

국내산 방울토마토의 라이코펜, 베타카로틴 및 페놀성 화합물의 특성 규명

안준배*

서원대학교 호텔외식조리학과

Characterization of Lycopene, β -Carotene, and Phenolic Compounds of Domestic Cherry Tomato Cultivars

Jun-Bae Ahn*

Department of Food Service & Culinary Arts, Seowon University

Abstract

To determine the bioactive compound of domestic cherry tomato, the levels of lycopene, β -carotene, and phenolic compounds were analyzed in three domestic cherry tomato cultivars (Summerking, Qutiquti, and Minchal) using HPLC and LC-MS/MS. The levels of lycopene were 69.40 mg/100 g (Qutiquti), 69.07 mg/100 g (Minchal), and 38.52 mg/100 g (Summerking). The contents of β -carotene were 3.35 mg/100 g (Qutiquti), 2.30 mg/100 g (Summerking), and 2.25 mg/100 g (Minchal). Five phenolic compounds were identified exactly as 3-caffeoylquinic acid, 5-caffeoylquinic acid, quercetin-3-apiosylrutinoside, quercetin-3-rutinoside, and naringenin chalcone from three domestic cherry tomatoes. Five phenolic compounds were identified partially as two isomers of caffeic acid-hexose, caffeoylquinic acid isomer, di-caffeoylquinic acid, and tri-caffeoylquinic acid from three domestic cherry tomatoes. Naringenin chalcone was the most abundant phenolic compound, ranging from 78.2 mg/100 g for Qutiquti to 222.9 mg/100 g for Summerking. High levels of quercetin-3-rutinoside and 5-caffeoylquinic acid were found, ranging 24.3-50.8 mg/100 g and 31.8-47.6 mg/100 g, respectively. These results suggested that domestic cherry tomatoes can be used as bioactive food materials.

Key words: cherry tomato, lycopene, β -carotene, phenolic compound

서론

토마토는 세계적으로 생식용이나 가공용으로 소비량이 많은 과실 중의 하나이다(Friedman, 2002; Lugasi et al., 2003; Frusciante et al., 2007). 미국이나 유럽을 중심으로 일반 토마토의 lycopene 함량에 관한 연구(Toma et al., 2008; Erge & Karadeniz, 2011; Gougoulis et al., 2012)와 β -carotene, neurosporene, lutein, zeaxanthin의 함량에 관한 연구(Mares-Perlman et al., 2001) 등 일반성분 및 생리활성 성분의 함량에 관한 연구가 많이 수행되었다. 또한, 전립선암 억제효과(Edward, 1999; Edward et al., 2002; Giovannucci, 2005), 저밀도 지단백(LDL) 산화억제(Oshima et al., 1998), 항산화 효과(Talalay, 2000; Stahl et al., 2001; Mares-Perlman et al., 2001) 등 생리활성에 관한 연구가

상당수 보고되어 있다. 그러나 최근 세계적으로 소비량이 증가하고 있는 방울토마토의 생리활성 성분에 관한 연구는 충분하지 못한 실정으로 방울토마토의 lycopene, β -carotene 등의 carotenoids에 관한 소수의 연구 결과가 존재한다(Guil-Guerrero & Reboloso-Fuentes, 2009; Kim et al., 2015). 특히, 페놀성 화합물(phenolic compounds)의 종류 및 함량을 밝히려는 연구는 거의 없어 방울토마토의 식품학적 가치를 이해하기 위해서는 이에 대한 연구가 필요하다.

선행 연구(Kim & Ahn, 2014)에서는 국내산 방울토마토 단일 품종에 대해 아미노산 및 아미노산 대사산물, 그리고 폴리페놀 화합물을 알아 본 바 있다. 그러나 국내산 방울토마토의 식품학적 가치와 활용성을 알기 위해서는 더 다양한 품종의 생리활성 물질을 규명할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 국내산 방울토마토 3종에 대해 생리활성 성분인 lycopene, β -carotene을 정량하였고 페놀성 화합물을 HPLC와 LC-MS/MS를 사용하여 분리, 동정하고 함량을 측정하여 보았다. 본 연구의 결과는 우리나라에서 소비량이 증가하고 있는 국내산 방울토마토의 생리활성 성분을 규명함으로써 식품 소재로서의 유용성을 밝히는데 기

*Corresponding author: Jun Bae Ahn, Department of Food Service & Culinary Arts, Seowon University, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28660, Korea

Tel: +82-43-299-8461; Fax: +82-43-299-8460

E-mail: given@seowon.ac.kr

Received October 3, 2017; revised November 6, 2017; accepted November 16, 2017

여 할 수 있으리라 기대된다.

재료 및 방법

실험 재료

국내에서 재배되는 방울토마토 중 Summerking, Qutiquti, Minichal 3가지 품종을 실험에 사용하였다. 토마토는 부여 토마토시험장(Buyeon, Korea)에서 재배된 과실을 공급받아 사용하였다.

방울토마토 시료 제조

분석에 사용할 방울토마토 시료 준비를 위해서 Kim & Ahn (2014)의 방법을 사용하였다. 품종별 10 개체의 과실을 무작위로 선발하였다. 꼭지를 제거하고 과실을 약 1 cm 두께로 썰어 액체 질소에 침지하여 급속 동결하였다. 동결된 방울토마토를 동결건조기(Model PVTFD 10R, IIsinbiobase Co. Ltd., Yangju, Korea)를 사용하여 건조한 후 Wiley mill (Model 4, Thomas Scientific, Swedesboro, NJ, USA)로 분쇄하였다. 분쇄된 가루를 20 mesh 체로 걸러 통과된 분말을 분석에 활용하였다. 분말시료는 습기를 차단하기 위하여 실리카겔이 포함된 데시케이터에 넣고 -25°C에서 보관하였다.

Lycopene 및 β -carotene의 추출

방울토마토로부터 lycopene과 β -carotene 등 카로티노이드를 추출하기 위해서 Kim et al. (2015)의 방법을 변형하여 사용하였다. 동결건조 처리된 방울토마토 시료 0.5 g을 50 mL 삼각플라스크에 넣고 EtOH 20 mL를 가한 후 75°C 항온수조에서 10분간 진탕 하였다. 80% (v/v) KOH 5 mL를 넣고 다시 75°C 항온수조에서 10분간 진탕 한 후 5분간 얼음에 방치하고 hexane 5 mL와 동량의 증류수를 가하여 5분간 강하게 교반(stirring)하였다. 혼합액을 50 mL conical tube에 넣고 5°C, 3,000×g에서 3분간 원심분리한 후 상층액(hexane 층)을 회수하여 농축수기에 모았다. 방울토마토의 카로티노이드를 완전히 추출하기 위하여 원심분리 후 침전된 EtOH와 증류수 혼합액 층을 버리고 고형물에 EtOH 10 mL를 넣고 진동혼합 한 후 75°C 항온수조에서 10분간 진탕 하였다. 5분간 얼음에 방치하고 hexane 2.5 mL와 동량의 증류수를 가하여 강하게 진동혼합하여 원심분리 한 후 상층액을 회수하여 농축수기에 합하였다. 상기의 과정을 1회 더 반복하여 총 3회 추출한 후 상층액을 농축수기에 모아 감압 농축기로 40°C에서 완전히 건조하였다. 건조된 추출물에 dichloromethane:methanol (50:50, v/v) 용매 2 mL를 넣고 용해한 후 0.45 μ m syringe filter (SLCR013NL, Merk Millipore Korea, Daejeon, Korea)를 사용하여 여과하여 lycopene 및 β -carotene을 분석하는데 사용하였다.

Lycopene 및 β -carotene의 정량

방울토마토의 lycopene 및 β -carotene 함량을 분석하기 위해서는 HPLC (Shimadzu Prominace LC-20A, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 분석하였다.

방울토마토 카로티노이드 추출액은 20 μ L를 주입하였고 컬럼은 Inertsil ODS-3V (5 μ m, 4.6-250 mm) HPLC column (GL Sciences Inc., Tokyo, Japan)을 사용하였으며, photodiode array detector (SPD-M20A, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 검출하였다. 컬럼 온도는 30°C, 이동상은 acetonitrile/methanol/dichloromethane/n-hexane (50:40:5:5, v/v/v/v)이었으며 유속은 1.0 mL/min이었다. Lycopene과 β -carotene 표준물질(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)을 사용하여 함량을 정량하였다.

페놀성 화합물의 추출 및 정량

방울토마토의 페놀성 화합물을 추출, 분석하기 위해서는 Kim & Ahn (2014)의 방법을 사용하였다. 동결건조 시료 100 mg을 25 mL volumetric flask에 넣고 80% (v/v) 메탄올 25 mL를 가하였다. 추출 효율을 높이기 위하여 혼합액을 초음파 수조에 넣어 30°C에서 60분간 추출 한 후 Whatman No. 2 filter paper로 거르고 18,000×g에서 10분간 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 원심분리 상등액은 0.45 μ m syringe filter (SLCR013NL, Merk Millipore Korea)로 여과하여 분석 및 정량에 사용하였다.

페놀성 화합물의 분석 및 정량은 HPLC (Shimadzu Prominace LC-20A, Shimadzu)를 사용하였다. 시료 추출 여과액 주입량은 20 μ L였으며 컬럼은 Inertsil ODS-3V (5 μ m, 4.6-250 mm) HPLC column (GL Sciences Inc.), 검출기는 photodiode array detector (SPD-M20A, Shimadzu)를 사용하였다. 컬럼 온도는 30°C, 유속은 0.8 mL/min으로 유지하였다. Mobile phase는 acetonitrile과 0.5% (v/v) formic acid를 혼합하여 사용하였으며 시간별로 acetonitrile의 농도를 5% (0-5 min), 18% (5.1-30 min), 70% (30.1-90 min), 90% (90.1-100 min), 5% (100.1-120 min)로 조절하여 흘려주었다.

폴리페놀 성분의 함량을 정량하기 위해서는 5-caffeoylquinic acid (Sigma-Aldrich Co.) quercetin-3-rutinoside (Sigma-Aldrich Co.), naringenin chalcone (ChromaDex Inc., Irvine, CA, USA) 표준물질을 사용하여 함량을 정량하였다.

Mass spectrometry에 의한 페놀성 화합물의 동정

HPLC로 검출된 페놀성 화합물의 peak를 동정하기 위하여 HPLC (Agilent Technologies 1200 series, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)가 연결된 3200Q Trap LC-MS/MS 시스템(Applied Biosystems Inc., Foster City, CA, USA)을 사용하였다.

1차 분리를 위한 HPLC분석조건, 즉 컬럼, mobile phase 및 농도구배, 유속, 검출기 등은 상기의 HPLC 분석조건과

같았다. LC-MS/MS의 분석조건은 m/z 160-1200 범위에서 negative ion mode로 분석하였으며 collision gas는 헬륨, 이온의 분리는 2 Da로 하였다. LC-MS/MS 분석 결과를 선행연구 및 표준물질과 비교하여 미지의 페놀성 화합물의 peak를 동정하였다.

통계처리

시료는 3회 추출하여 분석하였으며 결과는 평균과 표준편차로 나타내었다. 통계처리는 IBM SPSS Statistics (Ver. 22, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 사용하여 일원분산분석(one-way ANOVA)을 시행한 후 Duncan's multiple range test를 통해 신뢰수준 95% ($p<0.05$)에서 유의차를 검증하였다.

결과 및 고찰

방울토마토 품종별 Lycopene의 함량

국내산 방울토마토 3종의 lycopene 함량을 알아본 결과는 Fig. 1과 같았다.

Qutiquti 품종과 Minichal 품종의 lycopene 함량은 각각 건조 중량 기준으로 69.40 mg/100 g, 69.07 mg/100 g으로 유사하였다. 반면 Summerking 품종에서 38.52 mg/100 g이 함유되어 있어 3종의 방울토마토 중 lycopene 함량이 가장 적었다.

Erge & Karadeniz (2011)는 터키산 일반 토마토 16종의 lycopene을 분석한 결과 평균 16.4 mg/100 g이라고 보고하였는데 이는 국내산 방울토마토에 비해 적은 함량이었다. Guil-Guerrero & Reboloso-Fuentes (2009)는 스페인산 방울토마토와 일반토마토의 lycopene 함량을 정량한 결과 방울토마토에서 35 mg/100 g, 일반토마토에서 최대 39 mg/100 g의 lycopene이 함유되어 있음을 밝혔는데 이는 국내

산 방울토마토 Summerking에 함유된 lycopene 함량과 유사하였다. 그리고 Kim et al. (2015)은 국내산 일반 토마토와 방울토마토의 lycopene 함량을 정량한 결과 일반토마토는 43.3 mg/100 g, 방울토마토는 42.2 mg/100 g의 lycopene을 포함한다고 하였는데 본 연구에 사용된 Qutiquti 품종과 Minichal 품종의 lycopene 함량에 비해 다소 낮은 값이었다. 반면, Ilahy et al. (2011)은 튀니지산 일반토마토 중에서 lycopene을 고농도로 함유한 품종을 조사한 결과 lycopene 함량이 97-254 mg/100 g에 달하는 4가지 품종을 보고한 바 있는데 이는 국내산 방울토마토 Qutiquti 품종과 Minichal 품종의 lycopene 함량에 비해 1.4-3.6배 이상 많은 양이었다. 이와 같은 결과는 토마토의 품종에 따른 차이뿐만 아니라 수확 시기에 따른 차이에서 기인 한 것으로 판단되는데 Gram et al. (1983)은 생육 단계에 따라 토마토의 색깔 변화와 lycopene의 함량 변화를 추적한 결과 개화 후 52일이 경과하여 푸른색이 남아있는 미숙과에 비해 개화 후 60일이 경과하여 진한 붉은색을 띠는 완숙과의 lycopene의 함량이 4배 이상 많았다고 보고한 바 있다.

방울토마토 품종별 β -carotene의 함량

국내산 방울토마토의 β -carotene을 정량한 결과는 Fig. 2와 같았다.

Summerking 품종과 Minichal 품종은 각각 2.30 mg/100 g, 2.25 mg/100 g의 β -carotene을 함유하고 있었고 Qutiquti 품종은 3.35 mg/100 g을 함유하고 있어 3가지 품종 중 가장 많은 β -carotene 함량을 보였다.

Erge & Karadeniz (2011)은 터키산 일반 토마토 16종에서 평균 3.0 mg/100 g의 β -carotene이 발견되었다고 하였는데 본 연구에 사용한 국내산 방울토마토 3종의 평균 β -carotene 함량(2.63 mg/100 g)에 비해 다소 높은 값을 보였다. Guil-Guerrero & Reboloso-Fuentes (2009)는 스페인산

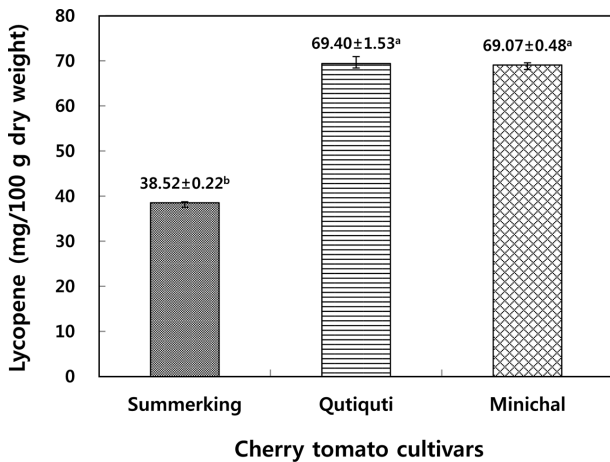


Fig. 1. Lycopene contents of domestic cherry tomato cultivars. Values on bars with different superscript letters are significantly different at $p<0.05$.

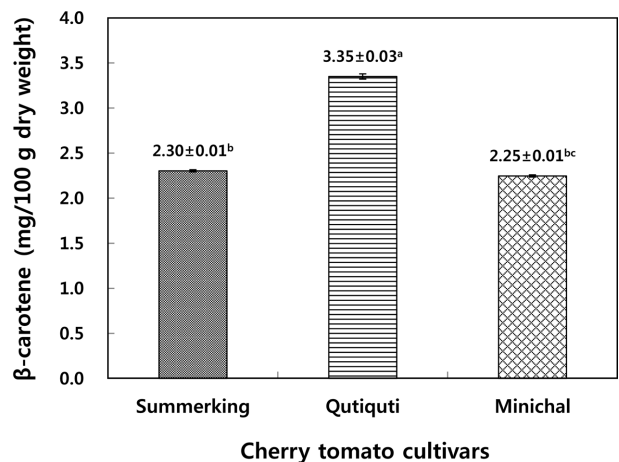


Fig. 2. β -Carotene contents of domestic cherry tomato cultivars. Values on bars with different superscript letters are significantly different at $p<0.05$.

방울토마토에서 7.3 mg/100 g, 일반토마토에서 최대 5.6 mg/100 g의 β -carotene이 함유 되었다고 하였는데 국내산 방울토마토에 비해 높은 함량을 보였다. 또한, Kim et al. (2015)의 연구에 의하면 국내산 일반토마토에는 12.66 mg/100 g, 방울토마토는 7.46 mg/100 g의 β -carotene이 함유되었음이 알려졌는데 본 연구를 통한 국내산 방울토마토 3종의 평균 β -carotene 함량(2.63 mg/100 g)에 비해 상당히 높은 함량을 보여 품종간 β -carotene 함량의 차이가 큼을 알 수 있었다. 이와 같이 생산지에 따라 β -carotene 함량이 차이를 보이는 것은 토마토의 품종의 차이와 생육 단계(숙성도)의 차이가 원인인 것으로 판단된다. Choi et al. (2010)은 생육 단계별 토마토의 아미노산, β -carotene, chlorophyll 등의 함량을 정량한 결과 진한 붉은색을 띠는 완숙과에 비해 푸른색이 남아 있는 미숙과가 β -carotene 함량이 더 높음을 확인한 바 있다.

페놀성 화합물 분석 및 동정

국내산 방울토마토 세가지 품종의 페놀성 화합물을 HPLC로 분리한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 방울토마토 추출액으로부터 단일 peak로 분리가 가능한 약 10개의 peak를 LC-MS/MS로 동정하여 보았다. 이 중 동정이 가능한 10개의 peak를 Fig. 3에 표시하였고 Table 1에 동정 결과를 나타내었다. 페놀성 화합물의 동정을 위해서는 190-400 nm 범위에서 최대 흡광도 파장, MS에 의한 주이온인 $[M-H]^-$ 의 m/z 값, MS/MS에 의한 ion fragment의 m/z 값을 활용하였고 선행 연구결과(Kim & Ahn, 2014)와 일반 토마토 flavonoid의 LC-Mass spectrometry 결과(Moco et al., 2006)를 기본으로 기타 선행 연구를 참고하여 페놀성 화합물을 동정하였다.

본 연구에서 peak 3, 4, 6, 7 및 10은 정확히 동정 할 수 있었으며 화합물의 구조를 Fig. 4에 제시하였다. Peak 3과 4는 최대 흡광도 파장이 248, 326 nm, 주이온($[M-H]^-$)의 m/z 값이 353.3, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 191로 동일하여 이성질체로 추정하였다. 선행 연구(Ana et al., 2004)에

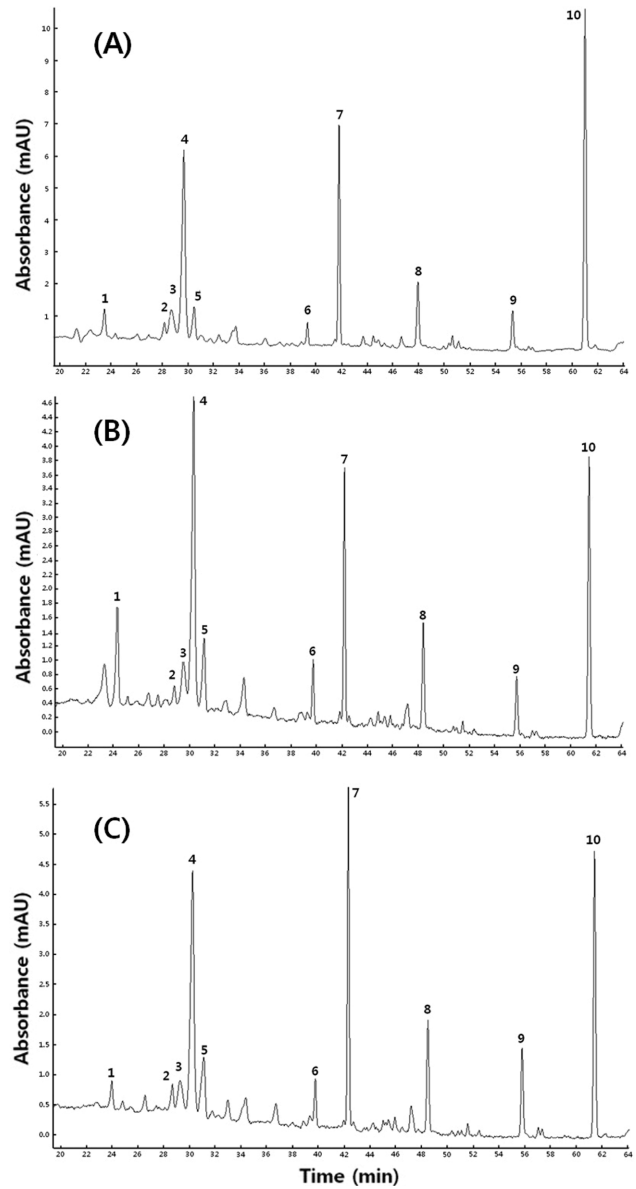


Fig. 3. HPLC chromatograms of phenolic compound from domestic cherry tomato cultivars. (A): Summerking, (B): Qutiquti, (C): Minichal

Table 1. Identification of phenolic compounds in three domestic cherry tomato cultivars

Peak No.	UV/VIS λ_{max} (nm)	$[M-H]^-$ (m/z)	MS/MS ion fragments	Identification
1	292, 244	341.2	179.2, 179.0, 135.0	caffeic acid-hexose isomer I (CHI)
2	316, 248	341.3	221.3, 179.2, 135.0	caffeic acid-hexose isomer II (CHII)
3 ¹⁾	326, 248	353.3	191.2, 191.0	3-caffeoylquinic acid (3-CQA)
4 ¹⁾	326, 248	353.3	191.2, 191.0	5-caffeoylquinic acid (5-CQA)
5	326, 248	353.2	273, 204, 191.0	caffeoylquinic acid isomer (CQAI)
6 ¹⁾	354, 254	741.1	301.1, 300.2	quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR)
7 ¹⁾	354, 256	609.1	301.1, 300.1	quercetin-3-rutinoside (Q-3-R)
8	328, 250	515.4	354.0, 191.0, 179.1, 173.2, 135.0	di-caffeoylquinic acid (di-CQA)
9	328, 250	677.1	353.0, 191.0, 173.2, 135.0	tri-caffeoylquinic acid (tri-CQA)
10 ¹⁾	366, 250	271.1	151.1, 119.0	naringenin chalcone (NGC)

¹⁾Identified exactly by comparing with standard compound or literature

의하면 burr parsley로부터 peak 3, 4와 동일한 UV/Vis spectrum, 주이온 및 MS/MS의 m/z 값을 갖는 페놀성 화합물이 분리되어 3-caffeoylquinic acid로 동정된 바 있다. 그리고 Kim & Ahn (2014)은 방울토마토 Betatini 품종으로부터 peak 3, 4와 동일한 최대 흡광도, 주이온 및 MS/MS의 m/z 값을 갖는 물질을 분리하여 각각 3-caffeoylquinic acid와 5-caffeoylquinic acid로 동정하였다. Peak 3과 4를 구분하기 위하여 5-caffeoylquinic acid 표준품을 HPLC, LC-MASS로 확인한 결과 retention time, 최대 흡광도, 주이온 및 MS/MS의 m/z 값이 peak 4와 일치하여 peak 4를 5-caffeoylquinic acid (5-CQA), peak 3을 3-caffeoylquinic acid (3-CQA)로 동정하였다.

Peak 6은 최대 흡광도가 354, 254 nm, 주이온의 m/z 값이 741, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 301, 300이었다. Moco et al. (2006)은 일반 토마토로부터 주이온의 m/z 값이 741, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 301인 물질을 분리하여 quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose (quercetin trisaccharide)로 동정하였고 Choi et al. (2010)도 동일한 물질이 quercetin-3-apiosylrutinoside임을 확인한 바 있다. 따라서 peak 6을 quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR)로 동정하였다.

Peak 7은 최대 흡광도와 MS/MS ion fragment의 m/z 값이 peak 6과 일치하였으나 주이온의 값이 609.1로 분자량이 서로 다른 물질임을 알 수 있었다. Choi et al. (2011)은 대추로부터 peak 7과 최대 흡광도, 주이온의 m/z 값, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 일치하는 물질을 분리하여 quercetin-3-rutinoside (rutin)로 동정하였는데 peak 7은 peak 6인 quercetin-3-apiosylrutinoside에서 5탄당(pentose)이 유리된 물질이었다. 확인을 위하여 quercetin-3-rutinoside 표준물질을 사용하여 LC-MS/MS 분석을 시행한 결과 peak 7과 주이온의 m/z 값, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 일치하여 peak 7을 quercetin-3-rutinoside (Q-3-R)로 동정하였다.

Peak 10은 최대 흡광도가 250, 366 nm, 주이온의 m/z 값이 271, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 151, 119이었는데 Moco et al. (2006)은 일반 토마토로부터 주이온 및 MS/MS의 m/z 값이 일치하는 물질을 분리하여 naringenin chalcone으로 동정하였다. 확인을 위하여 naringenin chalcone 표준물질을 사용하여 LC-MS/MS 분석을 시행한 결과 peak 10과 주이온의 m/z 값, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 일치하여 peak 10을 naringenin chalcone (NGC)로 동정하였다.

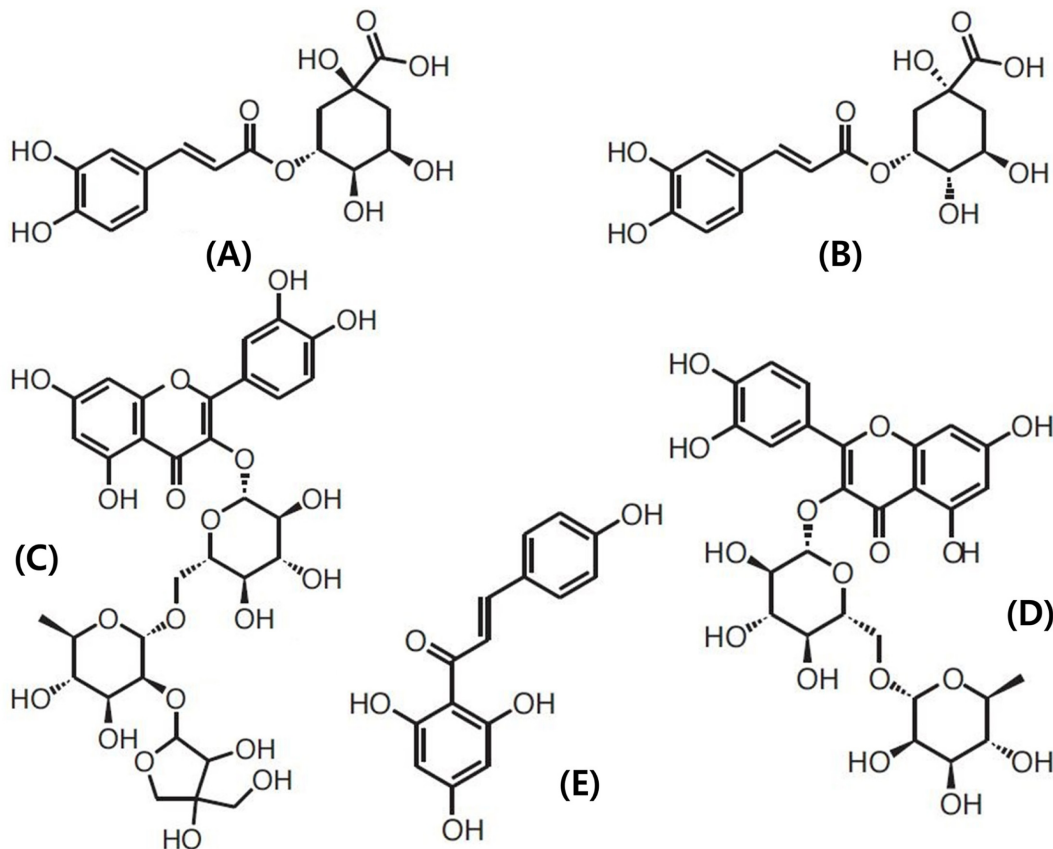


Fig. 4. Structures of identified phenolic compounds in domestic cherry tomato cultivars. (A): 3-caffeoylquinic acid, (B): 5-caffeoylquinic acid, (C): quercetin-3-apiosylrutinoside, (D): quercetin-3-rutinoside, (E): naringenin chalcone.

한편, peak 1, 2, 5, 8 및 9는 본 연구에서 정확히 동정되지 않아 부분 동정하였다. Peak 1, 2는 주이온의 m/z 값이 341로 일치하였으나 MS/MS ion fragment 패턴에 다소 차이가 있었으며 최대 흡광도가 서로 달랐다. 즉, 분자량은 같으나 화학구조에 차이가 있는 화합물이라 추정할 수 있었다. MS/MS ion fragment의 m/z 값 중 179, 135는 caffeic acid의 고유한 MS/MS fragment로 알려져 있어(Moco et al., 2006) peak 1, 2 모두 caffeic acid의 유도체라고 판단되었다. Moco et al. (2006)과 Mullen et al. (2007)은 일반 토마토와 과일 주스로부터 peak 1과 같은 주이온의 m/z 값, MS/MS ion fragment 패턴을 보이는 물질을 분리하여 caffeic acid-hexose라고 동정하였다. 따라서 본 연구에서도 hexose의 종류와 결합 위치는 알 수 없으나 peak 1을 caffeic acid-hexose isomer I (CHI)라고 부분 동정하였고 peak 2를 caffeic acid-hexose isomer II (CHI)로 부분 동정하였다.

Peak 5는 최대 흡광도가 248, 326 nm, 주이온의 m/z 값이 353, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 273, 204, 191이었는데 주이온의 m/z 값과 최대 흡광도가 peak 3, 4와 같았다. 또한, MS/MS ion fragment의 m/z 값 중 191은 caffeoylquinic acid의 전형적인 특징이다. 즉, peak 5는 3-caffeoylquinic acid로 동정된 peak 3과 5-caffeoylquinic acid로 동정된 peak 4와 분자량은 같으나 결합 방식이 3-caffeoylquinic acid, 5-caffeoylquinic acid와는 다른 이성질 체임을 알 수 있었다. 따라서 peak 5를 caffeoylquinic acid isomer (CQAI)로 부분 동정하였다.

Peak 8과 9는 최대 흡광도가 250, 328 nm, 주이온의 m/z 값이 각각 515, 677, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 각각 354, 191, 179, 173, 135 및 353, 191, 173, 135를 보였는데 최대 흡광도가 peak 3, 4와 거의 같고 MS/MS ion fragment 중 m/z 값이 191인 ion fragment를 포함하고 있어 caffeoylquinic acid의 유도체로서 분자량이 다른 물질이었다. Moco et al. (2006)과 Choi et al. (2010)은 일반 토마토로부터 Peak 8과 9와 최대 흡광도, LC-MS/MS 결과가 거의 일치하는 물질을 분리하여 각각 di-caffeoylquinic acid와 tri-caffeoylquinic acid라 하였는데 본 연구에서도 결합 위치는 알 수 없으나 peak 8을 quinic acid에 2개의 caffeic acid가 결합한 di-caffeoylquinic acid (di-CQA), peak 9를

quinic acid에 3개의 caffeic acid가 결합한 tri-caffeoylquinic acid (tri-CQA)로 부분 동정하였다.

폴리페놀 화합물의 함량

국내산 방울토마토에 포함된 페놀성 화합물의 함량은 Table 2와 같았다. 페놀성 화합물은 정확히 동정된 3-caffeoylquinic acid (3-CQA), 5-caffeoylquinic acid (5-CQA), quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR), quercetin-3-rutinoside (Q-3-R), naringenin chalcone (NGC)에 대해 함량을 정량하였다. 5-CQA, Q-3-R 및 NGC의 함량은 표준 물질을 사용하여 정량하였고 3-CQA의 함량은 5-CQA 표준물질을, Q-3-AR의 함량은 Q-3-R 표준물질을 사용하여 측정하였다.

국내산 방울토마토에서 분리, 동정된 성분 중 NGC가 가장 많은 함량을 차지하였다. NGC는 알리지 억제효과(Yamamoto et al., 2004; Iwamura et al., 2010), 염증억제효과(Hirai et al., 2007), 비만억제 효과(Horiba et al., 2010) 등이 잘 알려진 생리활성 물질인데 국내산 방울토마토에는 78.2-222.9 mg/100 g 수준으로 함유되어 있었다. 특히, Summerking 품종에는 222.9 mg/100 g으로 매우 높은 농도의 NGC가 함유되어 있음이 밝혀져 NGC의 좋은 급원임을 알 수 있었다. 그 다음으로 많은 함량을 차지한 페놀성 물질은 rutin으로도 불리는 Q-3-R이었다.

Q-3-R은 항산화 효과(Metodiewa et al., 1997), 혈액응집 억제(Navarro-Núñez et al., 2008), 천식억제작용(Jung et al., 2007) 등 생리활성이 밝혀진 물질로 국내산 방울토마토에 24.3-50.8 mg/100 g이 함유되어 있었다. 또한, 5-CQA는 항산화 및 항스레스 효과(Iwai et al., 2004; Zhao et al., 2008), 항당뇨 및 항비만 효과(Bouidielal et al., 2012; Liu et al., 2015), 항암 활성(Lee et al., 2014; Murad et al., 2015) 등이 밝혀진 생리활성 물질이다. 국내산 방울토마토에는 5-CQA가 31.8-47.6 mg/100 g으로 Q-3-R와 비슷한 수준으로 함유되어 있었다. 그 외에도 3-CQA와 Q-3-AR이 각각 2.2-3.4 mg/100 g과 6.1-7.3 mg/100 g으로 소량 함유되어 있었다. 상기의 결과로 국내산 방울토마토는 lycopene, β -carotene뿐만 아니라 페놀성 화합물이 풍부하게 함유되어 있어 생리활성 물질의 좋은 급원임을 알 수 있었다.

Table 2. Concentration of five identified phenolic compounds in three domestic cherry tomato cultivars (mg/100 g dry weight)

Cherry tomato cultivar	3-CQA ¹⁾	5-CQA	Q-3-AR	Q-3-R	NGC
Summerking	2.42±0.10 ^{b2)}	47.67±0.27 ^a	6.10±0.11 ^b	50.85±0.17 ^a	222.95±0.79 ^a
Qutiquti	2.25±0.10 ^b	31.86 ±0.36 ^c	7.30±0.26 ^a	24.31±0.29 ^c	78.28±0.53 ^c
Minichal	3.43±0.22 ^a	32.60±0.25 ^b	7.26±0.38 ^a	41.31±0.15 ^b	97.23±0.19 ^b
F-value	35.038 ^{***3)}	1,828.784 ^{***}	12.212 ^{**}	8,098.155 ^{***}	39,472.881 ^{***}

¹⁾ Abbreviations: 3-CQA, 3-caffeoylquinic acid; 5-CQA, 5-caffeoylquinic acid; Q-3-AR, quercetin-3-apiosylrutinoside; Q-3-R, quercetin-3-rutinoside; NGC, naringenin chalcone

²⁾ Values in the same column with different superscript letters are different significantly at $p < 0.05$.

³⁾ Statistical significance level: ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$

요 약

본 연구는 국내에서 소비량이 증가하고 있는 방울토마토의 식품소재로서의 가치를 규명하기 위하여 국내산 방울토마토 세가지 품종(Summerking, Qutiquti, Minichal)에 대해 lycopene, β -carotene의 함량과 페놀성 화합물을 LC-MS/MS로 분리, 동정하여 함량을 알아보았다.

Qutiquti 품종과 Minichal 품종의 lycopene은 각각 건조중량 기준으로 69.40 mg/100 g과 69.07 mg/100 g이 함유되어 있었고 Summerking 품종에는 38.52 mg/100 g이 함유되어 있었다. β -Carotene을 정량한 결과 Summerking 품종과 Minichal 품종은 각각 2.30 mg/100 g과 2.25 mg/100 g을 함유하고 있었고 Qutiquti 품종은 3.35 mg/100 g을 함유하고 있어 3가지 품종 중 가장 많은 β -carotene 함량을 보였다. 페놀성 화합물을 HPLC로 분리하고 LC-MS/MS로 동정한 결과 3-caffeoylquinic acid (3-CQA), 5-caffeoylquinic acid (5-CQA), quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR), quercetin-3-rutinoside (Q-3-R) 및 naringenin chalcone (NGC) 등 5가지 화합물이 정확히 동정되었고 caffeic acid-hexose isomer 2종, caffeoylquinic acid isomer (CQAI), di-caffeoylquinic acid (di-CQA) 및 tri-caffeoylquinic acid (tri-CQA) 등 5종의 화합물이 부분 동정되었다. 국내산 방울토마토에는 페놀성 화합물 중에서는 공통적으로 NGC이 가장 많이 발견되었는데 78.2-222.9 mg/100 g 수준으로 함유되어 있었다. 특히, Summerking 품종에는 222.9 mg/100 g으로 매우 높은 농도의 NGC이 함유되어 있었다. 또한, Q-3-R과 5-CQA도 각각 24.3-50.8 mg/100 g과 31.8-47.6 mg/100 g으로 상당량 함유되어 있었다. 본 연구의 결과로 볼 때 국내산 방울토마토는 다양한 생리활성 물질을 포함하고 있어 생리활성 식품소재로서 활용 가치가 매우 높다고 할 수 있다.

References

- Ana P, Franz B, Žželjan M, Ana M, Biljana N, Nikola K. 2009. Identification and quantification of flavonoids and phenolic acids in burr parsley (*Caucalis platycarpus* L.), using high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry. *Molecules* 14: 2466-2490.
- Boudjelal A, Henchiri C, Siracusa L, Sari M, Ruberto G. Compositional analysis and in vivo anti-diabetic activity of wild Algerian *Marrubium vulgare* L. infusion. *Fitoterapia* 83: 286-292.
- Choi SH, Ahn JB, Kozukue N, Levin CE, Friedman M. 2011. Distribution of free amino acids, flavonoids, total phenolics, and antioxidative activities of jujube (*Ziziphus jujuba*) fruits and seeds harvested from plants grown in Korea. *J. Agric. Food Chem.* 59: 6594-6604.
- Choi SH, Lee SH, Kim HJ, Lee IS, Nobuyuki K, Levin CE, Friedman M. 2010. Changes in free amino acid, phenolic, chlorophyll, carotenoid, and glycoalkaloid contents in tomatoes during 11 stages of growth and inhibition of cervical and lung human cancer cells by green tomato extracts. *J. Agric. Food Chem.* 58: 7547-7556.
- Davies JN, Hobson GE. 1981. Constituents of tomato fruit - the influence of environment, nutrition, and genotype. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 15: 205-280.
- Edward G. 1999. Tomatoes, tomato-based products, lycopene and cancer. *J. Natl. Cancer Inst.* 91: 317-331.
- Edward G, Eric BR, Yan L, Meir JS, Walter CW. 2002. A prospective study of tomato products, lycopene and prostate cancer risk. *J. Natl. Cancer Inst.* 94: 391-398.
- Erge HS, Karadeniz F. 2011. Bioactive compounds and antioxidant activity of tomato cultivars. *Int. J. Food Prop.* 14: 968-977.
- Friedman M. 2002. Tomato glycoalkaloids : role in the plant and in the diet. *J. Agric. Food Chem.* 50: 5751-5780.
- Frusciante L, Carli P, Ercolano MR, Pernice R, Di Matteo A, Fogliano V, Pellegrini N. 2007. Antioxidant nutritional quality of tomato. *Mol. Nutr. Food Res.* 51: 609-617.
- Giovannucci E. 2005. Tomato products, lycopene, and prostate cancer: A review of the epidemiological literature. *J. Nutr.* 135: 2030S-2031S.
- Gougoulias N, Papachatzis A, Kalorizou H, Vagelas I, Giurgiulescu L, Chouliaras N. 2012. Total phenolic, lycopene and antioxidant activity of hydroponically cultured tomato sandin F1. *Carpathian J. Food Sci. Technol.* 4: 46-51.
- Gram EH, Peter A, Timothy JD. 1983. Assessing the color of tomato fruit during ripening. *J. Sci. Food Agric.* 34: 286-292.
- Guil-Guerrero JL, Reboloso-Fuentes MM. 2009. Nutrient composition and antioxidant activity of eight tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties. *J. Food Compos. Anal.* 22: 123-129.
- Hirai S, Kim YI, Goto T, Kang MS, Yoshimura M, Obata A, Yu R, Kawada T. 2007. Inhibitory effect of naringenin chalcone on inflammatory changes in the interaction between adipocytes and macrophages. *Life Sci.* 81: 1272-1279.
- Horiba T, Nishimura I, Nakai Y, Abe K, Sato R. 2010. Naringenin chalcone improves adipocyte functions by enhancing adiponectin production. *Mol. Cellular Endocrinol.* 323: 208-214.
- Ilahy R, Hdider C, Lenucci MS, Tlili I, Dalessandro G. 2011. Antioxidant activity and bioactive compound changes during fruit ripening of high-lycopene tomato cultivars. *J. Food Compos. Anal.* 24: 588-595.
- Iwai K, Kishimoto N, Kakino Y, Mochida K, Fujita T. 2004. In vitro antioxidative effects and tyrosinase inhibitory activities of seven hydroxycinnamoyl derivatives in green coffee beans. *J. Agric. Food Chem.* 52: 4893-4898.
- Iwamura C, Shindoda K, Yoshimura M, Watanabe Y, Obata A, Nakayama T. 2010. Naringenin chalcone suppresses allergic asthma by inhibiting the Type-2 function of CD4 T cells. *Allergol. Int.* 59: 67-73.
- Jung CH, Cho CH, Kim CJ. 2007. Anti-asthmatic action of quercetin and rutin in conscious guinea-pigs challenged with aerosolized ovalbumin. *Arch. Pharm. Res.* 30: 1599-1607.
- Kim HK, Chun JH, Kim SJ. 2015. Method Development and Analysis of Carotenoid Compositions in Various Tomatoes. *Korean J. Environ. Agric.* 34: 196-203.
- Kim HY, Ahn JB. 2014. Physicochemical properties of a Betatini variety of *Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme* (cherry tomato). *Food Eng. Prog.* 18: 222-228.

- Lee HB, Yang CB, YU TJ. 1972. Studies on the chemical composition of some fruit vegetables and fruits in Korea (I). Korean J. Food Sci. Technol. 4: 36-43.
- Lee HN, Joo JH, Oh JS, Choi SW, Seo DW. 2014. Regulatory effects of *Siegesbeckia glabrescens* on non-small cell lung cancer cell proliferation and invasion. Am. J. Chin. Med. 42: 453-463.
- Lee MS, Kim GH. 1986. Quality evaluation of raw tomato fruits. J. Food Sci. 18: 335-338.
- Liu SL, Peng BJ, Zhong YL, Liu YL, Song Z, Wang Z. 2015. Effect of 5-caffeoylquinic acid on the NF- κ B signaling pathway, peroxisome proliferator-activated receptor gamma 2, and macrophage infiltration in high-fat diet-fed Sprague-Dawley rat adipose tissue. Food Funct. 6: 2779-2786.
- Lugasi A, Bíró L, Hóvárie J, Sági KV, Brandt S, Barna É. 2003. Lycopene content of foods and lycopene intake in two groups of the Hungarian population. Nutr. Res. 23: 1035-1044.
- Mares-Perlman JA, Fisher AI, Klein R, Patla M, Block G, Millen AE, Wright JD. 2001. Lutein and zeaxanthin in the diet and serum and their relation to age-related maculopathy in the third national health and nutrition examination survey. Am. J. Epidemiol. 153: 424-432.
- Metodiewa D, Kochman A, Karolczak S. 1997. Evidence for anti-radical and antioxidant properties of four biologically active N,N-Diethylaminoethyl ethers of flavone oximes: A comparison with natural polyphenolic flavonoid rutin action. IUBMB Life 41: 1067-1075.
- Moco S, Bino RJ, Vorst O, Verhoeven HA, Groot J, van Beek TA, Vervoort J, Ric de Vos CH. 2006. A liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolome database for tomato. Plant Physiol. 141: 1205-1218.
- Mullen W, Marks SC, Crozier A. 2007. Evaluation of phenolic compounds in commercial fruit juices and fruit drinks. J. Agric. Food Chem. 55: 3148-3157.
- Murad LD, Soares NC, Brand C, Monteiro MC, Teodoro AJ. 2015. Effects of caffeic and 5-caffeoylquinic acids on cell viability and cellular uptake in human colon adenocarcinoma cells. Nutr. Cancer 67: 532-542.
- Navarro-Núñez L, Lozano ML, Palomo M, Martínez C, Vicente V, Castillo J, Benavente-García O, Diaz-Ricart M, Escolar G, Rivera J. 2008. Apigenin inhibits platelet adhesion and thrombus formation and synergizes with aspirin in the suppression of the arachidonic acid pathway. J. Agric. Food Chem. 56: 2970-2976.
- Oshima S, Ojima F, Sakamoto H, Ishiguro Y, Terao J. 1998. Supplementation with carotenoids inhibits singlet oxygen-mediated oxidation of human plasma low-density lipoprotein. J. Agric. Food Chem. 44: 2306-2309.
- Ryu BH, Moon KD, Kim SD, Sohn TH. 1990. The changes of hardness and mineral components of tomato fruits during ripening. J. Korean Soc. Food Nutr. 19: 115-120.
- Stahl W, Heinrich U, Wiseman S, Eichler O, Sies H, Tronnier H. 2001. Dietary tomato paste protects against ultraviolet light-induced erythema in human. J. Nutr. 131: 1449-1451.
- Talalay P. 2000. Chemoprotection against cancer by induction of phase 2 enzymes. Biofactors 2: 5-11
- Toma RB, Frank GC, Nakayama K, Fawfik E. 2008. Lycopene content in raw tomato varieties and tomato products. J. Food Service 19: 127-132.
- Yamamoto T, Yoshimura M, Yamaguchi F, Kouchi T, Tsuji R, Saito M, Obata A, Kikuchi M. 2004. Anti-allergic activity of naringenin chalcone from a tomato skin extract. Biosci. Biotechnol. Biochem. 68: 1706-1711.
- Zhao Z, Shin HS, Satsu H, Totsuka M, Shimizu M. 2008. 5-caffeoylquinic acid and caffeic acid down-regulate the oxidative stress- and TNF- α -induced secretion of interleukin-8 from Caco-2 cells. J. Agric. Food Chem. 56: 3863-3868.