

## 국내 재배 상추로부터 UPLC-DAD-QToF/MS를 이용한 페놀화합물 성분 비교 연구

김현웅 · 이선희\* · Gelila Asamenew\* · 이민기\* · 이수지\* · 박진주\*\* · 최용민\*\* · †이상훈\*\*  
국립농업과학원 농식품자원부 박사후연구원, \*국립농업과학원 농식품자원부 연구원,  
\*\*국립농업과학원 농식품자원부 농업연구사

### Study on Phenolic Compounds in Lettuce Samples Cultivated from Korea Using UPLC-DAD-QToF/MS

Heon-Woong Kim, Seon-Hye Lee\*, Gelila Asamenew\*, Min-Ki Lee\*, Suji Lee\*,  
Jin Ju Park\*\*, Youngmin Choi\*\* and †Sang Hoon Lee\*\*

Post-doc Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NAS, RDA, Wanju 55365, Korea

\*Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NAS, RDA, Wanju 55365, Korea

\*\*Associate Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, NAS, RDA, Wanju 55365, Korea

#### Abstract

The chemical informs about 70 individual phenolic compounds were constructed from various lettuce samples based on literature sources and analytical data. A total of 30 phenolic compounds including quercetin 3-O-glucuronide, quercetin 3-O-(6"-O- malonyl) glucoside, cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside, chlorogenic acid and chicoric acid as major components were identified in 6 lettuce samples from Korea using UPLC-DAD-QToF/MS on the basis of constructed library. Among these, quercetin 3,7-di-O-glucoside( $m/z$  627 [M+H]<sup>+</sup>), quercetin 3-O-(2"-O-malonyl)glucoside(morkotin C,  $m/z$  551 [M+H]<sup>+</sup>), quercetin 3-O-(6"- O-malonyl)glucoside methyl ester( $m/z$  565 [M+H]<sup>+</sup>), 5-O-cis-p-coumaroylquinic acid( $m/z$  339 [M+H]<sup>+</sup>) and 5-O-caffeoylquinic acid methyl ester( $m/z$  369 [M+H]<sup>+</sup>) were newly confirmed from the lettuce samples. In total content of phenolic compounds, 4 red lettuce samples(2,947.7~7,535.6 mg/100 g, dry weight) showed higher than green lettuce(2,687.3 mg) and head lettuce(320.1 mg).

Key words: lettuce, phenolic compound, anthocyanin, UPLC-DAD-QToF/MS

#### 서 론

페놀화합물(phenolic compound)은 대부분의 식품에 다양한 형태로 존재하며, 이들의 잠재적인 항산화 능력에 의해 인체 질병의 위험을 낮출 수 있기 때문에 건강 예방효과로서 상당한 관심을 받아왔을 뿐만 아니라, 식품 섭취에 있어서 매우 필수적인 성분으로 인식되고 있다(Ryu BH 1999; Shahidi & Ambigaipalan 2015). 채소는 페놀화합물의 주요 소재로 보고되어 있으며, 특히 상추(*Lactuca sativa* L.)는 가장 많이 소비되는 대표적인 건강 짬 채소로서 실제 다량의 페놀 화합물을 함유하고 있어(Kim 등 2016; Kim 등 2018) 영양·

건강적인 측면에서 매우 중요한 소재이다.

상추는 크게 반결구상추(crisphead lettuce, *L. sativa* L. var. *capitata*), 버터헤드상추(betterhead lettuce, *L. sativa* L. var. *lores*), 잎상추(leaf lettuce, *L. sativa* L. var. *crispa*) 및 로메인상추(romaine lettuce, *L. sativa* L. var. *longifolia*)로 분류되는 데, 한국에서 소비되는 상추는 대부분 청치마, 적치마, 적꽃상추 등 잎상추에 속한다(Kim 등 2016). 상추 추출물은 풍부한 페놀화합물에 근거하여 *in vitro* 및 *in vivo* 연구에서 우수한 콜레스테롤 감소(Lee 등 2009), 항당뇨(Cheng 등 2014), 항염(Mulabagal 등 2010; Pepe 등 2015; Adesso 등 2016; Hwang-Bo 등 2016) 등의 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.

† Corresponding author: Sang Hoon Lee, Associate Researcher, Dept. of Agro-Food Resources, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea. Tel: +82-63-238-3562, Fax: +82-63-238-3841, E-mail: spprgan@korea.kr

상추는 종류, 품종, 수확시기, 기후 및 재배방법(온도, 시비, CO<sub>2</sub> 농도), 저장방법, 가공 등 조건에 따라 페놀화합물 조성 및 함량 변화가 다르게 나타난다(DuPont 등 2000; Becker 등 2014; Marin 등 2015; Becker & Klaring 2016; Dannehl 등 2016; Luna 등 2016; Assefa 등 2019). 상추에는 하이드록시신남산(hydroxycinnamic acid) 유도체 및 플라보놀(flavonol)이 주요 성분군으로 함유되어 있다. 하이드록시신남산 유도체에는 5-*O*-caffeoylquinic acid(chlorogenic acid), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid A) 및 (2*R*,3*R*)-2,3-di-*O*-caffeoyltartaric acid(chicoric acid)가 주요 화합물로 확인되었으며(Romani 등 2002; Ribas-Agusti 등 2011; Materska 등 2019), 플라보놀의 경우 quercetin 3-*O*-(6"-*O*-malonyl)glucoside 및 quercetin 3-*O*-glucuronide가 주요 화합물로 나타났다(Ferrerres 등 1997; Romani 등 2002; Caldwell CR 2003).

스페인 산지 Iceberg 양상추, 로메인상추, Oak 적색 잎상추 및 Lollo rosso 적색 잎상추는 15종의 페놀화합물 총량에 있어 각각 18.2, 63.5, 322.1 및 571.2 mg/100 g(생체중)의 함량을 보였으며(Llorach 등 2008), 이탈리아 시칠리아 산지 로메인상추, 양상추 및 버터헤드상추의 경우 6종의 페놀화합물에 대해서만 각각 19.5, 2.2 및 147.0 mg/100 g(생체중)으로 양상추가 가장 낮은 함량을 나타냈다(Pernice 등 2007). 또한 건조중량 100 g 기준으로 적색 잎상추(1,276 mg)가 청색 잎상추(397 mg)보다 약 3배 이상 높은 함량을 나타내는 것으로 확인되었다(Li 등 2010). 적색 상추에만 함유되어 있는 안토시아닌의 중 cyanidin 3-*O*-(6"-*O*-malonyl)glucoside는 주요 성분으로 플라보놀 중 주요 성분인 quercetin 3-*O*-(6"-*O*-malonyl)glucoside로부터 유래된 성분이다(Mulabagal 등 2010; Marin 등 2015).

지금까지 질량분석에 의한 페놀산 및 플라보노이드 유도체의 구조 동정에 있어 대부분 음이온 패턴 해석을 통해 확인해 왔는데, 양이온 패턴에 대해서는 연구된 바가 거의 없다. 그러나 최근 상추 페놀화합물 연구에서 ‘양이온 모드에서 생성된 분자의 질량패턴(mass fragmentation) 해석’을 통해 보다 정밀한 구조 동정이 이루어진 사례가 있다(Viacava 등 2017; Viacava 등 2018). 이처럼 상추 페놀화합물에 대한 정보 파악을 위해 외국산 품종에 대한 연구는 충분히 이루어지고 있으나, 국내에서 재배·유통되는 상추 연구는 아직까지 부족한 실정이다. 국내 상추의 생산·소비를 증대하고, 수출경쟁력을 강화하고자 잠재적 우수성을 가진 상추 품종을 개발하는 것이 매우 중요하며, 이를 위해서는 정밀한 분석을 거쳐 상세하게 정보 구축을 하는 연구가 반드시 필요하다.

따라서 본 연구는 기존 상추 종류별 국내외 연구로부터 페놀화합물 정보 라이브러리를 직접 구축하였고, 이를 기반으로 UPLC-DAD-QToF/MS 분석의 구조동정을 거쳐, 국내 재배 상추 6종에 대한 개별 페놀화합물 성분 조성 및 함량을 평가

하여 비교하였으며, 고기능성 상추 품종 육성을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 재료 및 시약

본 연구에 사용된 상추 6종은 청상추, 적상추, 적꽃상추, 적포기상추, 적로메인상추 및 양상추로서 국내에서 재배된 것을 동결건조한 후 분말화하여 분석시료로 사용하였다. 확보할 수 있는 표준품에 한해 개별 페놀화합물 유도체를 확인하고, 내부표준정량법을 위해 사용된 caffeic acid, 3-*O*-caffeoylquinic acid(neochlorogenic acid), 5-*O*-caffeoylquinic acid(chlorogenic acid), 5-*O*-caffeoylquinic acid methyl ester(chlorogenic acid methyl ester), quercetin 3-*O*-glucoside(isoquercitrin), quercetin 3-*O*-glucuronide, luteolin 7-*O*-glucoside(cynaroside), cyanidin 3-*O*-glucoside (kuromanin) 및 cyanidin 3,5-di-*O*-glucoside(cyanin, 안토시아닌 내부표준품)는 Extrasynthese(Genay Cedex, France)로부터 구입하였으며, 1,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(cynarin), 3,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid A), 3,4-di-*O*-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid B), 4,5-di-*O*-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid C), (2*R*,3*R*)-2,3-di-*O*-caffeoyltartaric acid(chicoric acid), 2,4,5-trimethoxycinnamic acid(페놀산 내부표준품) 및 galangin(플라보노이드 내부표준품)은 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하였다. 추출 및 이동상 용매로 사용된 acetonitrile, methanol, water는 Fisher Scientific(Fair Lawn, NJ, USA)에서, formic acid는 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)로부터 구입하였다.

### 2. 페놀산, 플라보노이드 및 안토시아닌 추출

페놀산, 플라보노이드 및 안토시아닌 추출은 Kim 등 (2012)의 방법을 참고하였으며, 각각의 성분군에 대한 추출 효율성에 맞추어 추출 용매, Solid phase extraction(SPE) 칼럼 및 내부표준물질은 제외한 나머지 추출 과정은 동일하게 진행되었다. 상추 건조분말 시료 0.5 g을 페놀산용(methanol: water:formic acid=80:15:5, v/v/v), 플라보노이드용(methanol:water: formic acid=50:45:5, v/v/v) 및 안토시아닌용(water:formic acid=95:5, v/v) 혼합용매 10 mL와 함께 50 mL 용량 conical tube에 넣고 상온에서 30분 동안 진탕 추출하였다. 각각의 용도별 추출액을 원심분리(3,600 rpm, 10°C, 15 min)한 후 0.2 µm syringe filter(Whatman International, Maidstone, Kent, UK)로 여과하였다. 불순물을 제거하고 페놀화합물을 효율적으로 분리하기 위해 SPE 칼럼을 사용하였는데, 페놀산 및 플라보노이드를 위한 HyperSep C18(Thermo Scientific, Bellefonte, PA, USA) 및 안토시아닌을 위한 HyperSep Retain-PEP가 선택되

었다. 해당 SPE 칼럼에 methanol 5 mL, water 5 mL 순으로 흘려주어 활성화 시킨 뒤 상기 여과액 1 mL와 내부표준물질 용액(2,4,5-trimethoxycinnamic acid 250 ppm, galangin 100 ppm, cyanin 100 ppm) 0.5 mL를 loading한 후 water 5 mL를 흘려 세척하였다. 그 다음 methanol 10 mL를 흘려 흡착된 페놀화합물 성분을 최대한 용출한 후, 용출액을 질소가스로 완전히 농축하였다. 농축액을 0.5 mL의 각각의 해당 추출 용매로 재용해하여 0.2 µm syringe filter로 여과한 후 UPLC-DAD-QToF/MS로 분석하였다.

### 3. 상추로부터 페놀화합물 구조동정용 라이브러리 제작

개별 페놀화합물에 대한 효율적인 구조동정을 위해 상추 관련 광범위한 연구문헌을 포괄적으로 해석하고, 이로부터 알려진 70종의 페놀화합물 LC-MS 라이브러리(화합물명, 분자량, 구조, 양·음이온 질량패턴, 이용부위, 인용문헌 등 포함)를 직접 제작하여 사용하였다(Table 1).

### 4. UPLC-DAD-QToF/MS 분석

상추로부터 개별 페놀화합물을 동정 및 정량하기 위해 CORTECS UPLC T3(2.1 × 150 mm I.D., 1.6 µm; Waters, Wexford, Ireland) 칼럼 및 CORTECS UPLC T3 VanGuard™ (2.1×50 mm I.D., 1.6 µm; Waters) 보호 칼럼과 더불어 액체크로마토그래피(ACQUITY UPLC™ system, Waters Co.)와 연결된 Q-ToF 질량분석기(Xevo G2-S QToF, Waters MS Technologies, Manchester, UK)를 이용하여 분석하였다. 검출 파장은 210~600 nm(대표파장: 페놀산 320 nm; 플라보노이드 350 nm; 안토시아닌 515 nm)에서 수행되었으며, 컬럼 오븐온도는 30°C, 유속은 0.35 mL/min 이었다. 이동상으로는 페놀산 및 플라보노이드 분석을 위해 용매 A(water:formic acid=99.5:0.5, v/v)와 용매 B(acetonitrile:formic acid=99.5:0.5, v/v)를 사용하였으며, 안토시아닌 분석을 위해서는 A(water:formic acid=95:5, v/v)와 용매 B(water:acetonitrile:formic acid=47.5:47.5:5, v/v/v)를 사용하였다. 용매 구배조건에 있어 페놀산은 B를 2%로 시작하여 4분 동안 유지시켰고, 8분까지 4%, 20분까지 7%, 32분까지 11%, 55분까지 15%, 75분까지 25%로 증가시켰고 2분 동안 유지하였다. 이어서 85분까지 50%로 급격하게 증가시키고 2분 동안 유지한 후 90분까지 90%로 증가시켜서 2분 동안 유지하다가 95분까지 다시 2%로 감소시키고, 5분 동안 안정화하였다(총 100분). 플라보노이드는 B를 5%로 시작하여 3분 동안 유지시켰고, 10분까지 20%, 25분까지 40%, 29분까지 90%로 증가시킨 다음 2분 동안 유지하다가 36분까지 5%로 다시 감소시키고, 40분까지 안정화하였다(총 40분). 안토시아닌의 경우, B를 10%로 시작하여 40분까지 50%로 증가시킨 다음 5분 동안 유지하다가 50분까지 5%로 다시 감소시키

고 60분까지 안정화하였다(총 60분). 특히 페놀화합물 개별 성분의 함량은 내부표준물질(2,4,5-trimethoxycinnamic acid, galangin, cyanin)의 면적과 각 성분의 면적을 1:1로 비교한 상대적 값을 적용시켰으며, 이는 mg/100 g(건조중량)으로 표기하였다. 또한 질량분석기를 이용한 페놀화합물 질량패턴분석은 positive ion mode로 진행하였다. 질량분석조건으로, capillary 전압은 3,500 V, sampling cone 전압은 40 V, extraction cone 전압은 4.0 V로 각각 설정하였다. Ion source 및 desolvation 온도는 120°C 및 500°C로 설정하였고, desolvation 및 cone 가스는 1,050 및 50 L/hr로 설정하였으며, 질량 스캔 범위는  $m/z$  100~1,200 으로 설정하였다. 페놀화합물 개별 성분은 관련 문헌을 참고하여 제작된 상추 라이브러리를 이용, 각 성분의 질량단편이온 패턴 분석결과와 비교하여 구조동정되었다.

### 5. 통계처리

통계분석은 SPSS 통계프로그램(Statistical Package for the Social Science, Ver. 20.0 SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 각 측정군의 평균과 표준편차를 산출하고, 처리간의 유의적인 차이 유무를 One-way ANOVA로 분석한 후 유의수준 5%에서 Duncan's multiple range test로 측정군 간의 차이를 분석하였다( $p=0.05$ ).

## 결과 및 고찰

### 1. 국내 재배 상추 내 페놀화합물 개별성분 분리 및 동정

지금까지 보고된 종류별 상추(잎상추, 로메인상추, 반결구상추, 버터헤드상추, 줄기상추, 가지상추, 유라시아 푸른상추, 남아프리카 야생상추, 야생상추)에 관련된 42편의 페놀화합물 연구 결과로부터 플라보놀 22종, 플라본 8종, 플라바논 3종, 안토시아닌 8종, 하이드록시신남산 유도체 29종으로 구성된 총 70종의 페놀화합물 정보가 상세하게 구축되었다(Table 1). 라이브러리 중 양이온 질량패턴에는 예측값 및 문헌실측값이 제시되어 있으며, 음이온 질량패턴에는 문헌실측값이 제시되어 있어 실제 연구자가 구조동정에 손쉽게 참고할 수 있다. 이렇게 직접 제작된 페놀화합물 라이브러리를 바탕으로 표준품 일치, PDA 검출에 따른 UV spectrum, ToF-MS spectrum 등의 분석자료를 비교하여 확인한 결과, 잎상추, 양상추, 로메인상추 등 국내 재배 상추 6종으로부터 quercetin 3-O-glucoside-7-O-glucuronide 등 플라보놀 10종, luteolin 7-O-glucoside(cynaroside) 등 플라본 3종, cyanidin 3-O-glucoside(kuromanin) 등 안토시아닌 3종 및 3-O-caffeoylquinic acid(neochlorogenic acid) 등 하이드록시신남산 유도체 14종의 총 30종 페놀화합물 성분이 분리 및 동정되었다(Table 2; Fig. 1,

**Table 1. LC-MS library of 70 phenolic compounds from *Lactuca sativa*, *L. dregeana*, *L. quercina*, *L. serriola*, *L. tatarica* and *L. virosa* based on literature sources**

No.	Compound names	MW <sup>1)</sup>	Fragmentation(m/z)		Used parts <sup>4)</sup>
			Positive <sup>2)</sup>	Negative <sup>3)</sup>	
<i>Flavonols</i>					
1	kaempferol	286	325, 309, <b>287</b>	285	leaves <sup>c,f</sup>
2	quercetin	302	341, 325, 303	301	leaves <sup>b,c</sup>
3	kaempferol 3-O-rhamnoside(afzelin)	432	471, 455, 433, 287	431, 285	leaves <sup>f</sup>
4	quercetin 3-O-arabinoside(gvajaverin)	434	473, 457, 435, 303	433, 301	leaves <sup>d</sup>
5	kaempferol 3-O-glucoside(astragalol)	448	487, <b>471, 449, 287</b>	447, 285	leaves <sup>b,c,e,f,j</sup>
6	quercetin 3-O-rhamnoside(quercitrin)	448	487, 471, 449, 303	447, 301	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
7	kaempferol 3-O-glucuronide	462	501, <b>485, 463, 287</b>	461, 285	leaves <sup>b,c,e,f,i</sup>
8	quercetin 3-O-glucoside(isoquercitrin)	464	503, 487, 465, 303	463, 301	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i,j</sup> , seeds <sup>c</sup>
9	quercetin 7-O-glucoside	464	503, 487, 465, 303		leaves <sup>a</sup>
10	quercetin 3-O-galactoside(hyperoside)	464	503, <b>487, 465, 303</b>	463, 301	leaves <sup>b,c,f</sup>
11	kaempferide 3-O-glucuronide	476	515, 499, 477, 301	475, 299	leaves <sup>b</sup>
12	quercetin 3-O-glucuronide	478	517, <b>501, 479, 303</b>	477, 301	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup>
13	isorhamnetin 3-O-glucoside	478	517, 501, 479, 317	477	leaves <sup>c</sup>
14	isorhamnetin 3-O-glucuronide	492	531, 515, 493, 317	491, 315	leaves <sup>b,c</sup>
15	quercetin 3-O-(6"-O-acetyl)glucoside	506	545, 529, 507, 303	505, 301	leaves <sup>a,c</sup>
16	quercetin 3-O-(6"-O-crotonyl)glucoside	532	571, 555, 533, 303	531, 463, 301	leaves <sup>b,e</sup>
17	kaempferol 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside	534	573, <b>557, 535, 287</b>	533, 489, 285	leaves <sup>b,c,e,f,i</sup>
18	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside	550	589, <b>573, 551, 465, 303</b>	549, 505, 463, 301	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup>
19	quercetin 3-O-rutinoside(rutin)	610	649, 633, 611, 465, 303	609, 301	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
20	quercetin 3-O-glucoside-7-O-glucuronide	640	679, 663, 641, 479, 465, 303	639, 463, 301	leaves <sup>d</sup>
21	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucoside	712	751, <b>735, 713, 551, 465, 303</b>	711, 667, 505, 463, 301	leaves <sup>b,c,d,e,f,i</sup>
22	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucuronide	726	765, <b>749, 727, 551, 479, 303</b>	725, 681, 505, 463, 301	leaves <sup>b,c,d,e,f,i</sup>
<i>Flavones</i>					
23	apigenin	270	309, 293, 271		leaves <sup>h,j</sup>
24	luteolin	286	325, 309, <b>287</b>	285	leaves <sup>b,c,d,e,h,j</sup>
25	apigenin 7-O-glucoside(cosmosiin)	432	471, 455, <b>433, 271</b>	431, 269	leaves <sup>c,d,e,f,j</sup>
26	apigenin 7-O-glucuronide	446	485, 469, <b>447, 271</b>	445, 269	leaves <sup>c,d,f</sup>
27	luteolin 7-O-glucoside(cynaroside)	448	487, <b>471, 449, 287</b>	447, 285	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,g,h,i</sup>
28	luteolin 7-O-glucuronide	462	501, <b>485, 463, 287</b>	461, 285	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup>
29	luteolin 7-O-rutinoside(scolymoside)	594	633, <b>617, 595, 449, 287</b>	593, 447, 285	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
30	acacetin 7-O-rutinoside(linarin)	608	647, 631, 609, 463, 301	607, 299	leaves <sup>b,e</sup>
<i>Flavanones</i>					
31	eriodictyol 7-O-glucuronide	464	503, <b>487, 465, 289</b>	463, 287	leaves <sup>c,f</sup>
32	naringenin 7-O-neohesperidoside(naringin)	580	619, 603, 581, 435, 273	579, 271	leaves <sup>b,e,f</sup>
33	hesperetin 7-O-rutinoside(hesperidin)	610	649, 633, 611, 465, 303	609, 301	leaves <sup>b,d,e</sup>
<i>Anthocyanins</i>					
34	cyanidin 3-O-glucoside(kuromanin)	449	<b>449, 287</b>	447, 285	leaves <sup>c</sup>
35	delphinidin 3-O-glucoside(mirtillin)	465	<b>465, 303</b>		leaves <sup>c</sup>
36	cyanidin 3-O-(6"-O-acetyl)glucoside	491	<b>491, 449, 287</b>		leaves <sup>c</sup>
37	malvidin 3-O-glucoside(oenin)	493	<b>493, 331</b>		leaves <sup>c</sup>
38	cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside	535	<b>535, 449, 287</b>		leaves <sup>c,d</sup>
39	cyanidin 3-O-(3"-O-malonyl)glucoside	535	<b>535, 287</b>		leaves <sup>c</sup>
40	cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside methyl ester	549	549, 287		leaves <sup>c</sup>
41	cyanidin 3,5-di-O-glucoside(cyanin)	611	<b>611, 449, 287</b>		leaves <sup>c</sup>

Table 1. Continued

No.	Compound names	MW <sup>1)</sup>	Fragmentation( <i>m/z</i> )		Used parts <sup>4)</sup>
			Positive <sup>2)</sup>	Negative <sup>3)</sup>	
<i>Hydroxycinnamoyl derivatives</i>					
42	p-coumaric acid	164	165, 147, 119	163, 119	leaves <sup>c</sup>
43	caffeic acid	180	181, 163, 145, 135, 117	179, 135	leaves <sup>a,b,c,d,e</sup> , seeds <sup>c</sup>
44	ferulic acid	194	195, 177, 149, 145, 134, 117	193, 134	leaves <sup>c</sup>
45	3-O-p-coumaroylquinic acid	338	377, <b>361</b> , <b>339</b> , 321, 165, <b>147</b> , <b>119</b>	337, 191, 163, 119	leaves <sup>c,f</sup>
46	5-O-p-coumaroylquinic acid	338	377, <b>361</b> , <b>339</b> , 321, 165, <b>147</b> , <b>119</b>	337, 191, 173, 163, 119	leaves <sup>c,e,f,i</sup>
47	1-O-caffeoylquinic acid	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
48	3-O-caffeoylquinic acid(neochlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 179, 173, 135	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
49	3-O-cis-caffeoylquinic acid(cis-neochlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 179, 135	leaves <sup>c,f</sup>
50	4-O-caffeoylquinic acid(cryptochlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 173, 161, 135	leaves <sup>c,e,f</sup>
51	4-O-cis-caffeoylquinic acid(cis-cryptochlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 179, 173	leaves <sup>c,f</sup>
52	5-O-caffeoylquinic acid(chlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 179, 173, 161, 135	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup> , hairy roots <sup>k</sup>
53	5-O-cis-caffeoylquinic acid(cis-chlorogenic acid)	354	393, <b>377</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	353, 191, 179, 173, 161	leaves <sup>c,e,f</sup>
54	1-O-feruloylquinic acid	368	407, 391, <b>369</b> , 351, 195, 177, 149, 145, 134, 117		leaves <sup>c</sup>
55	5-O-feruloylquinic acid	368	407, 391, <b>369</b> , 351, 195, 177, 149, 145, 134, 117	367, 191, 134	leaves <sup>b,c,e,f</sup>
56	3-O-p-coumaroyl-4-O-caffeoylquinic acid	500	539, <b>523</b> , <b>501</b> , <b>483</b> , 355, 339, 337, 321, 181, 165, <b>163</b> , <b>147</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>119</b> , <b>117</b>	499, 353, 337, 191, 179, 163, 135, 119	leaves <sup>c,f</sup>
57	4-O-p-coumaroyl-5-O-caffeoylquinic acid	500	539, <b>523</b> , <b>501</b> , <b>483</b> , 355, 339, 337, 321, 181, 165, 163, <b>147</b> , 145, 135, <b>119</b> , <b>117</b>	499, 353, 337, 191, 179, 163, 135, 119	leaves <sup>c,f</sup>
58	1,5-di-O-caffeoylquinic acid(cynarin)	516	555, <b>539</b> , <b>517</b> , <b>499</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	515, 353, 335, 191, 179, 135	leaves <sup>c,f</sup>
59	3,4-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid B)	516	555, 539, 517, 499, 355, 337, 181, 163, 145, 135, 117	515	callus tissues <sup>c</sup>
60	3,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid A)	516	555, <b>539</b> , <b>517</b> , <b>499</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	515, 353, 335, 191, 179, 173, 135	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup> , hairy roots <sup>k</sup>
61	4,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid C)	516	555, <b>539</b> , <b>517</b> , <b>499</b> , <b>355</b> , 337, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	515, 353, 335, 179, 173, 135	leaves <sup>a,c,f</sup> , callus tissues <sup>c</sup>
62	3,4,5-tri-O-caffeoylquinic acid	678	717, <b>701</b> , 679, 661, 517, 499, 355, 337, 181, 163, 145, 135, 117		callus tissues <sup>c</sup>
63	(2S)-2-O-caffeoylmalic acid(phaseolic acid)	296	335, <b>319</b> , <b>297</b> , 279, 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	295, 179, 135, 133, 115, 105	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup>
64	(3R)-3-O-p-coumaroyltartaric acid(coutaric acid)	296	335, 319, 297, 279, 165, 147, 119	295, 163, 149, 119	leaves <sup>c,e,f</sup>
65	(2R)-2-O-caffeoyltartaric acid(caftaric acid)	312	351, 335, 313, 295, 181, 163, 145, 135, 117	311, 293, 179, 149, 135	leaves <sup>a,b,c,e,f,i</sup> , hairy roots <sup>k</sup>
66	(2R,3R)-2,3-di-O-p-coumaroyltartaric acid	442	481, 465, 443, 425, 297, 279, 165, 147, 119	441, 295, 277, 163	leaves <sup>c</sup>
67	(2R,3R)-2-O-caffeoyl-3-O-p-coumaroyltartaric acid	458	497, 481, 459, 441, 313, 297, 295, 279, 181, 165, 163, 147, 145, 135	457, 311, 295, 277, 179, 163, 149	leaves <sup>a,e</sup>
68	(2R,3R)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(chicoric acid)	474	513, <b>497</b> , 475, <b>457</b> , 313, <b>295</b> , 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	473, 311, 293, 179, 149, 135, 105	leaves <sup>a,b,c,d,e,f,i</sup> , hairy roots <sup>k</sup>
69	(2R,3S)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(meso-chicoric acid)	474	513, 497, 475, 457, 313, <b>295</b> , 181, <b>163</b> , <b>145</b> , <b>135</b> , <b>117</b>	473, 311, 293, 179, 149, 135, 105	leaves <sup>a,b,c,e,f,i</sup>
70	(2R,3R)-2-O-caffeoyl-3-O-feruloyltartaric acid	488	527, 511, 489, 471, 327, 313, 309, 295, 195, 181, 177, 163, 149, 145, 135		leaves <sup>a</sup>

<sup>1)</sup> MW: molecular weight.

<sup>2)</sup> Bold font indicates reported product ions and the remaining proposed product ions in positive ESI-ionization mode( $m/z$ ,  $[M+H]^+$ );  $[M+Na]^+$  and  $[M+K]^+$  adducts presented

<sup>3)</sup> Normal font indicates reported product ions in negative ESI-ionization mode( $m/z$ ,  $[M-H]^-$ ).

<sup>4)</sup> a *L. sativa* var. *asparagina*(Chinese lettuce), b *L. sativa* var. *capitata*(crisphead lettuce), c *L. sativa* var. *crispa*(lettuce), d *L. sativa* var. *crispa*(baby lettuce), e *L. sativa* var. *longifolia*(romaine lettuce), f *L. sativa* var. *lores*(butterhead lettuce), g *L. dregeana*(South African lettuce), h *L. quercina*(wild lettuce), i *L. serriola*(prickly lettuce), j *L. tatarica*(Eurasian blue lettuce), k *L. virosa*(wild lettuce).

Abu-Reidah 등 2013; Adesso 등 2016; Assefa 등 2019; Becker & Klaring 2016; Becker 등 2014; Becker 등 2013; Caldwell CR 2003; Damerum 등 2015; Dannehl 등 2016; DuPont 등 2000; Ferreres 등 1997; Garcia 등 2019; Hohl 등 2001; Jeong 등 2015; Kisiel W 1998; Li 등 2010; Lin 등 2012; Llorach 등 2008; Luna 등 2016; Mai & Glomb 2013; Marin 등 2015; Materska 등 2019; Michalska 등 2015; Moreno-Escamilla 등 2107; Mulabagal 등 2010; Pepe 등 2015; Pernice 등 2007; Qin 등 2018; Ribas-Agusti 등 2011; Romani 등 2002; Sobolev 등 2005; Sofo 등 2016; Stojakowska 등 2012; Su 등 2019; Tamura 등 2006; Viacava 등 2017; Viacava 등 2018; Wang 등 2014; Wu & Prior 2005; Xu 등 2012; Yang 등 2017; Zhou 등 2018.

2, 3). 본 연구에서 확인된 페놀화합물은 크게 플라보놀(UV 350 nm), 플라본(UV 350 nm), 안토시아닌(UV 515 nm) 및 하이드록시신남산 유도체(UV 320 nm) 계열로 구분되며(Talbe 2), 플라보놀 및 플라본의 경우 kaempferol, quercetin, luteolin 아글리콘의 3-OH 또는 7-OH 위치에 glucose, glucuronic acid 같은 당 결합을 기본구조로 하고, 추가적으로 malonic acid가 결합하는 등 다양한 화합물 형태를 나타내고 있다(Ribas-Agusti 등 2011; Abu-Reidah 등 2013). 안토시아닌은 cyanidin 아글리콘 및 glucose 당 결합의 기본구조에 플라보놀과 마찬가지로 malonic acid가 추가적으로 결합된 형태인 cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside을 주요 성분으로 하고 있으며, 미량성분 이성체인 cyanidin 3-O-(3"-O-malonyl)glucoside 역시 적색상추에서 나타나고 있다(Wu & Prior 2005; Li 등 2010; Mulabagal 등 2010; Viacava 등 2017). 하이드록시신남산 계열에서는 caffeic acid에 quinic acid 및 tartaric acid이 결합된 유도체가 대다수였으며, *p*-coumaric acid에 quinic acid가 결합한 유도체도 일부 확인되었다(Romani 등 2002; Viacava 등 2017; Viacava 등 2018; Materska 등 2019).

Table 2에서처럼 ESI source를 장착한 quadrupole ToF-MS의 positive ionization mode 분석 시, 대부분의 페놀화합물은 기본적으로 모분자량의  $H^+(m/z 1)$ 을 나타냈으며, 구조 특성상  $H^+$ 을 이미 가지고 있는 안토시아닌을 제외한 나머지 화합물에서는  $Na^+(m/z 23)$  및  $K^+(m/z 39)$  양이온이 추가적으로 나타났다. 추가적인  $Na^+$  및  $K^+$  양이온의 확인은 정확한 모분자의 결정을 가능하게 하여 질량 해상도가 떨어지는 미량성분의 구조동정에도 확실하게 큰 도움을 준다. 상세한 구조 해석을 위해 세부 fragment 패턴을 살펴보면, 플라보놀 및 플라본 배당체는 전체구조로부터 glucose( $m/z 162$ ), glucuronic acid( $m/z 176$ ), glucose + malonic acid( $m/z 248$ )이 잘려나가는 패턴을 보유하고 있었다. 이들 중 2배당체 미량성분으로서 Fig. 1의 플라보노이드 크로마토그램 상 앞부분에서 용출되는 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucuronide(peak 3)는 quercetin 3-O-glucoside-7-O-glucuronide(peak 1)을 기본구조로

포함하고 있다. 이와 유사하게도 quercetin 3,7-di-O-glucoside (peak 2)는 665 $[M+K]^+$ , 649 $[M+Na]^+$ , 627 $[M+H]^+$ , 465 $[M+H-glucose]^+$ , 303 $[M+H-2glucose]^+$ 의 패턴을 나타내는 상추 최초 신규 화합물로서 뽕나무잎 및 와인에서 이미 보고된바 있으며, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucoside(peak 4)를 구성하는 기본구조이다(Thabti 등 2012; Kim 등 2018). Quercetin 3-O-(2"-O-malonyl)glucoside(morkotin C, peak 11) 역시 주요 성분인 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside(peak 10)의 신규 이성체 화합물로서 589 $[M+K]^+$ , 573 $[M+Na]^+$ , 551 $[M+H]^+$ , 303 $[M+H-glucose-malonic acid]^+$ 으로 실제 뽕나무잎에서 동일한 용출시간 및 질량 패턴을 확인한 바 있다(Ju 등 2018). 적색 상추 시료를 상온에 1시간 정도 두면 주요 안토시아닌 cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside의 methyl ester 화합물이 발생하게 되는데, 603 $[M+K]^+$ , 587 $[M+Na]^+$ , 565 $[M+H]^+$ , 303 $[M+H-glucose-malonic acid methyl ester]^+$ 의 패턴을 가진 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside methyl ester(peak 12) 신규화합물도 이와 유사한 경로를 보이는 것으로 추정된다(Mulabagal 등 2010).

상추에서 검출된 하이드록시신남산 화합물에는 caffeic acid 유도체가 대다수를 차지하고 있으며, 이들의 전체구조로부터 분리된 caffeic acid(Caf)는 공통적으로 181 $[Caf+H]^+$ , 163 $[Caf+H-H_2O]^+$ , 145 $[Caf+H-2H_2O]^+$ , 135 $[Caf+H-H_2O-CO]^+$ , 117 $[Caf+H-2H_2O-CO]^+$ 의 상세한 양이온 질량 패턴을 나타내고 있다(Viacava 등 2017; Viacava 등 2018)(Table 2). Fig. 3의 하이드록시신남산 크로마토그램에서 알 수 있듯이 대표 성분이라 할 수 있는 (2R,3R)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(chicoric acid, peak 25)는 이성체 meso-chicoric acid(peak 26)와 더불어 특이적으로  $H^+$  및  $K^+$  이온이 나타나지 않는 대신에  $Na^+$ 와 함께 모분자를 알려주는 457 $[M+H-H_2O]^+$ 의 양이온 질량 패턴을 제시하였다. 하이드록시신남산 유도체 중 미량성분인 5-O-cis-*p*-coumaroylquinic acid 및 5-O-caffeoylquinic acid methyl ester(chlorogenic acid methyl ester)는 각각 377 $[M+K]^+$ , 361 $[M+Na]^+$ , 339 $[M+H]^+$ , 165 $[cis-coum+H]^+$ , 147 $[cis-coum+H-H_2O]^+$ , 119 $[cis-coum+$

**Table 2. Characterization of isolated 30 phenolic compounds from lettuce samples (*Lactuca sativa* L.) cultivated in Korea**

Classes	Peak No.	Individual phenolic compounds	MW <sup>3)</sup>	ESI(+)-QToF/MS(experimental ions, <i>m/z</i> )				
				[M+H] <sup>+</sup>	[M+Na] <sup>+</sup>	[M+K] <sup>+</sup>	Fragmentation of [M+H] <sup>+</sup>	
Flavonols	1	quercetin 3-O-glucoside-7-O-glucuronide	640	641	663	679	465, <b>303</b>	
	2 <sup>1)</sup>	quercetin 3,7-di-O-glucoside	626	627	649	665	465, <b>303</b>	
	3	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucuronide	726	727	749	765	479, <b>303</b>	
	4	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucoside	712	713	735	751	551, 465, <b>303</b>	
	5	quercetin 7-O-glucoside	464	465	487	503	<b>303</b>	
	6 <sup>2)</sup>	quercetin 3-O-glucuronide	478	479	501	517	<b>303</b>	
	7 <sup>2)</sup>	quercetin 3-O-glucoside(isoquercitrin)	464	465	487	503	<b>303</b>	
	10	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside	550	551	573	589	<b>303</b>	
	11 <sup>1)</sup>	quercetin 3-O-(2"-O-malonyl)glucoside(morkotin C)	550	551	573	589	<b>303</b>	
	12 <sup>1)</sup>	quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside methyl ester	564	565	587	603	<b>303</b>	
	Flavones	8 <sup>2)</sup>	luteolin 7-O-glucoside(cynaroside)	448	449	471	487	<b>287</b>
		9	luteolin 7-O-glucuronide	462	463	485	501	<b>287</b>
13 <sup>1)</sup>		luteolin 7-O-(6"-O-malonyl)glucoside	534	535	557	573	<b>287</b>	
Anthocyanins	14 <sup>2)</sup>	cyanidin 3-O-glucoside(kuromanin)	449	449	-	-	<b>287</b>	
	15	cyanidin 3-O-(3"-O-malonyl)glucoside	535	535	-	-	<b>287</b>	
	16	cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside	535	535	-	-	<b>287</b>	
Hydroxycinnamoyl derivatives	17 <sup>2)</sup>	3-O-caffeoylquinic acid(neochlorogenic acid)	354	355	377	393	181, 163, 145, 135	
	18 <sup>2)</sup>	caffeic acid	180	181	-	-	163, 135	
	19 <sup>2)</sup>	5-O-caffeoylquinic acid(chlorogenic acid)	354	355	377	393	181, 163, 145, 135	
	20	5-O-cis-caffeoylquinic acid(cis-chlorogenic acid)	354	355	377	393	181, 163, 145, 135	
	21	5-O-p-coumaroylquinic acid	338	339	361	377	321, 165, 147, 119	
	22	(2S)-2-O-caffeoylmalic acid(phaseolic acid)	296	-	319	335	181, 163, 135	
	23 <sup>1)</sup>	5-O-cis-p-coumaroylquinic acid	338	339	361	377	165, 147, 119	
	24 <sup>1,2)</sup>	5-O-caffeoylquinic acid methyl ester(chlorogenic acid methyl ester)	368	369	391	407	163, 145, 135	
	25 <sup>2)</sup>	(2R,3R)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(chicoric acid)	474	-	497	-	457, 295, 181, 163, 145, 135	
	26	(2R,3S)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(meso-chicoric acid)	474	-	497	-	457, 313, 295, 181, 163, 145, 135	
	27 <sup>2)</sup>	3,4-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid B)	516	517	539	555	499, 355, 337, 181, 163, 145, 135	
	28 <sup>2)</sup>	3,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid A)	516	517	539	555	499, 163, 145, 135	
	29 <sup>2)</sup>	1,5-di-O-caffeoylquinic acid(cynarin)	516	517	539	555	499, 337, 181, 163, 145, 135	
	30 <sup>2)</sup>	4,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid C)	516	517	539	555	499, 355, 337, 181, 163, 145, 135, 117	

All samples analyzed in positive ESI-ionization mode(*m/z*, [M+H]<sup>+</sup>) using UPLC-DAD-QToF/MS; [M+Na]<sup>+</sup> and [M+K]<sup>+</sup> adducts presented. Each peak determined by comparing elution order, UV spectra, and mass fragmentation presented in constructed library. Bold font indicates basic aglycones of flavonoid structures.

<sup>1)</sup> New compound tentatively identified in lettuce samples

<sup>2)</sup> Further confirmed in comparison with authentic standards

<sup>3)</sup> MW: molecular weight

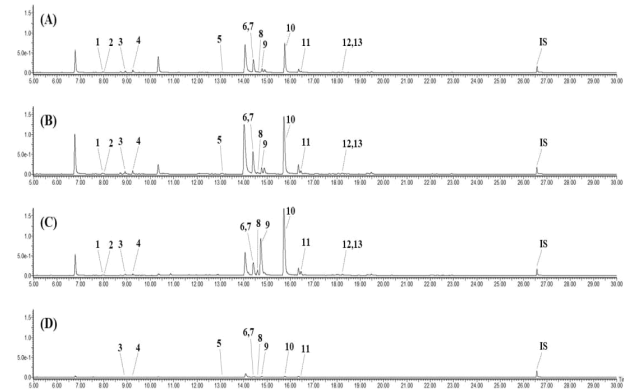


Fig. 1. UPLC chromatogram of 2 flavones and 11 flavonols (wavelength at 350 nm) from green(A), red(B), red romaine(C) and head(D) lettuce samples (*L. sativa* L.). Compound names are presented according to peak number in Table 2. IS (internal standard): galangin 100 ppm.

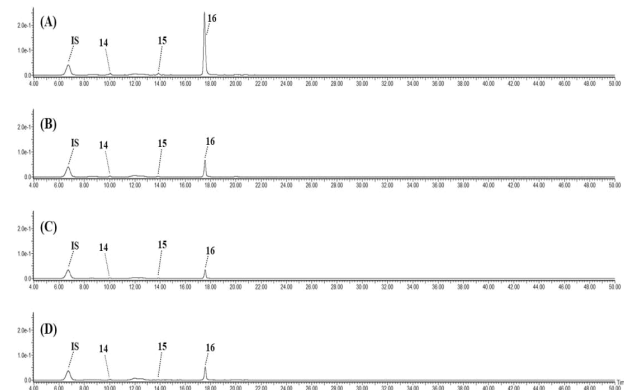


Fig. 2. UPLC chromatogram of 3 anthocyanins (wavelength at 515 nm) from red(A), red (flower shape) (B), red (Chinese cabbage shape) (C) and red romaine (D) lettuce samples (*L. sativa* L.). Compound names are presented according to peak number in Table 2. IS (internal standard): cyanin 100 ppm.

$\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}^+$  및  $407[\text{M}\cdot\text{K}]^+$ ,  $391[\text{M}\cdot\text{Na}]^+$ ,  $369[\text{M}\cdot\text{H}]^+$ ,  $163[\text{Caf}\cdot\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $145[\text{Caf}\cdot\text{H}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $135[\text{Caf}\cdot\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CO}]^+$ 의 질량 패턴을 나타내고 표준품 일치여부 확인을 통해 결정되었으며, 이들은 체리, 매실 등 벚나무속 열매에서 보고된 바 있다 (Jin 등 2012; Martini 등 2019).

## 2. 국내 재배 상추 내 30종 페놀화합물의 조성 및 함량 비교

Table 3은 국내 재배 상추 6종에서 분리된 페놀화합물 30종의 조성 및 함량을 나타낸 것이다. 시료 내 정량을 위해 전처리시 비교적 안정적이고 시료 peak와 겹침 현상이 적은 내부표준물질 galangin, cyanin, 2,4,5-trimethoxycinnamic acid

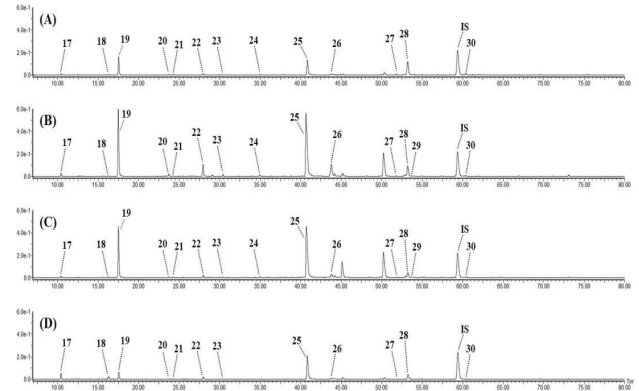


Fig. 3. UPLC chromatogram of 14 hydroxycinnamoyl derivatives (wavelength at 320 nm) from green(A), red(B), red romaine(C) and head(D) lettuce samples (*L. sativa* L.). Compound names are presented according to peak number in Table 2. IS (internal standard): 2,4,5-trimethoxycinnamic acid 250 ppm.

를 이용하여 수행하였으며, relative response factor (RRF)를 고려하지 않은 상태로 적용하였다 (Ju 등 2018). 뿐만 아니라 질량 분석 시 방해요인으로 작용하는 불순물을 제거하기 위해 시료 추출 단계에서 SPE (solid phase extraction) 과정을 수행하였다.

상추 함유 총 플라보노이드 함량 (mg/100 g, 건조중)은 54.7~3646.9의 분포를 나타냈으며, 적상추 (2671.6) 및 적로메인상추 (3646.9)가 높은 함량을 보이는 반면 양상추는 54.7로 가장 낮은 함량을 나타내었다 (Pernice 등 2007). 이들 함량은 스페인 산지 Iceberg 양상추, 청로메인상추, Oak 적상추 및 Lollo rosso 적상추가 수분함량이 약 90% 이상인 것을 고려하여 mg/100 g (생체중)을 기준으로 각각 11.0, 18.9, 150.2 및 312.6의 함량을 나타낸 것보다 약간 높게 나타났다 (Llorach 등 2008). 주요 성분 quercetin 3-O-glucuronide 및 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside는 플라보노이드 내 53~86%를 차지하는데 (Ferrerres 등 1997; Romani 등 2002; Caldwell CR 2003), 적로메인상추의 경우 특이적으로 플라보닌 luteolin 7-O-glucuronide (1064.5)가 높게 함유되어 있었다 (Table 3).

적상추, 적꽃상추, 적포기상추 및 적로메인상추는 44.4~283.7 mg/100 g (건조중)의 안토시아닌 함량 분포를 나타냈으며, 한국인이 흔히 섭취하는 적상추에서 가장 높은 함량이 확인되었다. 독일에서 재배된 Oak 적상추 또한 101 mg/100 g (건조중량)의 함량을 나타내어 본 연구결과 범위에 속함을 알 수 있었다 (Becker 등 2013). 주요 성분은 cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside로 미국산 적색 잎상추에서 보고된 안토시아닌 결과와 유사하게 93~95%의 매우 높은 비중을 나타내고 있다 (Wu & Prior 2005; Mulabagal 등 2010) (Table 3).



**Table 3. Contents of individual phenolic compounds from lettuce samples(*Latuca sativa* L.) cultivated in Korea**

Peak No. <sup>1)</sup>	Phenolic compounds(mg/100 g dry weight)					
	Green lettuce	Red lettuce	Red lettuce (flower shape)	Red lettuce (Chinese cabbage shape)	Red romaine lettuce	Head lettuce
1	12.9±1.8 <sup>b</sup>	24.8±6.0 <sup>a</sup>	13.0±0.8 <sup>b</sup>	5.9±0.4 <sup>c</sup>	7.1±0.5 <sup>c</sup>	ND
2	2.7±0.4 <sup>b</sup>	3.6±0.9 <sup>a</sup>	2.1±0.2 <sup>c</sup>	1.2±0.0 <sup>d</sup>	3.0±0.2 <sup>ab</sup>	ND
3	27.0±1.2 <sup>b</sup>	44.2±2.3 <sup>a</sup>	16.6±0.9 <sup>d</sup>	13.6±0.5 <sup>e</sup>	22.2±1.2 <sup>c</sup>	1.3±0.1 <sup>f</sup>
4	51.5±6.3 <sup>a</sup>	55.0±3.1 <sup>a</sup>	21.3±1.1 <sup>b</sup>	11.5±0.1 <sup>c</sup>	24.9±1.3 <sup>b</sup>	1.0±0.0 <sup>d</sup>
5	2.9±0.4 <sup>c</sup>	15.5±0.6 <sup>a</sup>	6.0±1.0 <sup>b</sup>	ND	ND	0.5±0.0 <sup>d</sup>
6	323.0±13.4 <sup>b</sup>	539.1±34.9 <sup>a</sup>	148.8±10.9 <sup>d</sup>	99.4±3.1 <sup>e</sup>	278.3±15.5 <sup>c</sup>	7.0±0.4 <sup>f</sup>
7	3.2±0.1 <sup>d</sup>	10.4±0.7 <sup>b</sup>	8.3±0.6 <sup>c</sup>	3.5±0.1 <sup>d</sup>	20.7±1.2 <sup>a</sup>	2.1±0.1 <sup>e</sup>
8	9.8±1.0 <sup>d</sup>	19.8±1.4 <sup>c</sup>	24.2±1.8 <sup>b</sup>	16.6±0.1 <sup>c</sup>	91.9±4.9 <sup>a</sup>	1.4±0.1 <sup>e</sup>
9	74.2±1.7 <sup>c</sup>	106.0±6.9 <sup>c</sup>	116.5±15.0 <sup>c</sup>	168.8±8.5 <sup>b</sup>	1064.5±56.2 <sup>a</sup>	18.3±1.0 <sup>d</sup>
10	836.0±30.7 <sup>d</sup>	1751.7±80.9 <sup>b</sup>	963.7±52.2 <sup>c</sup>	619.3±22.5 <sup>c</sup>	2020.9±106.7 <sup>a</sup>	22.0±1.2 <sup>f</sup>
11	29.8±1.2 <sup>d</sup>	75.0±3.1 <sup>b</sup>	50.9±3.2 <sup>c</sup>	29.6±0.3 <sup>d</sup>	85.4±3.6 <sup>a</sup>	1.1±0.1 <sup>e</sup>
12	7.7±0.2 <sup>c</sup>	15.9±2.9 <sup>a</sup>	6.7±0.6 <sup>c</sup>	4.0±0.3 <sup>d</sup>	12.8±0.8 <sup>b</sup>	ND
13	6.4±0.2 <sup>c</sup>	10.7±2.0 <sup>b</sup>	5.9±0.6 <sup>cd</sup>	4.0±0.3 <sup>d</sup>	15.1±1.0 <sup>a</sup>	ND
Total flavonoid	1387.2±52.6 <sup>c</sup>	2671.6±141.2 <sup>b</sup>	1384.0±86.4 <sup>c</sup>	978.0±35.2 <sup>d</sup>	3646.9±191.7 <sup>a</sup>	54.7±2.9 <sup>e</sup>
14	ND	7.4±0.5 <sup>a</sup>	3.1±0.2 <sup>b</sup>	2.2±0.1 <sup>c</sup>	2.8±0.1 <sup>b</sup>	ND
15	ND	7.8±0.2 <sup>a</sup>	1.7±0.2 <sup>b</sup>	1.1±0.1 <sup>c</sup>	1.2±0.1 <sup>c</sup>	ND
16	ND	268.5±9.4 <sup>a</sup>	67.1±2.5 <sup>b</sup>	41.1±1.6 <sup>d</sup>	57.8±2.0 <sup>c</sup>	ND
Total anthocyanin	ND	283.7±9.5 <sup>a</sup>	71.9±2.7 <sup>b</sup>	44.4±1.6 <sup>d</sup>	61.7±2.0 <sup>c</sup>	ND
17	5.8±0.6 <sup>d</sup>	51.2±4.9 <sup>a</sup>	33.9±3.2 <sup>b</sup>	34.2±0.4 <sup>b</sup>	24.3±0.2 <sup>c</sup>	21.2±2.2 <sup>c</sup>
18	6.2±0.1 <sup>e</sup>	7.3±1.3 <sup>d</sup>	14.3±0.2 <sup>b</sup>	31.6±0.2 <sup>a</sup>	12.1±0.0 <sup>c</sup>	11.8±0.3 <sup>c</sup>
19	341.7±6.1 <sup>d</sup>	1397.7±9.2 <sup>a</sup>	1380.4±43.7 <sup>a</sup>	636.5±4.7 <sup>c</sup>	1036.5±6.4 <sup>b</sup>	31.9±0.6 <sup>e</sup>
20	6.5±0.2 <sup>e</sup>	39.2±0.1 <sup>a</sup>	38.4±0.2 <sup>b</sup>	13.6±0.0 <sup>c</sup>	12.3±0.2 <sup>d</sup>	1.2±0.0 <sup>f</sup>
21	7.5±0.0 <sup>d</sup>	7.3±0.1 <sup>d</sup>	12.4±0.1 <sup>a</sup>	7.7±0.1 <sup>c</sup>	7.9±0.1 <sup>b</sup>	0.9±0.0 <sup>e</sup>
22	26.2±0.6 <sup>c</sup>	259.9±4.3 <sup>a</sup>	224.1±1.1 <sup>b</sup>	115.4±2.0 <sup>c</sup>	48.5±0.3 <sup>d</sup>	10.2±0.1 <sup>f</sup>
23	3.2±0.0 <sup>e</sup>	3.6±0.1 <sup>b</sup>	6.2±0.1 <sup>a</sup>	2.3±0.1 <sup>d</sup>	1.8±0.0 <sup>c</sup>	0.7±0.0 <sup>f</sup>
24	5.2±0.5 <sup>c</sup>	24.3±4.1 <sup>a</sup>	22.1±3.7 <sup>a</sup>	13.1±1.7 <sup>b</sup>	19.9±0.1 <sup>a</sup>	ND
25	411.5±11.0 <sup>c</sup>	2421.4±130.2 <sup>a</sup>	1397.0±19.0 <sup>c</sup>	882.7±19.2 <sup>d</sup>	1574.7±72.1 <sup>b</sup>	152.4±0.8 <sup>f</sup>
26	10.9±0.2 <sup>d</sup>	24.2±0.8 <sup>a</sup>	18.9±0.2 <sup>b</sup>	7.2±0.1 <sup>e</sup>	13.7±0.1 <sup>c</sup>	0.9±0.0 <sup>f</sup>
27	21.8±0.5 <sup>a</sup>	8.1±0.1 <sup>c</sup>	11.0±0.1 <sup>b</sup>	3.9±0.1 <sup>d</sup>	3.3±0.1 <sup>e</sup>	0.5±0.0 <sup>f</sup>
28	413.3±9.8 <sup>b</sup>	325.4±6.2 <sup>c</sup>	461.1±3.7 <sup>a</sup>	170.7±1.3 <sup>d</sup>	162.5±1.0 <sup>d</sup>	33.0±0.3 <sup>e</sup>
29	ND	13.0±0.1 <sup>a</sup>	ND	5.4±0.2 <sup>b</sup>	5.4±0.1 <sup>b</sup>	ND
30	40.3±0.8 <sup>a</sup>	2.0±0.4 <sup>c</sup>	21.7±0.3 <sup>b</sup>	1.0±0.0 <sup>d</sup>	1.2±0.0 <sup>d</sup>	0.6±0.0 <sup>d</sup>
Total phenolic acid	1300.1±27.3 <sup>c</sup>	4580.3±106.0 <sup>a</sup>	3641.6±59.0 <sup>b</sup>	1925.2±14.5 <sup>d</sup>	2924.1±65.7 <sup>c</sup>	265.4±2.6 <sup>f</sup>
Total phenolic compounds	2687.3±74.4 <sup>c</sup>	7535.6±157.1 <sup>a</sup>	5097.5±138.0 <sup>c</sup>	2947.7±30.2 <sup>d</sup>	6632.7±139.1 <sup>b</sup>	320.1±5.4 <sup>f</sup>

Quantification performed using internal standard(galangin, cyanin, 2,4,5-trimethoxycinnamic acid); ND, Not detected.

Different small letters in the same low with mean values(n=3) indicate a significant difference at  $p<0.05$  by Duncan's multiple range test.

<sup>1)</sup> 1, quercetin 3-O-glucoside-7-O-glucuronide; 2, quercetin 3,7-di-O-glucoside; 3, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucuronide; 4, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside-7-O-glucoside; 5, quercetin 7-O-glucoside; 6, quercetin 3-O-glucuronide; 7, quercetin 3-O-glucoside (isoquercitrin); 8, luteolin 7-O-glucoside(cynaroside); 9, luteolin 7-O-glucuronide; 10, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside; 11, quercetin 3-O-(2"-O-malonyl)glucoside(morkotin C); 12, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside methyl ester; 13, luteolin 7-O-(6"-O-malonyl)glucoside; 14, cyanidin 3-O-glucoside(kuromanin); 15, cyanidin 3-O-(3"-O-malonyl)glucoside; 16, cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside; 17, 3-O-caffeoylquinic acid(neochlorogenic acid); 18, caffeic acid; 19, 5-O-caffeoylquinic acid(chlorogenic acid); 20, 5-O-cis-caffeoylquinic acid (cis-chlorogenic acid); 21, 5-O-p-coumaroylquinic acid; 22, (2S)-2-O-caffeoylmalic acid(phaseolic acid); 23, 5-O-cis-p-coumaroylquinic acid; 24, 5-O-caffeoylquinic acid methyl ester(chlorogenic acid methyl ester); 25, (2R,3R)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(chicoric acid); 26, (2R,3S)-2,3-di-O-caffeoyltartaric acid(meso-chicoric acid); 27, 3,4-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid B); 28, 3,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid A); 29, 1,5-di-O-caffeoylquinic acid(cynarin); 30, 4,5-di-O-caffeoylquinic acid(isochlorogenic acid C).

하이드록시신남산 유도체에 해당하는 페놀산은 265.4~4,580.3 (mg/100 g, 건조중)의 함량 분포를 보였으며, 대체적으로 높은 함량을 나타내는 적색 상추에 비해 양상추 및 청상추는 265.4 및 1,300.1로 낮은 함량을 나타내었다. Ribas-Agusti 등 (2011) 및 Materska 등(2019)이 제시한 연구결과와 마찬가지로 국내 재배 상추에서 확인된 페놀산 중 chlorogenic acid 및 chicoric acid가 58~89%의 높은 비중을 나타내었다. 페놀화합물 총량(320.1~7,535.6 mg/100 g, 건조중) 대비 계열별 비중을 보면 청상추 및 적로메인상추를 제외하고 페놀산 비중이 좀 더 높은 것을 알 수 있다. 또한 건조중량 100 g 기준으로 적색 잎상추(1,276 mg)가 청색 잎상추(397 mg)보다 약 3배 이상 높은 함량을 나타냈다는 결과(Li 등 2010)와 유사하게 본 연구의 적색상추 4종은 청상추보다 약 1.5~3배 가까이 높은 함량을 나타내었다(Table 3).

식물성 식품을 통해서 섭취된 페놀화합물은 과거 수년 동안 건강기능성과 관련하여 사람들로부터 많은 관심을 받아 왔는데 강력한 항산화성을 근거로 항균, 항바이러스, 항염, 항암 및 혈관확장에 이르기까지 그 기능성 검증이 확대되고 있다. 그러나 페놀화합물의 이러한 중요성에도 불구하고 역학적으로나 임상학적으로 아직까지 부족한 부분이 많으며, 식품에서 천연 상태로 매일 먹는 건강기능성을 규명하기 위해서는 이들의 구체적인 함량정보 제공이 더욱 중요하다고 할 수 있다. 이러한 관점에서 상추는 일상에서 자주 소비되는 쌈채소로서 30종에 이르는 광범위한 페놀화합물을 다량 함유하고 있어 영양·기능성면에서 매우 중요한 식품소재라 할 수 있다. 추후 지표성분으로 확인된 quercetin 3-O-glucuronide, quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside, cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside, chlorogenic acid 및 chicoric acid 5종을 중심으로 품종, 수확시기, 재배방법, 저장·유통 등의 조건에 따른 변화를 평가하는 연구가 추가적으로 필요하며, 궁극적으로 국내 육성종이거나 보급 중인 상추 유전자원을 대상으로 페놀화합물 고함유 자원을 선발하고 외국산 우수품종과 비교하는 연구가 반드시 수행되어야 할 것으로 판단된다.

## 요약 및 결론

본 연구에서는 국내 재배 상추로부터 페놀화합물 구조동정을 위해 지금까지 보고된 다양한 상추 연구 결과로부터 플라보놀 22종, 플라본 8종, 플라바논 3종, 안토시아닌 8종, 하이드록시신남산 유도체 29종으로 구성된 총 70종의 페놀화합물 정보를 상세하게 구축하였다. UPLC-DAD-QToF/MS 분석자료 및 구축된 라이브러리를 비교하여 확인한 결과, 잎상추, 양상추, 로메인상추 등 국내 재배 상추 6종으로부터 플라보놀 10종, 플라본 3종, 안토시아닌 3종, 하이드록시신남산

유도체 14종 등 총 30종의 페놀화합물 성분이 분리 및 동정되었다. 54.7~3,646.9 mg/100 g(건조중)의 함량 분포를 나타낸 플라보노이드(플라보놀 및 플라본) 중 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside 및 quercetin 3-O-glucuronide가 주요 성분이었으며, quercetin 3,7-di-O-glucoside, quercetin 3-O-(2"-O-malonyl)glucoside(morkotin C) 및 quercetin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside methyl ester는 신규 성분으로 확인되었다. 적색상추 4종에서만 확인되는 안토시아닌(44.4~283.7 mg/100 g)의 경우 적상추가 가장 높은 함량을 나타냈으며, cyanidin 3-O-(6"-O-malonyl)glucoside가 주요 성분으로서 93~95%의 매우 높은 비중을 차지하였다. Chlorogenic acid 및 chicoric acid를 주요 성분으로 하는 하이드록시신남산 유도체(265.4~4580.3 mg/100 g)에서는 미량의 5-O-cis-p-coumaroylquinic acid 및 5-O-caffeoylquinic acid methyl ester(chlorogenic acid methyl ester)가 상추 최초 화합물로 확인되었다. 페놀화합물 총량(320.1~7,535.6 mg/100 g)에 있어 대체적으로 하이드록시신남산 유도체 비중이 크게 나타났으며, 적색상추 4종이 청상추보다 약 1.5~3배 가까이 높은 함량을 나타내었다. 따라서 상추는 페놀화합물 고함유 소재인 것으로 판단되며, 이들 화합물에 대한 구체적인 정보 제공은 앞으로 우수 자원 선발 및 품종개발에 매우 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 연구에서 직접 제작된 페놀화합물 라이브러리를 기반으로 연구자들이 직접 다양한 상추 시료에 대해 신속·정확하게 구조 동정 및 평가할 수 있을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학개발기술 연구사업(과제번호: PJ01417601)과 2019년도 농촌진흥청 국립농업과학원 박사후 전문연구원 과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

## References

- Abu-Reidah IM, Contreras MM, Arraez-Roman D, Segura-Carretero A, Fernandez-Gutierrez A. 2013. Reversed-phase ultra-high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry as a powerful tool for metabolic profiling of vegetables: *Lactuca sativa* as an example of its application. *J Chromatogr A* 1313:212-227
- Adesso S, Pepe G, Sommella E, Manfra M, Scopa A, Sofò A, Tenore GC, Russo M, Gaudio FD, Autore G, Campiglia P,

- Marzocco S. 2016. Anti-inflammatory and antioxidant activity of polyphenolic extracts from *Lactuca sativa* (var. Maravilla de Verano) under different farming methods. *J Sci Food Agric* 96:4194-4206
- Assefa AD, Choi S, Lee JE, Sung JS, Hur OS, Ro NY, Lee HS, Jang SW, Rhee JH. 2019. Identification and quantification of selected metabolites in differently pigmented leaves of lettuce (*Lactuca sativa* L.) cultivars harvested at mature and bolting stages. *BMC Chem* 13:56
- Becker C, Klaering HP, Kroh LW, Krumbein A. 2014. Cool-cultivated red leaf lettuce accumulates cyanidin-3-O-(6"-O-malonyl)-glucoside and caffeoylmalic acid. *Food Chem* 146:404-411
- Becker C, Klaring HP, Kroh LW, Krumbein A. 2013. Temporary reduction of radiation does not permanently reduce flavonoid glycosides and phenolic acids in red lettuce. *Plant Physiol Biochem* 72:154-160
- Becker C, Klaring HP. 2016. CO<sub>2</sub> enrichment can produce high red leaf lettuce yield while increasing most flavonoid glycoside and some caffeic acid derivative concentrations. *Food Chem* 199:736-745
- Caldwell CR. 2003. Alkylperoxyl radical scavenging activity of red leaf lettuce (*Lactuca sativa* L.) phenolics. *J Agric Food Chem* 51:4589-4595
- Cheng DM, Pogrebnyak N, Kuhn P, Poulev A, Waterman C, Rojas-Silva P, Johnson WD, Raskin I. 2014. Polyphenol-rich Rutgers Scarlet lettuce improves glucose metabolism and liver lipid accumulation in diet-induced obese C57BL/6 mice. *Nutrition* 30:S52-S58
- Damerum A, Selmes SL, Biggi GF, Clarkson GJ, Rothwell SD, Truco MJ, Michelmore RW, Hancock RD, Shellcock C, Chapman MA, Taylor G. 2015. Elucidating the genetic basis of antioxidant status in lettuce (*Lactuca sativa*). *Hortic Res* 2:15055
- Dannehl D, Becker C, Suhl J, Josuttis M, Schmidt U. 2016. Reuse of organomineral substrate waste from hydroponic systems as fertilizer in open-field production increases yields, flavonoid glycosides, and caffeic acid derivatives of red oak leaf lettuce (*Lactuca sativa* L.) much more than synthetic fertilizer. *J Agric Food Chem* 64:7068-7075
- DuPont MS, Mondin Z, Williamson G, Price KR. 2000. Effect of variety, processing, and storage on the flavonoid glycoside content and composition of lettuce and endive. *J Agric Food Chem* 48:3957-3964
- Ferreres F, Gil MI, Castaner M, Tomas-Barberan FA. 1997. Phenolic metabolites in red pigmented lettuce (*Lactuca sativa*). Changes with minimal processing and cold storage. *J Agric Food Chem* 45:4249-4254
- Garcia CJ, Gil MI, Tomas-Barberan FA. 2019. Targeted metabolomics analysis and identification of biomarkers for predicting browning of fresh-cut lettuce. *J Agric Food Chem* 67:5908-5917
- Hohl U, Neubert B, Pforte H, Schonhof I, Bohm H. 2001. Flavonoid concentrations in the inner leaves of head lettuce genotypes. *Eur Food Res Technol* 213:205-211
- Hwang-Bo J, Jang KO, Chung H, Park JH, Lee TH, Kim J, Chung IS. 2016. Anti-inflammatory effect of *Lactuca sativa* L. extract in human umbilical vein endothelial cells and improvement of lipid levels in mice fed a high-fat diet. *Korean J Food Nutr* 29:998-1007
- Jeong SW, Kim GS, Lee WS, Kim YH, Kang NJ, Jin JS, Lee GM, Kim ST, Abd El-Aty AM, Shim JH, Shin SC. 2015. The effects of different night-time temperatures and cultivation durations on the polyphenolic contents of lettuce: Application of principal component analysis. *J Adv Res* 6:493-499
- Jin Q, Lee C, Lee JW, Lee IS, Lee MK, Jeon WK, Hwang BY. 2012. Chemical constituents from the fruits of *Prunus mume*. *Nat Prod Sci* 18:200-203
- Ju WT, Kwon OC, Kim HB, Sung GB, Kim HW, Kim YS. 2018. Qualitative and quantitative analysis of flavonoids from 12 species of Korean mulberry leaves. *J Food Sci Technol* 55:1789-1796
- Kim HW, Kim JB, Cho SM, Chung MN, Lee YM, Chu SM, Che JH, Kim SN, Kim SY, Cho YS, Kim JH, Park HJ, Lee DJ. 2012. Anthocyanin changes in the Korean purple-fleshed sweet potato, Shinzami, as affected by steaming and baking. *Food Chem* 130:966-972
- Kim HW, Lee MK, Lee SH, Kim YJ, Asamenew G, Yoon B, Yoo SM, Kim JB. 2018. Comparison of flavonoid glycosides from Korean and French wines using UPLC-DAD-QToF/MS. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 47:795-803
- Kim JB, Kim HW, Lee MK, Lee SH, Asamenew G, Lee S, Kim YJ, Lee SH, Choi Y, Park JJ, Yoo SM, Han GJ. 2018. RDA DB 2.0: Phenolic Acids. National Institute of Agricultural Sciences

- Kim JB, Kim HW, Lee MK, Lee SH, Kim YJ, Choi BK, Cho SY, Kim HJ, Lee SH, Jang HH, Hwang YJ, Choe JS. 2016. Flavonoids Data Base 1.0. National Institute of Agricultural Sciences
- Kim MJ, Moon Y, Tou JC, Mou B, Waterland NL. 2016. Nutritional value, bioactive compounds and health benefits of lettuce (*Lactuca sativa* L.). *J Food Compos Anal* 49:19-34
- Kisiel W. 1998. Flavonoids from *Lactuca quercina* and *L. tatarica*. 1998. *Acta Soc Bot Pol* 67:247-248
- Lee JH, Felipe P, Yang YH, Kim MY, Kwon OY, Sok DE, Kim HC, Kim MR. 2009. Effects of dietary supplementation with red-pigmented leafy lettuce (*Lactuca sativa*) on lipid profiles and antioxidant status in C57BL/6J mice fed a high-fat high-cholesterol diet. *Br J Nutr* 101:1246-1254
- Li Z, Zhao X, Sandhu AK, Gu L. 2010. Effects of exogenous abscisic acid on yield, antioxidant capacities, and phytochemical contents of greenhouse grown lettuces. *J Agric Food Chem* 58:6503-6509
- Lin LZ, Harnly J, Zhang RW, Fan XE, Chen HJ. 2012. Quantitation of the hydroxycinnamic acid derivatives and the glycosides of flavonols and flavones by UV absorbance after identification by LC-MS. *J Agric Food Chem* 60:544-553
- Llorach R, Martinez-Sanchez A, Tomas-Barberan FA, Gil MI, Ferreres F. 2008. Characterisation of polyphenols and antioxidant properties of five lettuce varieties and escarole. *Food Chem* 108:1028-1038
- Luna MC, Tudela JA, Tomas-Barberan FA, Gil MI. 2016. Modified atmosphere (MA) prevents browning of fresh-cut romaine lettuce through multi-target effects related to phenolic metabolism. *Postharvest Biol Technol* 119:84-93
- Mai F, Glomb MA. 2013. Isolation of phenolic compounds from iceberg lettuce and impact on enzymatic browning. *J Agric Food Chem* 61:2868-2874
- Marin A, Ferreres F, Barbera GG, Gil MI. 2015. Weather variability influences color and phenolic content of pigmented baby leaf lettuces throughout the season. *J Agric Food Chem* 63:1673-1681
- Martini S, Conte A, Tagliazucchi D. 2019. Bioactivity and cell metabolism of *in vitro* digested sweet cherry (*Prunus avium*) phenolic compounds. *Int J Food Sci Nutr* 70:335-348
- Materska M, Olszowska K, Chilczuk B, Stochmal A, Peclo L, Pacholczyk-Sienicka B, Piacente S, Pizza C, Masullo M. 2019. Polyphenolic profiles in lettuce (*Lactuca sativa* L.) after CaCl<sub>2</sub> treatment and cold storage. *Eur Food Res Technol* 245:733-744
- Michalska K, Kisiel W, Stojakowska A. 2015. Chemical constituents of *Lactuca dregeana*. *Biochem Syst Ecol* 59:302-304
- Moreno-Escamilla JO, Alvarez-Parrilla E, de la Rosa LA, Nunez-Gastelum JA, Gonzalez-Aguilar GA, Rodrigo-Garcia J. 2017. Effect of different elicitors and preharvest day application on the content of phytochemicals and antioxidant activity of butterhead lettuce (*Lactuca sativa* var. *capitata*) produced under hydroponic conditions. *J Agric Food Chem* 65:5244-5254
- Mulabagal V, Ngouajio M, Nair A, Zhang Y, Gottumukkala AL, Nair MG. 2010. *In vitro* evaluation of red and green lettuce (*Lactuca sativa*) for functional food properties. *Food Chem* 118:300-306
- Pepe G, Sommella E, Manfra M, De Nisco M, Tenore GC, Scopa A, Sofò A, Marzocco S, Adesso S, Novellino T, Campiglia P. 2015. Evaluation of anti-inflammatory activity and fast UHPLC-DAD-IT-TOF profiling of polyphenolic compounds extracted from green lettuce (*Lactuca sativa* L.; var. Maravilla de Verano). *Food Chem* 167:153-161
- Pernice R, Scuderi D, Napolitano A, Fogliano V, Leonardi C. 2007. Polyphenol composition and qualitative characteristics of fresh-cut lettuce in relation to cultivar, mulching, and storage. *J Hortic Sci Biotech* 82:420-427
- Qin XX, Zhang MY, Han YY, Hao JH, Liu CJ, Fan SX. 2018. Beneficial phytochemicals with anti-tumor potential revealed through metabolic profiling of new red pigmented lettuces (*Lactuca sativa* L.). *Int J Mol Sci* 19:1165
- Ribas-Agusti A, Gratacos-Cubarsi M, Sarraga C, Garcia-Regueiro JA, Castellari M. 2011. Analysis of eleven phenolic compounds including novel *p*-coumaroyl derivatives in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by ultra-high-performance liquid chromatography with photodiode array and mass spectrometry detection. *Phytochem Anal* 22:555-563
- Romani A, Pinelli P, Galardi C, Sani G, Cimato A, Heimler D. 2002. Polyphenols in greenhouse and open-air-grown lettuce. *Food Chem* 79:337-342
- Ryu BH. 1999. Antioxidative effects of flavonoids toward modification of human low density lipoprotein. *Korean J Food Nutr* 12:320-327
- Shahidi F, Ambigaipalan P. 2015. Phenolics and polyphenolics

- in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects: A review. *J Funct Foods* 18:820-897
- Sobolev AP, Brosio E, Gianferri R, Segre AL. 2005. Metabolic profile of lettuce leaves by high-field NMR spectra. *Magn Reson Chem* 43:625-638
- Sofa A, Lundegardh B, Martensson A, Manfra M, Pepe G, Sommella E, De Nisco M, Tenore GC, Campiglia P, Scopa A. 2016. Different agronomic and fertilization systems affect polyphenolic profile, antioxidant capacity and mineral composition of lettuce. *Sci Hortic* 204:106-115
- Stojakowska A, Malarz J, Szewczyk A, Kisiel W. 2012. Caffeic acid derivatives from a hairy root culture of *Lactuca virosa*. *Acta Physiol Plant* 34:291-298
- Su W, Tao R, Liu W, Yu C, Yue Z, He S, Lavelle D, Zhang W, Zhang L, An G, Zhang Y, Hu Q, Larkin RM, Michelmore RW, Kuang H, Chen J. 2019. Characterization of four polymorphic genes controlling red leaf colour in lettuce that have undergone disruptive selection since domestication. *Plant Biotechnol J* 1-12
- Tamura H, Akioka T, Ueno K, Chujyo T, Okazaki KI, King PJ, Robinson WE. 2006. Anti-human immunodeficiency virus activity of 3,4,5-tricaffeoylquinic acid in cultured cells of lettuce leaves. *Mol Nutr Food Res* 50:396-400
- Thabti I, Elfalleh W, Hannachi H, Ferchichi A, Campos MG. 2012. Identification and quantification of phenolic acids and flavonol glycosides in Tunisian *Morus* species by HPLC-DAD and HPLC-MS. *J Funct Foods* 4:367-374
- Viacava GE, Roura SI, Berrueta LA, Iriondo C, Gallo B, Alonso-Salces RM. 2017. Characterization of phenolic compounds in green and red oak-leaf lettuce cultivars by UHPLC-DAD-ESI-QToF/MS using MS<sup>E</sup> scan mode. *J Mass Spectrom* 52:873-902
- Viacava GE, Roura SI, Lopez-Marquez DM, Berrueta LA, Gallo B, Alonso-Salces RM. 2018. Polyphenolic profile of butterhead lettuce cultivar by ultrahigh performance liquid chromatography coupled online to UV-visible spectrophotometry and quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Chem* 260:239-273
- Wang Z, Lin L, Harnly JM, Harrington PdB, Chen P. 2014. Computer-aided method for identification of major flavone/flavonol glycosides by high-performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry (HPLC-DAD-MS/MS). *Anal Bioanal Chem* 406:7695-7704
- Wu X, Prior R. 2005. Identification and characterization of anthocyanins by high-performance liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry in common foods in the United States: Vegetables, nuts, and grains. *J Agric Food Chem* 53:3101-3113
- Xu F, Zou GA, Liu YQ, Aisa HA. 2012. Chemical constituents from seeds of *Lactuca sativa*. *Chem Nat Compound* 48:574-576
- Yang X, Cui X, Zhao L, Guo D, Feng L, Wei S, Zhao C, Huang D. 2017. Exogenous glycine nitrogen enhances accumulation of glycosylated flavonoids and antioxidant activity in lettuce (*Lactuca sativa* L.). *Front Plant Sci* 8:2098
- Zhou W, Chen Y, Xu H, Liang X, Hu Y, Jin C, Lu L, Lin X. 2018. Short-term nitrate limitation prior to harvest improves phenolic compound accumulation in hydroponic-cultivated lettuce (*Lactuca sativa* L.) without reducing shoot fresh weight. *J Agric Food Chem* 66:10353-10361

---

Received 13 November, 2019

Revised 08 December, 2019

Accepted 12 December, 2019