 B가 100%가 되도록 하였다. 검출은 280 nm (SPD-M20A, Shimadzu)의 파장에서, 유속은 9.9 mL/min (LC-6AD, Shimadzu), 그리고 column 온도는 실온의 조건에서 분취를 행하였다. 이상

Table 1. ¹H-(500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) data of compound 2 in CD₃OD

| Position | Compound 2 | |
|----------|---------------------------------------|---------------------|
| | δ _H (int., mult., J in Hz) | δ _C |
| 2 | 4.82 (1H, br s) | 80.0 |
| 3 | 4.17 (1H, m) | 67.6 |
| 4a | 2.86 (1H, dd, 16.5, 4.8) | 29.4 |
| 4b | 2.73 (1H, dd, 16.5, 3.0) | |
| 5 | - | 157.5 |
| 6 | - | 132.4 ¹⁾ |
| 7 | - | 157.7 |
| 8 | - | 158.1 |
| 9 | - | 146.1 ²⁾ |
| 10 | - | 100.2 |
| 1' | - | 132.4 ¹⁾ |
| 2' | 6.97 (1H, br s) | 115.5 |
| 3' | - | 145.9 |
| 4' | - | 146.1 ²⁾ |
| 5' | 6.75 (1H, d, 8.5) | 116.0 |
| 6' | 6.79 (1H, br d, 8.5) | 119.5 |

¹⁾C-6 and C-1' carbon signals overlapped.

²⁾C-9 and C-4' carbon signals overlapped.

의 배 과피 MeOH추출물의 EtOAc-산성획분으로부터 화합물 1과 2의 단리·정제과정을 Fig. 1에 제시하였다.

NMR 및 MS 분석

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra는 ¹H-INOVA 500 및 600 spectrometer (Varian Walnut Creek, CA, USA) 분석에 의해 얻었다. 분석용매는 CD₃OD를 사용하였으며, 내부 표준물질로 tetramethylsilane (TMS, δ=0)이 함유된 용매를 이용하였다. 또한 electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) 분석은 질량분석기(LCMS-8030, Shimadzu)가 장착된 LC Solution 5.53 SP3 Software (Shimadzu)를 사용하여 수행하였다.

화합물 1: pale yellowish powder; ¹H-NMR (CD₃OD, 600 MHz) δ 7.71 (1H, d, J=1.8 Hz, H-2'), 7.59 (1H, dd, J=8.4, 1.8 Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.41 (1H, br s, H-8), 6.21 (1H, br s, H-6), 5.27 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1''), 3.72 (1H, dd, J=12.0, 2.4 Hz, H-6''b), 3.58 (1H, dd, J=12.0, 5.0 Hz, H-6''a), 3.22-3.51 (4H, m, H-2''-H-5''); ESI-MS (negative) m/z 463.15 [M-H].

화합물 2: brownish powder; ¹H- (CD₃OD, 500 MHz) 및 ¹³C-NMR (CD₃OD, 125 MHz) data, Table 1. ESI-MS (negative) m/z 321.10 [M-H].

결과 및 고찰

EtOAc-산성 획분으로부터 항산화 활성 화합물의 분리

본 연구그룹의 선행연구결과, 배 과피의 EtOAc-산성획분으로부터 22종의 항산화 활성 화합물이 단리·구조해석되어 보고된 바 있다(19,20,23-25). 그러나 배 과피 MeOH 추출물의 EtOAc-산성 획분으로부터 아직도 미동정 화합물을 함유한 획분의 존재가 확인되어 추가적인 단리·정제를 행하였다. 선행연구에 이어 배 과피 MeOH 추출물의 EtOAc-산성 획분을 대상으로 Sephadex LH-20 column chromatography를 행한 후 TLC-DPPH법에 의해

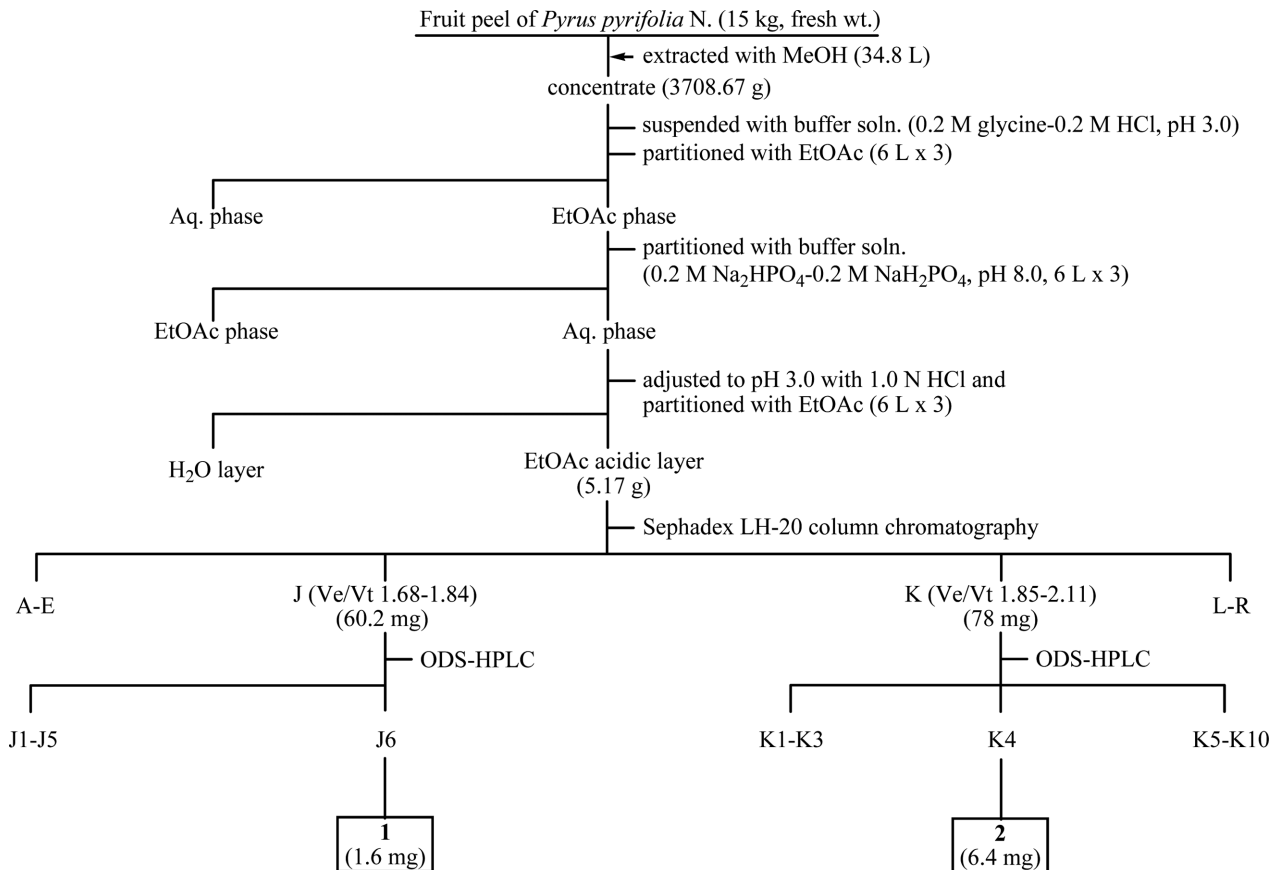


Fig. 1. Isolation procedure of compounds 1 and 2 from MeOH extract of pear (*Pyrus pyrifolia* N.) fruit peel. C.C, Column chromatography; Aq., aqueous; fr., fraction.

grouping된 18개의획분(A-R) 중 항산화활성을 나타낸 획분 J [elution volume/total volume (Ve/Vt) 1.68-1.84, 60.2 mg]와 K (Ve/Vt 1.85-2.11, 78 mg)를 대상으로 동일 조건 하에서 prep-HPLC (ODS)를 행하였다. 그 결과, 획분 J로부터 retention time (t_R) 41.0 분에 용출된 화합물(화합물 1, 1.6 mg)과, 획분 K로부터 t_R 32.3분에 용출된 화합물 (화합물 2, 6.4 mg) 각각을 단리하였다.

단리 화합물의 구조해석

화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CD_3OD , TMS, 600 MHz)으로부터 전형적인 flavonoid 배당체 화합물의 signal들이 검출되었다. 즉 flavonoid A ring에 귀속되는 2종의 proton signal들(δ 6.41 (1H, br s, H-8), 6.21 (1H, br s, H-6])과 B ring에 귀속되는 3치환체 benzene환 유래 3종의 proton signal들(δ 7.71 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 그리고 7.59 (1H, dd, 8.4, 1.8 Hz, H-6])이 관찰되어 화합물 1의 aglycone은 quercetin인 것으로 시사되었다. 또한 당의 anomeric proton signal (δ 5.27 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'))과 그 외 6H분의 proton signal들(δ 4.18-3.39, 6H, H-2''-6'')의 존재, 그리고 그들의 분열 패턴 및 coupling constant 값($J=7.0$ -9.0 Hz)으로부터 β -glucopyranose의 존재가 확인되었다. 이로부터 이 화합물은 quercetin에 β -glucopyranose가 결합된 배당체 화합물임이 강하게 시사되었다. 또한 화합물 1의 ESI-MS (negative) spectrum으로부터 pseudomolecular ion peak m/z 463.15 [M-H]⁻이 검출되어 이 화합물의 분자량은 464로 확인되었으며, 이는 NMR에 의해 해석된 화합물의 분자량과 일치하였다. 또한 화합물 1의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 함초(*Salicornia herbacea* L., 통

통마디)(30)로부터 동정된 quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside의 그것과 일치함이 확인되었다. 그래서 화합물 1은 틀림없는 quercetin 3-*O*- β -D-glucopyranoside (Fig. 2)로 동정되었다.

화합물 2의 ESI-MS (negative) spectrum으로부터 pseudomolecular ion peak m/z 321.10 [M-H]⁻이 검출되어 이 화합물의 분자량은 322임을 알 수 있었다. 화합물 2의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum (CD_3OD , TMS, 500 MHz, Table 1)으로부터 3종의 sp^2 carbon proton signal들(δ 6.97 (1H, br s, H-2'), 6.75 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 그리고 6.79 (1H, br d, $J=8.5$ Hz, H-6'))이 관찰되어 flavonoid의 B-ring에 해당하는 3치환체 벤젠환의 존재가 시사되었다. 특히 flavonoid C-ring에 귀속되는 2H분의 methylene proton signal들(δ 2.86 (1H, dd, $J=16.5$, 4.8 Hz, H-4a), 2.73 (1H, dd, $J=16.5$, 3.0 Hz, H-4b))들과 2종의 oxygenated proton signal들(δ 4.82 (1H, br s, H-2), 4.17 (1H, m, H-3))이 관찰됨에 따라 화합물 2는 flavanol 골격의 화합물일 가능성이 시사되었다. 그러나 본 화합물 2의 $^1\text{H-NMR}$ spectrum을 대표적인 flavanol계 화합물 중의 하나인 (-)-epicatechin의 그것들(21)과 비교한 결과, 화합물 2의 A-ring 6위와 8위에 귀속되는 2종의 sp^2 proton signal들이 관찰되지 않았다. 이상의 MS 및 $^1\text{H-NMR}$ spectrum으로부터 화합물 2는 A-ring에 직접적으로 결합된 proton을 가지고 있지 않는 화합물, 즉 A-ring에 인접된 수산기 4개가 결합된 화합물일 가능성이 매우 강하게 시사되었다. 이는 화합물 2의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum (CD_3OD , TMS, 125 MHz, Table 1)으로부터 확인된 12종의 sp^2 carbon signal들(δ 158.1-100.2)과 3종의 sp^3 carbon signal들(δ 80.0-29.4)을 포함한 총 15종의 carbon signal들로부터 MS 및 ^1H -

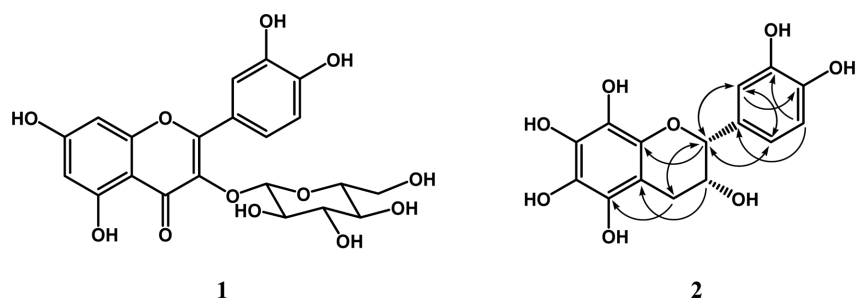


Fig. 2. Structure of the isolated compounds and important correlations (arrows) observed in the HMBC spectrum of compound 2.

NMR 분석에 의해 얻어진 결과들이 재차 확인되었다.

이어, 화합물 2의 보다 정확한 구조를 결정하기 위하여 ¹H-¹H COSY, HSQC, 그리고 HMBC의 2D-NMR 분석을 실시하였다. 즉, HSQC로부터 direct proton-carbon 간의 상관관계를, ¹H-¹H COSY로부터 long-range proton-proton 간의 상관관계를 확인하였다. 특히 HMBC spectrum으로부터 long-range proton-carbon 간의 상관관계들[(H-2→C-9), (H-3→C-10), (H-4→C-5), Fig. 2]이 관찰되어 화합물 2는 3,5,6,7,8,3',4'-heptahydroxyflavan (dulcisflavan)인 것으로 시사되었다. 게다가 화합물 2의 ¹H-NMR spectrum을 *Garcinia dulcis*로부터 단리된 (-)-dulcisflavan의 spectrum (31)과 비교한 결과, 그 spectra가 상호 정확히 일치하였다. 따라서 화합물 2는 (-)-dulcisflavan으로 동정되었다.

본 연구로부터 단리된 화합물 1과 2는 모두 flavonoid류 화합물로서 flavonoid의 B-ring에 ortho-dihydroxyl group (catechol)을 공통적으로 지니고 있다. Flavonoid류의 강력한 항산화활성은 그 B-ring의 catechol 구조에 기인하는 경우가 많다는 연구들이 다양하게 보고된 바 있다(22,23,32,33).

화합물 1은 식물에 널리 분포되어있는 배당체화합물로서 상추(1,4), 양파(1,4), 그리고 브로콜리(34) 등에 다량 함유되어 있다. 그러나 동양배로부터 그 존재가 확인된 것은 본 연구가 처음이다. 화합물 1의 aglycone인 quercetin은 항산화(35), 항염증(36), 항암(37), 항동맥경화(37,38) 등을 발현함이 *in vitro* 및 *in vivo*상에서 체계적으로 보고되어 천연 항산화제로서 널리 이용되고 있는 화합물이다. 또한 quercetin은 천연에 대부분이 수산기에 단당 혹은 이당이 결합된 배당체 형태로 존재한다(1,2). 그리고 quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside를 포함한 quercetin의 단당 배당체들은 섭취 후 대부분이 소장에서 흡수되며, intact form (배당체)으로 흡수되지 않고 aglycone으로 가수분해된 후, 소장상피세포에서 흡수되어 glucuronic acid 또는 sulfuric acid로 포합체화되고, 그들 중 일부는 간장에서 methylation되어 혈액 내에 도달됨이 보고된 바 있다(38,39). 또한 혈액 내에 존재하는 quercetin 대사체들은 유리형으로 존재하지 않음에도 불구하고 혈액 내에서 항산화능을 발현함이 보고(38,40)되었다. 따라서 배에 함유된 화합물 1은 그 양이 상대적으로 다량 함유되어 있지 않음지라도 배를 섭취함으로써 다른 유용성분들과 함께 기능성 향상에 상승효과를 발휘하는 인자로 작용할 것으로 판단된다.

화합물 2는 본 연구에 의해 배로부터 처음 동정된 화합물로 A-ring의 인접 탄소에 4개의 수산기가 연속되어 결합된 flavanol 구조를 이루고 있다. 특히 화합물 2는 등나무열매 껍질에 다량 함유되어 있음이 보고된 바 있다(41). 화합물 2에 대한 생리활성에 관한 연구는 다양하게 행해지지는 않았으나, *in vitro* 상에서 매우 우수한 항산화 활성을 발현함이 보고된 바 있다(31). 즉, 화합물 2를 대상으로 DPPH radical-scavenging 활성을 평가한 결과

로부터 화합물 2의 항산화활성(scavenging activity: 87%)은 대조구인 동일 농도(10 μM)의 (-)-epicatechin (scavenging activity: 82%)보다 더 높은 항산화 활성을 나타냈으며, 또 다른 대조구인 ascorbic acid (scavenging activity: 77%) 및 BHT (scavenging activity: 43%)보다 더 높은 활성을 나타냄이 보고(31)된 바 있다. 이는 화합물 2의 A-ring에 존재하는 tetra-hydroxyl group이 일정 부분 free radical scavenging에 유용하게 관여함을 보여주는 의미 있는 결과라 판단된다. 반면, 간 세포내에서 TNF-α 유도에 따른 화합물 2의 NF-κB의 활성억제능을 확인한 연구결과(41)에 있어서는 대조구인 (-)-epicatechin (IC₅₀: 11.9±0.6 μM)에 비하여 화합물 2는 현저히 낮은 활성(IC₅₀: >100 μM)을 나타냄이 보고된 바 있다. 화합물 2는 A-ring에 연속된 인접수산기 4개를 갖는 부분 구조를 형성하고 있다. 그래서 그 구조적 특징으로부터 산화에 매우 민감한 화합물일 가능성이 높을 것으로 판단되며, 이러한 특성이 세포수준의 실험에서 반영되었을 가능성이 시사된다. 따라서 화합물 2의 생리활성에 대한 보다 정확한 평가를 위해서는 체내에서의 흡수·대사기전에 관한 연구를 행하여 화합물 2의 생체 내에서의 거동 및 생체 이용률을 밝힐 필요가 있을 것이며, 이와 같은 흡수·대사기전에 관한 연구가 수반되었을 때 생체 내에 있어서의 유용성이 더욱 명확해질 것으로 판단된다.

본 연구를 통하여 국산 추황배로부터 2종의 flavonoid계 화합물이 동정되었다. 단리된 화합물 중 화합물 1은 동양배로부터, 그리고 화합물 2는 배로부터 그 존재가 처음으로 확인되었다. 일반적으로 flavonoid계 화합물들은 강력한 항산화능을 발현함이 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 단리된 화합물 1과 2를 대상으로 추가적인 생리활성 평가를 행하지는 않았으나 그들의 구조적 특징 및 선행연구들의 결과를 참고하였을 때, 항산화 활성 측면에 있어서 매우 높은 효능을 나타낼 것으로 판단된다.

종래 국산배에 관한 성분학적 연구들이 일부 수행되기는 하였으나 분자수준에서의 정확한 data를 제시하지 못하였다. 하지만 본 연구그룹의 다년간에 걸친 배 함유성분에 관한 연구들을 통해 본 연구를 포함하여 약 50여 종의 화합물을 단리·구조결정하여 보고하였다. 따라서 본 연구성과를 포함하여 지금까지 보고된 배 함유성분에 관한 자료들은 향후 배 연구를 수행함에 있어 폭넓게 이용될 것으로 기대된다. 즉, 배의 재배·육종학적 측면은 물론, 배의 식품기능학적 측면에서의 우수성을 비교·평가하거나 배 가공품의 품질특성 평가에 유용자료로서의 활용성 또한 기대된다.

요 약

본 연구에서는 국산배의 기능학적 우수성 증명을 위해 국산배로부터 생리활성 화합물을 밝히고자 하였다. 이에 배 과피 MeOH 추출물을 용매분획하여 얻은 EtOAc-상성획분을 대상으로 Sephadex

LH-20 column chromatography와 ODS-HPLC를 이용하여 순차적으로 정제를 행하여 2종의 화합물을 분리하였다. 분리된 화합물 1과 2는 MS 및 NMR 분석을 통하여 각각 quercetin 3-O-β-D-glucopyranoside(화합물 1)와 3,5,6,7,8,3',4'-heptahydroxyflavan [(-)-dulcisflavan, 화합물 2]으로 동정되었다. 분리된 화합물 1은 동양 배로부터, 그리고 화합물 2는 배로부터 처음 동정된 화합물이다. 본 연구결과가 국산배의 기능학적 우수성 증명을 위한 기초자료로 활용되길 기대한다.

감사의 글

이 논문은 농림수산식품부의 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다. NMR 분석은 한국기초과학지원 연구원(KBSI) 광주센터에서 행하였다.

References

- Iwashina T. The structure and distribution of the flavonoids in plants. *J. Plant Res.* 113: 287-299 (2000)
- Harborne JB, Williams CA. Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry* 55: 481-504 (2000)
- Mattila P, Hellström J. Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products. *J. Food Compos. Anal.* 20: 152-160 (2007)
- Crozier A, Lean MEJ, McDonald MS, Black C. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce and celery. *J. Agr. Food Chem.* 45: 590-595 (1997)
- Kubola J, Siriamornpun S, Meeso N. Phytochemicals, vitamin C and sugar content of Thai wild fruits. *Food Chem.* 126: 972-981 (2011)
- Martin A, Prior R, Shukitt-Hale B, Cao G, Joseph JA. Effect of fruits, vegetables, or vitamin E-rich diet on vitamins E and C distribution in peripheral and brain tissues: implications for brain function. *J. Gerontol. A-Biol.* 55: B144-B151 (2000)
- Kamada C, da Silva EL, Ohnishi-Kameyama M, Moon JH, Terao J. Attenuation of lipid peroxidation and hyperlipidemia by quercetin glucoside in the aorta of high cholesterol-fed rabbit. *Free Radical Res.* 39: 185-194 (2005)
- Wang X, Zhao X, Gu L, Lv C, He B, Liu Z, Hou P, Bi K, Chen X. Simultaneous determination of five free and total flavonoids in rat plasma by ultra HPLC-MS/MS and its application to a comparative pharmacokinetic study in normal and hyperlipidemic rats. *J. Chromatogr. B* 953-954: 1-10 (2014)
- Yokozawa T, Kim HY, Cho EJ, Choi JS, Chung HY. Antioxidant effects of isorhamnetin 3,7-di-O-β-D-glucopyranoside isolated from mustard leaf (*Brassica juncea*) in rats with streptozotocin-induced diabetes. *J. Agr. Food Chem.* 50: 5490-5495 (2002)
- Siriwardhana N, Kalupahana NS, Cekanova M, LeMieux M, Greer B, Moustaid-Moussa N. Modulation of adipose tissue inflammation by bioactive food compounds. *J. Nutr. Biochem.* 24: 613-623 (2013)
- Lu Y, Foo LY. Constitution of some chemical components of apple seed. *Food Chem.* 61: 29-33 (1998)
- Pacifico S, D'Abrosca B, Scognamiglio M, Gallicchio M, Potenza N, Piccolella S, Russo A, Monaco P, Fiorentino A. Metabolic profiling of strawberry grape (*Vitis × labruscana* cv. 'Isabella') components by nuclear magnetic resonance (NMR) and evaluation of their antioxidant and antiproliferative properties. *J. Agr. Food Chem.* 59: 7679-7687 (2011)
- Bocco A, Cuvelier ME, Richard H, Berset C. Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *J. Agr. Food Chem.* 46: 2123-2129 (1998)
- Choi HJ, Park JH, Han HS, Son JH, Son GM, Bae JH, Choi C. Effect of polyphenol compound from Korean pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) on lipid metabolism. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 33: 299-304 (2004)
- Cui T, Nakamura K, Ma L, Li JZ, Kayahara H. Analyses of arbutin and chlorogenic acid, the major phenolic constituents in Oriental pear. *J. Agr. Food Chem.* 53: 3882-3887 (2005)
- Lin LZ, Harnly JM. Phenolic compounds and chromatographic profiles of pear skins (*Pyrus* spp.). *J. Agr. Food Chem.* 56: 9094-9101 (2008)
- Amiot MJ, Tacchini M, Aubert SY, Oleszek W. Influence of cultivar, maturity stage, and storage conditions on phenolic composition and enzymic browning of pear fruits. *J. Agr. Food Chem.* 43: 1132-1137 (1995)
- Oleszek W, Amiot MJ, Aubert SY. Identification of some phenolics in pear fruit. *J. Agr. Food Chem.* 42: 1261-1265 (1994)
- Lee KH, Cho JY, Lee HJ, Ma YK, Kwon J, Park SH, Lee SH, Cho JA, Kim WS, Park KH, Moon JH. Hydroxycinnamoylmalic acids and their methyl esters from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit peel. *J. Agr. Food Chem.* 59: 10124-10128 (2011)
- Lee KH, Cho JY, Lee HJ, Park KY, Ma YK, Lee SH, Cho JA, Kim WS, Park KH, Moon JH. Isolation and identification of phenolic compounds from an asian pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit peel. *Food Sci. Biotechnol.* 20: 1539-1545 (2011)
- Lee YG, Cho JY, Kim CM, Lee SH, Kim WS, Jeon TI, Park KH, Moon JH. Coumaroyl quinic acid derivatives and flavonoids from immature pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit. *Food Sci. Biotechnol.* 22: 803-810 (2013)
- Cho JY, Kim CM, Lee HJ, Lee SH, Cho JA, Kim WS, Park KH, Moon JH. Caffeoyle triterpenes from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai) fruit peels and their antioxidative activities against oxidation of rat blood plasma. *J. Agr. Food Chem.* 61: 4563-4569 (2013)
- Cho JY, Lee YG, Lee SH, Kim WS, Park KH, Moon JH. An ether and three ester derivatives of phenylpropanoid from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae) fruit and their radical-scavenging activity. *Food Sci. Biotechnol.* 23: 253-259 (2014)
- Lee YG, Cho JY, Lee HJ, Lee YH, Lee SH, Han TH, Kim WS, Park KH, Moon JH. Isolation and identification of a sterol and three glucosides from the peel of pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae). *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 557-564 (2013)
- Lee YG, Cho JY, Kim CM, Jeong HY, Lee DI, Kim SR, Lee SH, Kim WS, Park KH, Moon JH. Isolation and identification of 3 low-molecular compounds from pear (*Pyrus pyrifolia* Nakai cv. Chuhwangbae) fruit peel. *Korean J. Food Sci. Technol.* 45: 174-179 (2013)
- Huang LJ, Gao WY, Li X, Zhao WS, Huang LQ, Liu CX. Evaluation of the *in vivo* anti-inflammatory effects of extracts from *Pyrus bretschneideri* Rehd. *J. Agr. Food Chem.* 58: 8983-8987 (2010)
- Li X, Zhang J, Gao W, Wang H. Study on chemical composition, anti-inflammatory and anti-microbial activities of extracts from Chinese pear fruit (*Pyrus bretschneideri* Rehd.). *Food Chem. Toxicol.* 50: 3673-3679 (2012)
- Li X, Wang T, Zhou B, Gao W, Cao J, Huang L. Chemical composition and antioxidant and anti-inflammatory potential of peels and flesh from 10 different pear varieties (*Pyrus* spp.). *Food Chem.* 152: 531-538 (2014)
- Takao T, Kitatani F, Watanabe N, Yagi A, Sakata K. A simple screening method for antioxidants and isolation of several antioxidants produced by marine bacteria from fish and shellfish. *Biosci. Biotech. Biochem.* 58: 1780-1783 (1994)
- Kim JY, Cho JY, Ma YK, Park KY, Lee SH, Ham KS, Lee HJ, Park KH, Moon JH. Dicafeoylquinic acid derivatives and flavonoid glucosides from glasswort (*Salicornia herbacea* L.) and their antioxidative activity. *Food Chem.* 125: 55-62 (2011)
- Deachathai S, Mahabusarakam W, Phongpaichit S, Taylor WC. Phenolic compounds from the fruit of *Garcinia dulcis*. *Phytochemistry* 66: 2368-2375 (2005)
- Miyake Y, Fukumoto S, Okada M, Sakaida K, Nakamura Y, Osawa T. Antioxidative catechol lignans converted from sesamin and sesaminol triglucoside by culturing with *Aspergillus*. *J. Agr. Food Chem.* 53: 22-27 (2005)
- Glässer G, Graefe EU, Struck F, Veit M, Gebhardt R. Comparison of antioxidative capacities and inhibitory effects on cholesterol biosynthesis of quercetin and potential metabolites. *Phytomedicine* 9: 33-40 (2002)

34. Vallejo F, Tomás-Barberán FA, Ferreres F. Characterisation of flavonols in broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) by liquid chromatography-UV diode-array detection-electrospray ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1054: 181-193 (2004)
35. Miura S, Watanabe J, Sano M, Tomita T, Osawa T, Hara Y, Tomita I. Effects of various natural antioxidants on the Cu²⁺-mediated oxidative modification of low-density lipoprotein. *Biol. Pharm. Bull.* 18: 1-4 (1995)
36. Yamamoto N, Moon JH, Tsushida T, Nagao A, Terao J. Inhibitory effect of quercetin metabolites and their related derivatives on copper ion-induced lipid peroxidation in human low-density lipoprotein. *Arch. Biochem. Biophys.* 372: 347-354 (1999)
37. Zheng SY, Li Y, Jiang D, Zhao J, Ge JF. Anticancer effect and apoptosis induction by quercetin in the human lung cancer cell line A-549. *Mol. Med. Rep.* 5: 822-826 (2012)
38. Moon JH, Tsushida T, Nakahara K, Terao J. Identification of quercetin 3-*O*- β -D-glucuronide as an antioxidative metabolite in rat plasma after oral administration of quercetin. *Free Radical Bio. Med.* 30: 1274-1285 (2001)
39. Moon JH, Nakata R, Oshima S, Inakuma T, Terao J. Accumulation of quercetin conjugates in blood plasma after the short-term ingestion of onion by women. *Am. J. Physiol.* 279: R461-R467 (2000)
40. Yokoyama A, Sakakibara H, Crozier A, Kawai Y, Matsui A, Terao J, Kumazawa S, Shimoi K. Quercetin metabolites and protection against peroxynitrite-induced oxidative hepatic injury in rats. *Free Radical Res.* 43: 913-921 (2009)
41. Tai BH, Trung TN, Nhiem NX, Ha DT, Men CV, Duong VB, Luong HV, Song SB, Bae K, Kim YH. A new flavan-3-ol and the anti-inflammatory effect of flavonoids from the fruit peels of *Wisteria floribunda*. *J. Asian Nat. Prod. Res.* 13: 1061-1068 (2011)