

황색 방울토마토의 영양성분 및 생리활성 물질분석

Nutritional and Bioactive Compounds of Yellow Cherry Tomato

최석현

서원대학교 호텔외식조리학부

Suk-Hyun Choi(mosimosi21@seowon.ac.kr)

요약

본 연구는 황색 방울토마토의 일반성분, 생리활성 성분의 분포를 규명함으로써 식품재료로서의 활용가치를 알아보기 위해 실험하였다. 17종의 유리아미노산이 발견되었고 그 중 L-글루탐산(45.15%), L-글루타민(22%) 및 L-아스파르트산(11%)이 주된 아미노산이었다. 또한, 필수아미노산 중 L-트립토판을 제외한 8종의 필수아미노산이 포함되어 있었다. 아미노산 대사산물 중 생리활성이 잘 알려진 γ -aminobutyric acid(GABA)가 258.58 mg/100 g 다량 포함되어 있었다. Lycopene(2.18 mg/100 g) 함량은 붉은 토마토에 비해 상대적으로 적었으나 β -carotene(9.90 mg/100 g)은 상대적으로 많이 함유되어 있었다. 또한, naringenin chalcone, quercetin-3-rutinoside(rutin), 5-caffeoylquinic acid, 3-caffeoylquinic acid, quercetin-3-apiosylrutinoside 등 다양한 기능성을 갖는 폴리페놀 화합물이 발견되었다. 이와 같은 결과를 통해 황색 방울토마토가 영양적으로 우수한 식품소재이며 생리활성 성분의 급원으로 기능성 식품 소재로서의 활용성도 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

■ 중심어 : | 황색 방울토마토 | 아미노산 | 아미노산 대사산물 | 폴리페놀 | 생리활성 성분 |

Abstract

This study was carried out to investigate the value of yellow cherry tomato as a food material. Contents of nutritional and bioactive compound were determined from yellow cherry tomato. 17 of amino acids occurred. L-Glutamic acid (45.15%), L-glutamine (22%) and L-aspartic acid (11%) were the main amino acids. 8 of essential amino acids were found except tryptophan. γ -aminobutyric acid (GABA) was found in high concentration (258.58 mg/100g). Contents of Lycopene and β -carotene were 2.18 mg/100 g and 9.90 mg/100 g, respectively. Yellow cherry tomato contained naringenin chalcone, quercetin-3-rutinoside(rutin), 5-caffeoylquinic acid, 3-caffeoylquinic acid, and quercetin-3-apiosylrutinoside that have various bioactivities. These results revealed that yellow cherry tomato would be very useful and valuable food material.

■ keyword : | Yellow Cherry Tomato | Amino Acid | Amino Acid Metabolite | Polyphenol | Bioactive Compound |

I. 서론

토마토는 세계적으로 소비가 많은 과일이며 비타민, 무기질 및 각종 생리활성 물질이 풍부하게 함유된 건강

식품으로 알려져 있다[1]. 토마토에 포함된 성분 중 lycopene과 β -carotene 등 carotenoids는 전립선암 억제 효과[2][3], 항산화효과[4], 저밀도지단백질의 산화억제 효과[5] 등이 밝혀졌다.

접수일자 : 2019년 12월 30일

수정일자 : 2020년 01월 20일

심사완료일 : 2020년 01월 20일

교신저자 : 최석현, e-mail : mosimosi21@seowon.ac.kr

국내에서는 일반 토마토와 방울토마토가 재배되고 있고 육종을 통해 다양한 품종의 토마토 및 방울토마토가 농가에 보급되어 있다[6]. 국내외 연구자들에 의해 일반 토마토의 이화학적 성분에 관한 연구는 비교적 많이 수행되었는데 생육환경 및 숙도에 따라 영양성분 및 생리활성 성분의 종류와 분포가 변하며 품종 간에도 많은 차이가 있음이 보고되어 있다[7].

반면 방울토마토의 영양성분 및 생리활성 성분에 대한 연구는 아직 미진한 실정으로 최근에 생식용뿐만 아니라 가공품으로의 소비량이 늘어나고 있어 영양성분 및 생리활성 성분에 대한 체계적인 연구를 통해 식품학적 가치를 규명하는 것이 필요하다.

방울토마토는 일반 토마토에 비해 당도가 2-3도 가량 높고 유기산 함량도 많은 채소이며 방울토마토의 일반성분, 비타민 A, 비타민 C, 카로티노이드 등의 함량과 항산화효과에 관한 연구[8], ACE 저해효과와 lectin의 생화학적 특징에 관한 연구[9] 등이 소수 보고되어 있다. 그러나 상기의 선행 연구에서는 붉은 방울토마토를 대상으로 주로 영양성분에 대한 연구가 주류를 이루고 있으며 황색 방울토마토와 같은 다양한 색상의 방울토마토에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 최근 소비량이 증가하고 있는 방울토마토를 생식용도 이외에 다양한 가공제품의 원료로 활용할 수 있도록 이용성을 높이기 위해서는 붉은 방울토마토의 영양성분이나 생리활성 성분에 관한 연구뿐만 아니라 황색 방울토마토 등 다양한 종류와 색상의 방울토마토의 유용성분에 관한 연구가 폭넓게 이루어져야 할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 국내에서 재배된 황색 방울토마토 Jiconorang 품종의 일반성분, 유리아미노산, 아미노산 대사산물, lycopene과 β -carotene 및 폴리페놀 화합물의 분포를 알아보았다. 또한, 폴리페놀 화합물을 HPLC, LC-MS/MS로 분석, 동정하여 황색 방울토마토에 포함된 생리활성 물질을 규명함으로써 황색 방울토마토의 식품학적 가치를 알아보았으며 이와 같은 결과는 황색 방울토마토의 식품원료로서의 활용성을 증대시키는데 기여 할 것으로 기대 된다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

황색 방울토마토 Jiconorang은 2019년 5월 충남 부여 토마토시험장(Chung-Nam, Korea)에서 제공받아 사용하였다. 균일한 크기의 황색 방울토마토 20개의 꼭지부분을 제거하고 과육을 3-5mm 두께로 잘게 썰어 동결한 후 동결건조기(model PVTFD 10R, ILSINBIOTEC Co., Ltd. Korea)를 사용하여 건조하였다. 동결건조된 방울토마토를 Wiley mill(Thomas Model 4, Thomas Scientific, Swedesboro, NJ, USA)로 신속히 분쇄한 후 20 mesh 체로 거른 후 분말 시료를 제조하였다. 시료는 습기, 빛 등 외부 요인의 영향을 차단할 수 있도록 실리카겔이 포함된 건조 데시케이터에 시료를 넣고 -25°C에서 보관하면서 분석에 사용하였다.

2. 수분함량 및 조단백질 정량

수분함량을 정량하기 위해서 동결건조 전, 후의 질량 차이를 비교하였다. 과육을 3-5 mm 두께로 썰어 동결 건조 수기에 넣고 무게를 측정하고 동결건조 후 수기와 함께 105°C dry oven에서 함량에 도달할 때까지 건조한 후 건조 전, 후 질량차이를 측정하여 수분함량을 정량하였다. 조단백질함량은 시료 1.5 g을 채취하여 Kieltec 2300 Analyzer Unit(Foss, Sweden)을 사용하여 정량하였다. 기기 공급자의 manual에 따라 시료 100 g 당 조단백질 함량을 측정하였다.

3. Lycopene 및 β -carotene의 추출 및 정량

Lycopene과 β -carotene을 추출하기 위해서 Hexane 추출법을 사용하였다[10]. 동결건조 방울토마토 시료 0.5 g에 EtOH 20 ml를 넣고 75°C 항온수조에서 10분간 진탕 추출한 후 80% (V/V) KOH 5 ml를 가하고 5분간 얼음에 방치하였다. hexane 5 ml와 동량의 증류수를 가하여 5분간 강하게 교반(stirring)한 후 혼합액을 50 ml conical tube에 넣고 5°C, 3,000 × g에서 3분간 원심분리하여 상층액(hexane 층)을 회수하였다. 상층액을 농축수기에 모아 감압 농축기로 40°C에서 완전히 건조하고 dichloromethane:methanol (50:50, v/v) 용매 2 ml를 넣고 용해한 후 0.45 μ m syringe filter (SLCR013NL, Merk Millipore

Korea, Daejeon-si, Korea)를 통과시켜 lycopene 및 β -carotene을 분석에 사용하였다.

Lycopene 및 β -carotene 함량 분석에는 HPLC (Shimadzu Prominace LC-20A, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하였다. 추출액은 20 μ L를 주입하였고 분리를 위한 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)로 검출 및 정량하였다. 분석 조건은 컬럼 온도가 30 $^{\circ}$ C, 이동상은 acetonitrile/methanol/dichloromethane/n-hexane (50:40:5:5, v/v/v/v)이었으며 1.0 mL/min의 속도로 흘러주었다.

4. 폴리페놀 화합물의 추출 및 정량

방울토마토의 페놀성 화합물을 추출, 분석하기 위하여 동결건조 시료 100 mg을 80% (v/v) 메탄올 25mL를 가하여 추출하였다. 30 $^{\circ}$ C 초음파 수조에서 60분간 추출 한 후 Whatman No. 2 filter paper로 거르고 18,000 \times g에서 10분간 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 상등액을 0.45 μ m syringe filter (SLCR013NL, Merk Millipore Korea)로 여과하여 분석 및 정량에 사용하였다.

폴리페놀 화합물의 분석은 HPLC (Shimadzu Prominace LC-20A, Shimadzu)를 사용하였다. 추출액 20 μ L를 분주하였고 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. 이동상은 acetonitrile과 0.5% (v/v) formic acid를 혼합하여 사용하였고 acetonitrile의 농도를 시간별로 5% (0-5 min), 18% (5-30 min), 70% (30-90 min), 90% (90-100 min), 5% (100-120 min)로 농도 구배를 주어 흘러주었다.

5. 폴리페놀 화합물의 동정

검출된 폴리페놀 화합물을 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. LC-MS/MS의 분석은 m/z 160-1200, negative ion mode, collision gas는 헬륨, 이온의 분리는 2 Da로 하였다. 검출된 폴리페놀 화합물의 동정은 선행 연구결과 및 표준물질의 LC-MS/MS 패턴과 비교하여 실시하였다.

6. 통계분석

실험은 동일한 과정으로 3회 이상 반복하였으며 결과는 평균 \pm 표준편차로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 황색 방울토마토의 일반적인 특성

황색 방울토마토 Jiconorang 품종의 외관은 황색을 띠며 길이와 폭이 각각 44.41 mm, 28.52 mm로 타원형을 이루고 있으며 무게는 21.98 g이었다. 수분함량은 생과 100g에 대한 수분함량으로 89.27%이었으며 조단백질은 건조 중량 100g에 대해 8.70%의 함량을 보였다[Table 1].

Table 1. Dimensions, weight, moisture and crude protein contents of yellow cherry tomato

Color	Length (mm)	Width (mm)	Weight (g)	Moisture (% wet weight)	Protein (% dry weight)
yellow	44.41 \pm 0.65	28.52 \pm 0.72	21.98 \pm 0.31	89.27 \pm 0.73	8.70 \pm 0.08

n=3

2. 유리아미노산의 조성

황색 방울토마토 Jiconorang 품종의 유리아미노산의 함량을 분석한 결과 L-글루탐산(L-Glu), L-글루타민(L-Gln), L-아스파르트산(L-Asp) 등 17종의 아미노산이 검출되었고 L-시스테인(L-Cys), L-트립토판(L-Try) 및 L-티로신(L-Tyr)은 발견되지 않았다[Table 2]. 유리아미노산 중 함량이 가장 많았던 것은 총 유리아미노산의 45.15%를 차지하는 L-Glu이었는데 건조 중량 100 g 중 1,379.5 mg이 함유되어 있었다. 다음은

로 L-Gln과 L-Asp가 총 아미노산 중 각각 22%, 11%로 많이 함유되어 있었다. 이러한 결과는 붉은 방울토마토를 대상으로 유리아미노산의 분포를 조사한 선행 연구의 결과와 같았다[11]. 또한, 일반 토마토를 대상으로 생육단계별 유리아미노산 함량을 정량한 결과 토마토가 완숙기에 접어들면서 L-Glu 함량이 증가하고 유리아미노산 중 가장 많은 양을 차지한다는 보고와 일치하였다[12]. 이와 같은 결과로부터 황색 방울토마토의 주된 유리아미노산 함량이 붉은 방울토마토와 일반 토마토의 주요 아미노산 함량과 유사함을 알 수 있었다.

그리고 L-프롤린(L-Pro), L-페닐알라닌(L-Phe), L-알라닌(L-Ala), L-세린(L-Ser), L-트레오닌(L-Thr), L-류신(L-Leu), L-아르기닌(L-Arg) 및 L-리신(L-Lys)이 총 아미노산 중 각각 3.55%, 2.49%, 1.93%, 2.59%, 1.41%, 1.08%, 1.12% 및 1.03% 함유된 것으로 밝혀졌다.

황색 방울토마토의 필수아미노산 분포를 보면 L-트레오닌, L-발린, L-메티오닌, L-이소류신, L-류신, L-페닐알라닌, L-리신 및 L-히스티딘 등 8종의 필수아미노산이 존재하였으며 총 아미노산 중 9.25%를 차지하고 있었다. 반면 필수아미노산 중 L-트립토판은 발견되지 않았다.

황색 방울토마토의 유리아미노산 함량을 분석한 결과 다양한 아미노산이 존재하였으며 8종의 필수아미노산이 함유되어 있어 영양학적으로 우수한 식품소재임을 알 수 있었다.

Table 2. Contents of free amino acids in yellow cherry tomato

Amino acids ¹⁾	Contents	
	mg/100 g (dry weight)	% of all amino acids
L-Asp	394.00±20.71	12.89
L-Thr	43.16±2.55	1.41
L-Ser	79.06±4.78	2.59
L-Asn	22.93±1.21	0.75
L-Glu	1379.50±71.04	45.15
L-Gln	686.39±32.83	22.46
L-Pro	108.51±31.96	3.55
L-Gly	9.25±0.48	0.30
L-Ala	58.94±0.68	1.93
L-Val	36.37±1.88	1.19
L-Met	16.47±1.60	0.54
L-Ile	23.29±1.23	0.76
L-Leu	32.95±1.91	1.08

L-Phe	76.19±4.38	2.49
L-Lys	31.40±1.69	1.03
L-His	22.92±1.06	0.75
L-Arg	34.36±3.34	1.12
Sum of essential amino acids ²⁾	282.75±2.04	9.25
Sum of amino acids	3055.69±10.19	100

¹⁾ Abbreviations followed IUPAC standard.

²⁾ Sum of L-Thr, L-Val, L-Met, L-Ile, L-Leu, L-Phe, L-Lys and L-His

3. 아미노산 대사물질의 함량

황색 방울토마토의 아미노산 대사물질을 정량한 결과 γ -aminobutyric acid(4-Abu = GABA), carnitine(L-Car), ethanolamine(EtNH₂), hydroxylysine(Hyl), N-methyl-histidine(Me-His), o-phosphoethanolamine(o-Pea), phosphoserine(p-Ser) 등 아미노산 대사산물이 발견되었다[Table 3]. GABA는 인체의 뇌에 존재하는 성분으로 신경전달물질을 증가시켜 뇌 기능을 촉진하는 것으로 알려져 있다[13][14]. 또한, 항산화효과 및 혈압저하 기능이 있는 것으로 알려진 생리활성 물질이다[15].

선행 연구에서 붉은 방울토마토 3종의 GABA 함량을 분석한 결과 건조 중량 100 g 당 313.18 ~ 638.57 mg이 함유되어 있음이 알려져 있고[11] 일반 토마토에는 건조물 100 g 당 282.9 mg-1,199.0 mg의 GABA가 함유되어 있음이 밝혀졌다[16].

황색 방울토마토에는 GABA가 건조 중량 100 g 당 258.58 mg으로 함유되어 있어 붉은 방울토마토에 비해서 다소 낮은 함량이지만 다량의 GABA가 포함되어 있어 생리활성 물질의 우수한 급원으로 생각된다.

Table 3. Contents of metabolites derived from amino acids in yellow cherry tomato

Amino acids ¹⁾	Contents	
	mg/100 g (dry weight)	% of sum metabolites
GABA	258.58±13.12	59.90
L-Car	76.78±14.59	17.79
Hyl	29.44±0.50	6.82
o-Pea	26.56±1.73	6.15
p-Ser	17.87±0.34	4.14
Me-His	11.94±1.32	2.77
EtNH ₂	10.53±0.88	2.44

Sum of metabolites	431.7±4.64	100
--------------------	------------	-----

¹⁾ Metabolites abbreviations : GABA(=γ-aminobutyric acid), L-Car (=L-carnitine), Hyl(=hydroxylysine), o-Pea(=o-phosphoethanolamine), P-Ser(=phosphoserine), Me-His(=N-methyl-histidine), EtNH₂(=ethanolamine)

4. Lycopene 및 β-carotene 함량

황색 방울토마토에는 건조 중량 100 g을 기준으로 lycopene이 2.18 mg/100 g이 함유되어 있었다 [Table 4].

선행 연구에서 국내산 붉은 방울토마토 3종의 lycopene 함량을 정량한 결과 38.52 ~ 69.07 mg/100 g이 함유되어 있다고 하였는데[17] 이와 비교 하면 황색 방울토마토에는 매우 적은 양의 lycopene 이 함유되어 있었다. 또한, 터키산 일반 토마토 16종의 lycopene 함량을 분석한 결과 평균 16.4 mg/100 g이 함유되어 있었고[18] 국내에서 생산된 일반 토마토에는 43.3 mg/100 g이 함유되어 있었는데[19] 국내의 일반 토마토와 비교해도 황색 토마토에는 lycopene 함량이 매우 적음을 알 수 있었다.

Lycopene은 토마토에 포함된 성분 중 특히 전립선 암 억제 효과가 뛰어난 생리활성 성분으로 잘 알려져 있다[2][3]. 황색 방울 토마토에는 붉은 방울토마토나 일반 토마토에 비해 매우 적은 양의 lycopene을 함유하고 있어 lycopene의 좋은 급원이 아님을 알 수 있었다.

황색 방울토마토의 β-carotene 함량을 정량한 결과 건조 중량 100 g 당 9.90 mg/100 g이 함유되어 있음을 알 수 있었다[Table 4].

국내외 선행 연구에 의하면 국내산 붉은 방울토마토에는 2.25 ~ 3.35 mg/100 g의 β-carotene이 함유되어 있었고[17] 터키산 일반 토마토에는 평균 3.0 mg/100 g[18], 스페인산 방울토마토에는 7.3 mg/100 g이 함유되어 있는 것으로 보고되었는데[20] 황색 방울토마토는 국내의 일반 토마토와 방울 토마토에 비해 상당히 많은 β-carotene을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

β-carotene은 잘 알려진 바와 같이 비타민 A의 전구체이며 항산화, 항암 활성이 우수한 생리활성 물질로 황색 방울 토마토는 β-carotene의 훌륭한 급원임을 알 수 있었다.

Table 4. Contents of lycopene and β-carotene in yellow cherry tomato

Contents	
Lycopene (mg/100 g, dry weight)	β-carotene (mg/100 g, dry weight)
2.18±0.17	9.90±0.81

n=3

5. 폴리페놀 화합물의 동정

황색 방울토마토의 폴리페놀 화합물을 알아보기 위하여 HPLC로 성분을 분리하여 보았다[Fig. 1]. 단일 peak로 분리된 10개의 화합물을 LC-MS/MS를 활용하여 동정하였는데 190-400 nm범위에서 최대 흡광도 파장, MS에 의한 주이온 [M-H]⁻의 m/z 값, MS/MS에 의한 ion fragment의 m/z 값 등을 분석하였다[Fig. 1][Table 5]. 정확한 동정을 위해서는 선행 연구결과와 표준 물질의 LC-MS/MS 결과 값을 비교 분석하였다[12][21-25].

화합물 1과 2는 [M-H]⁻(m/z)가 341.2로 MS의 주이온 값이 같아 분자량이 동일한 물질이며 MS/MS ion fragment pattern에 차이가 있어 분자량이 같은 이성질체로 추정되었다. MS/MS fragment 중 179.2, 135는 caffeic acid의 고유한 MS/MS fragment이므로 화합물 1과 2는 caffeic acid의 유도체이며 이성질임을 알 수 있었다[21]. 그리고 일반토마토와 과실 주스로부터 화합물 1과 같은 주이온의 m/z 값, MS/MS ion fragment 패턴을 보이는 물질이 분리되어 caffeic acid에 육탄당(hexose)이 부가된 화합물이라고 동정된 바 있는데[21][23] 이를 바탕으로 본 연구에서도 화합물 1과 2를 육탄당의 종류와 위치가 불확실하지만 caffeic acid에 육탄당(hexose)이 부가된 caffeic acid-hexose isomer로 추정할 수 있으나 정확한 동정은 이루어지지 못하였다.

화합물 3, 4는 최대 흡수 파장과 [M-H]⁻(m/z)이 353.3, MS/MS fragment가 191로 동일하였으므로 동일한 분자량을 갖는 이성질체로 추정되며 선행연구에 의하면 이와 같은 [M-H]⁻(m/z) 및 MS/MS fragment 값을 갖는 화합물은 3-caffeoylquinic acid와 5-caffeoylquinic acid라고 하였다[24]. 두 종류의 화

합물을 정확히 동정하기 위하여 5-caffeoylquinic acid 표준품을 LC-MASS로 확인한 결과 최대 흡수 파장, [M-H]-(m/z)값, MS/MS ion fragment가 화합물 4와 일치하여 화합물 4를 5-caffeoylquinic acid(5-CQA), 화합물 3을 3-caffeoylquinic acid(3-CQA)로 동정 할 수 있었다.

화합물 5는 최대 흡수 파장이 248, 326 nm, 주이온의 m/z 값이 353.2, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 273, 191이었는데 주이온의 m/z 값과 MS/MS ion fragment의 m/z 값 중 191은 화합물 3, 4와 같은 전형적인 caffeoylquinic acid의 특징을 보여주었다. 그러나 선행연구에서 보고된 1-caffeoylquinic acid, 4-caffeoylquinic acid 등과 같은 화합물 3, 4의 이성질체의 LC-MS/MS 결과 값과는 일치하지 않아 정확히 동정 할 수 없었다.

화합물 6은 주이온의 m/z 값이 741.1, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 301.1, 300.2이었는데 선행 연구에 의해 주이온의 m/z 값이 741, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 301인 물질이 분리되어 quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose (quercetin trisaccharide)임이 밝혀진 바 있다[21]. 그리고 일반 토마토에서 화합물 6과 동일하게 주이온 값이 741, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 301, 300를 가진 물질이 quercetin-3-apiosylrutinoside 임을 규명한 연구도 존재한다[12]. 따라서 화합물 6을 quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR)로 동정하였다.

화합물 7은 주이온의 m/z 값이 609.1, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 300.1이었으며 선행 연구에 의하면 대추에서 주이온의 m/z 값과 MS/MS ion fragment의 m/z 값이 화합물 7과 동일한 물질이 quercetin-3-rutinoside (rutin)로 동정된 바 있다[25]. 정확한 확인을 위해 quercetin-3-rutinoside 표준물질을 분석한 결과 최대 흡광도, 주이온의 m/z 값과 MS/MS ion fragment의 m/z 값이 화합물 7과 일치하여 quercetin-3-rutinoside로 동정 할 수 있었다.

화합물 8의 최대 흡광도는 250, 328 nm, 주이온의 m/z 값이 515.4, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 354, 191, 179.1이었으며 화합물 9는 최대 흡광도는

250, 328 nm, 주이온의 m/z 값이 677.1, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 353, 191, 173.2, 135이었다. 화합물 8과 9는 MS/MS ion fragment의 m/z 값 중 191을 공통적으로 포함하고 있고 주이온의 m/z 값이 서로 달라 분자량이 상이한 caffeoylquinic acid의 유도체로 추정해 볼 수 있었으나 선행 연구와 비교해 볼 때 일치하는 결과를 발견 할 수 없어 정확히 동정 할 수 없었다.

화합물 10은 최대 흡광도가 250, 366 nm, 주이온의 m/z 값이 271.1, MS/MS ion fragment의 m/z 값이 151.1, 119로 나타났는데 선행 연구에 의하면 동일한 최대 흡광도 및 LC-MS/MS 분석 결과를 보이는 물질이 naringenin chalcone으로 동정된 바 있다[21]. 정확한 동정을 위하여 naringenin chalcone 표준물질을 LC-MS/MS로 분석한 결과 화합물 10과 동일한 결과를 얻었다. 따라서 화합물 10을 naringenin chalcone으로 동정하였다.

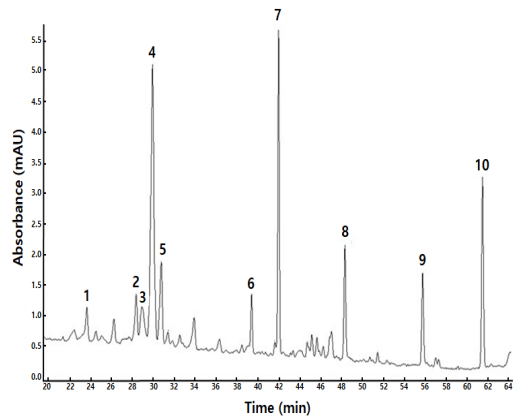


Fig. 1. HPLC chromatogram of polyphenol compound from yellow cherry tomato

Table 5. Identification of polyphenol compounds in yellow cherry tomato

Peak No. ¹⁾	UV/VIS λ _{max} (nm)	[M-H]-(m/z)	MS/MS ion fragments (m/z)	Identification
1	292, 244	341.2	179.2, 135	Unknown
2	316, 248	341.2	221.3, 179.2, 135	Unknown
3	326, 248	353.3	191.2, 191	3-caffeoylquinic acid (3-CQA)
4	326, 248	353.3	191	5-caffeoylquinic acid (5-CQA)

5	326, 248	353.2	273, 191	Unknown
6	354, 254	741.1	301.1, 300.2	quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3AR)
7	354, 256	609.1	300.1	quercetin-3-rutinoside (Q-3-R)
8	328, 250	515.4	354, 179.1	191, Unknown
9	328, 250	677.1	353, 173.2, 135	191, Unknown
10	366, 250	271.1	151.1, 119	naringenin chalcone (NGC)

^{a)} Numbers of Peaks are the same as those indicated in [Fig. 1].

6. 폴리페놀 화합물의 함량

황색 방울토마토에 함유된 폴리페놀 화합물 중 정확히 동정된 성분의 함량을 알아보았다[Table 6]. 3-caffeoylquinic acid (3-CQA), 5-caffeoylquinic acid (5-CQA)함량은 5-CQA 표준물질을 사용하였고 quercetin-3-apiosylrutinoside (Q-3-AR), quercetin-3-rutinoside (Q-3-R)함량은 Q-3-R 표준물질을 사용하여 정량하였다. 또한, naringenin chalcone (NGC)은 NGC 표준물질을 사용하여 함량을 분석하였다.

황색 방울토마토에는 NGC이 건조 중량 100 g 당 64.24 mg으로 동정된 폴리페놀 화합물 중에는 가장 많이 함유되어 있었다. NGC은 histamine 방출 억제에 의한 항알러지 효과, 항염증 효과, 2형 당뇨 억제 효과 등이 알려진 기능성 성분이다[26-29].

그리고 Q-3-R의 경우 건조 중량 100 g 당 41.93 mg으로 다량 함유되어 있었는데 Q-3-R은 rutin으로 알려진 물질로서 항산화 효과, 혈액응집억제, 천식억제 효과 등 다양한 생리활성이 알려져 있다[30-32].

5-CQA는 건조 중량 100 g 당 37.51 mg이 함유되어 있었는데 5-CQA 또한 항산화 효과, 항스트레스 효과, 항비만 효과 등이 잘 알려진 생리활성 성분이다 [33][34].

황색 방울토마토에는 다양한 생리활성 성분들과 시너지효과를 나타내는 폴리페놀 화합물이 다량 함유되어 있는 것으로 밝혀졌는데[35][36] 이와 같은 결과를 통해 황색 방울토마토가 생리활성 성분의 우수한 급원으로 식품학적 가치가 매우 높으며 기능성 식품 소재로서의 활용성도 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

Table 6. Concentration of identified phenolic compounds in yellow cherry tomato (mg/100 g, dry weight)

3-CQA ¹⁾	5-CQA	Q-3-AR	Q-3-R	NGC
4.50±0.10	37.51±0.22	8.32±0.11	41.93±5.28	64.24±0.95

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

IV. 결론

본 연구는 황색 방울토마토의 영양학적 가치와 식품소재로서의 활용성을 알아보기 위해 수행되었다. 붉은색을 띠는 일반 토마토와 방울토마토의 일반성분, 생리활성 성분에 관한 연구는 국내외에서 활발하게 이루어졌고 항암활성, 항산화활성, 항비만효과 등의 생리활성도 충분히 규명되었다. 그러나 황색을 띠는 방울토마토에 관한 연구는 국내뿐만 아니라 국외에서도 연구가 거의 없어 영양성분이나 생리활성 성분이 보고된 바 없다. 국내에서는 붉은색 일반 토마토와 방울토마토 이외에도 황색 방울토마토를 포함한 다양한 색상의 방울토마토의 소비가 늘어나는 추세인데 대부분 생식용으로 활용되고 있어 보다 많은 소비와 활용을 위해서는 가공품의 식품소재로서의 유용성을 규명할 필요가 있다. 본 연구에서는 국내에서 재배된 황색 방울토마토 Jiconorang 품종의 일반성분, 유리아미노산, 아미노산 대사산물, lycopene과 β-carotene 및 폴리페놀 화합물의 분포를 규명함으로써 붉은 일반 토마토와 방울토마토에 비해 연구가 거의 이루어지지 않은 황색 방울토마토의 식품원료로서의 활용성을 높이기 위해 식품학적 가치를 살펴보았다.

황색 방울토마토 Jiconorang 품종의 유리아미노산의 함량을 분석한 결과 L-시스테인, L-트립토판 및 L-티로신을 제외한 17종의 아미노산이 발견되어 고른 분포를 보였다. 유리아미노산 중에는 L-글루탐산이 가장 많이 함유되어 있었는데 건조 중량 100 g 중 1,379.5 mg이 포함되었고 이는 총 유리아미노산 중 45.15%를 차지하여 주된 아미노산임을 알 수 있었다. 이는 붉은색의 일반 토마토와 방울토마토의 주된 아미노산이 L-글루탐산이라는 기존의 보고와 일치하는 결과였다. 다

음으로는 L-글루타민이 22%, L-아스파르트산이 11%로 많이 함유된 것으로 밝혀졌다. 그리고 필수아미노산 중 L-트립토판을 제외한 L-트레오닌, L-발린, L-메티오닌, L-이소류신, L-류신, L-페닐알라닌, L-리신 및 L-히스티딘 등 8종의 필수아미노산이 고루 분포되어 있었고 총 아미노산 중 9.25%를 차지하고 있어 아미노산의 질적인 면에서도 우수함을 알 수 있었다.

아미노산의 대사산물 중에는 항산화효과, 신경전달물질 증가 등 생리활성이 잘 알려진 γ -aminobutyric acid(GABA)가 건조 중량 100 g 당 258.58 mg으로 다량 포함되어 있어 생리활성 물질인 GABA의 공급원으로 매우 우수함을 알 수 있었다.

토마토의 대표적인 생리활성 성분으로 알려진 lycopene과 β -carotene을 정량해본 결과 lycopene이 붉은색을 띠는 색소성분임으로 예상된 바대로 황색 방울토마토에는 lycopene이 건조 중량 100 g을 기준으로 lycopene이 2.18 mg/100 g이 함유되어 있었는데 이는 국내산 붉은 방울토마토(38.52 ~ 69.07 mg/100 g)와 일반 토마토(43.3 mg/100 g), 터키산 일반 토마토(16.4 mg/100 g)에 비하면 매우 적은 함유량이었어서 황색 방울토마토는 lycopene의 좋은 급원이 아님을 알 수 있었다. 반면, β -carotene 함량은 건조 중량 100 g 당 9.90 mg/100 g이 함유되어 있어 국내산 붉은 방울토마토(2.25 ~ 3.35 mg/100 g)와 터키산 일반 토마토(3.0 mg/100 g)에 비해 3배 이상이 함유되어 있음이 밝혀져 비타민 A의 전구체이며 항산화, 항암 활성이 우수한 β -carotene의 훌륭한 급원임을 알 수 있었다.

한편, 황색 방울토마토에는 HPLC 분석결과 다양한 폴리페놀 화합물이 존재하였는데 이중 단일 물질로 분리 가능한 10개 화합물에 대해 LC-MS/MS를 활용하여 동정한 결과 naringenin chalcone, quercetin-3-rutinoside(rutin), 5-caffeoylquinic acid, 3-caffeoylquinic acid, quercetin-3-apiosylrutinoside 등 5가지 화합물을 확인 할 수 있었다. 흥미로운 사실은 항알러지 효과, 항염증 효과, 2형 당뇨 억제 효과 등이 알려진 naringenin chalcone이 건조 중량 100 g 당 64.24 mg으로 상당량 함유되어 있었다는 점이며 rutin 불리며 항산화 효과, 혈액응집억제, 천식억제 효

과 등이 알려진 quercetin-3-rutinoside가 41.93 mg/100 g, 항산화 효과, 항스트레스 효과, 항비만 효과 등이 알려진 5-caffeoylquinic acid가 37.51 mg/100 g이 함유되어 있어 황색 방울토마토는 생리활성 폴리페놀 화합물의 매우 좋은 급원임을 알 수 있었다.

상기의 결과를 통해 황색 방울토마토는 아미노산 및 필수 아미노산을 균형있게 함유하고 있고 β -carotene을 고농도로 포함하고 있으며 다양한 생리활성을 갖는 폴리페놀 화합물을 함유하고 있어 영양적 측면에서 우수한 식품이었으며 생리활성 성분의 우수한 급원으로 식품학적 가치가 매우 높으며 기능성 식품 소재로서의 활용성도 매우 크다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] H. B. Lee, C. B. Yang, and T. J. YU, "Studies on the chemical composition of some fruit vegetables and fruits in Korea(I)," Korean Journal of Food Science and Technology, Vol.4, No.1, pp.36-43, 1972.
- [2] G. Edward, "Tomatoes, tomato-based products, lycopene and cancer," Journal of the National Cancer Institute, Vol.91, No.4, pp.317-331, 1999.
- [3] G. Edward, B. R. Eric, L. Yan, J. S. Meir, and C. W. Walter, "A prospective study of tomato products, lycopene and prostate cancer risk," Journal of the National Cancer Institute, Vol.94, No.5, pp.391-398, 2002.
- [4] L. Frusciante, P. Carli, M. R. Ercolano, R. Pernice, A. Di Matteo, V. Fogliano, and N. Pellegrini, "Antioxidant nutritional quality of tomato," Molecular Nutrition & Food Research, Vol.51, No.5, pp.609-617, 2007.
- [5] S. Oshima, F. Ojima, H. Sakamoto, Y. Ishiguro, and J. Terao, "Supplementation with carotenoids inhibits singlet oxygen-mediated oxidation of human plasma low-density lipoprotein," Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol.44, No.8, pp.2306-2309, 1998.

- [6] S. H. Choi, D. H. Kim, and D. S. Kim, "Comparison of ascorbic acid, lycopene, β -carotene and α -carotene contents in processed tomato products, tomato cultivar and part," *The Korean Journal of Culinary Research*, Vol.17, No.4, pp.263-272, 2011.
- [7] J. N. Davies and G. E. Hobson, "Constituents of tomato fruit - the influence of environment, nutrition, and genotype," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, Vol.15, No.3, pp.205-280, 1981.
- [8] M. S. Lenucci, D. Cadinu, M. Taurino, G. Piro, and G. Dalessandro, "Antioxidant composition in cherry and high-pigment tomato cultivars," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.54, No.7, pp.2606-2613, 2006.
- [9] Y. P. Na, S. M. Lee, and K. S. Roh, "Biochemical characterization of lectin isolated from cherry tomato," *Journal of Life Science*, Vol.17, No.2, pp.254-259, 2007.
- [10] H. K. Kim, J. H. Chun, and S. J. Kim, "Method development and analysis of carotenoid compositions in various tomatoes," *Korean Journal of Environmental Agriculture*, Vol.34, pp.196-203, 2015.
- [11] J. B. Ahn, "Physicochemical properties of domestic cherry tomato varieties," *Culinary Science & Hospitality Research*, Vol.23, No.7, pp.42-49, 2017.
- [12] S. H. Choi, S. H. Lee, H. J. Kim, I. S. Lee, K. Nobuyuki, C. E. Levin, and M. Friedman, "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," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.58, No.13, pp.7547-7556, 2010.
- [13] B. Nicolas and F. Hilled, "GABA in plants : just a metabolite?," *Trends in Plant Science*, Vol.9, No.3, pp.110-115, 2004.
- [14] A. G. Leventhal, Y. C. Wang, M. L. Pu, Y. F. Zhou, and Y. Ma, "GABA and its agonists improved visual cortical function in senescent monkeys," *Science*, Vol.300, No.5620, pp.812-815, 2003.
- [15] J. H. Park, S. H. Han, M. K. Shin, K. H. Park, and K. C. Lim, "Effect of hypertention falling of functional GABA green tea," *Korean Journal of Medicinal Crop Science*, Vol.10, pp.37-40, 2002.
- [16] S. H. Choi, H. Y. Kim, H. J. Kim, I. S. Lee, Nobuyuki, C. E. Levin, and M. Friedman, "Free amino acid and phenolic contents and antioxidative and cancer cell-inhibiting activities of extracts of 11 greenhouse-grown tomato varieties and 13 tomato-based foods," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.59, No.24, pp.12801-12814, 2011.
- [17] J. B. Ahn, "Characterization of lycopene, β -carotene and phenolic compounds of domestic cherry tomato cultivars," *Food Engineering Progress*, Vol.22, No.1, pp.9-16, 2018.
- [18] H. S. Erge and F. Karadeniz, "Bioactive compounds and antioxidant activity of tomato cultivars," *International Journal of Food Properties*, Vol.14, No.5, pp.968-977, 2011.
- [19] H. K. Kim, J. H. Chun, and S. J. Kim, "Method Development and Analysis of Carotenoid Compositions in Various Tomatoes," *Korean Journal of Environmental. Agriculture*, Vol.34, No.3, pp.196-203, 2015.
- [20] J. L. Guil-Guerrero, and M. M. Reboloso-Fuentes, "Nutrient composition and antioxidant activity of eight tomato (*Lycopersicon esculentum*) varieties," *Journal of Food Composition and Analysis*, Vol.22, No.2, pp.123-129, 2009.
- [21] S. Moco, R. J. Bino, O. Vorst, H. A. Verhoeven, J. Groot, T. A. van Beek, J. Vervoort, and C. H. Ric de Vos, "A liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolome database for tomato," *Plant Physiology*, Vol.141, No.4, pp.1205-1218, 2006.
- [22] H. Y. Kim, and J. B. Ahn, "Physicochemical

- properties of a Betatini variety of *Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme* (cherry tomato),” *Food Engineering Progress*, Vol.18, No.3, pp.222-228, 2014.
- [23] W. Mullen, S. C. Marks, and A. Crozier, “Evaluation of phenolic compounds in commercial fruit juices and fruit drinks,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.55, No.8, pp.3148-3157, 2007.
- [24] P. Ana, B. Franz, M. Žželjan, M. Ana, N. Biljana, and K. Nikola, “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*, Vol.14, No.7, pp.2466-2490, 2009.
- [25] S. H. Choi, J. B. Ahn, N. Kozukue, C. E. Levin, and M. Friedman, “Distribution of free amino acids, flavonoids, total phenolics, and antioxidative activities of jujube (*Ziziphus jujuba*) fruits and seeds harvested from plants grown in Korea,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.59, No.12, pp.6594-6604, 2011.
- [26] T. Yamamoto, M. Yoshimura, F. Yamaguchi, T. Kouchi, R. Tsuji, M. Saito, A. Obata, and M. Kikuchi, “Anti-allergic activity of naringenin chalcone from a tomato skin extract,” *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, Vol.68, No.8, pp.1706-1711, 2004.
- [27] C. Iwamura, K. Shindoda, M. Yoshimura, Y. Watanabe, A. Obata, and T. Nakayama, “Naringenin chalcone suppresses allergic asthma by inhibiting the Type-2 function of CD4 T cells,” *Allergology International*, Vol.59, No.1, pp.67-73, 2010.
- [28] T. Horiba, I. Nishimura, Y. Nakai, K. Abe, and R. Sato, “Naringenin chalcone improves adipocyte functions by enhancing adiponectin production,” *Molecular and Cellular Endocrinology*, Vol.323, No.2, pp.208-214, 2010.
- [29] S. Hirai, Y. I. Kim, T. Goto, M. S. Kang, M. Yoshimura, A. Obata, R. Yu, and T. Kawada, “Inhibitory effect of naringenin chalcone on inflammatory changes in the interaction between adipocytes and macrophages,” *Life Science*, Vol.81, No.16, pp.1272-1279, 2007.
- [30] D. Metodiewa, A. Kochman, and S. Karolczak, “Evidence for antiradical and antioxidant properties of four biologically active N,N-Diethylaminoethyl ethers of flavone oximes: A comparison with natural polyphenolic flavonoid rutin action,” *IUBMB Life*, Vol.41, No.5, pp.1067-1075, 1997.
- [31] L. Navarro-Núñez, M. L. Lozano, M. Palomo, C. Martínez, V. Vicente, J. Castillo, O. Benavente-García, M. Diaz-Ricart, G. Escolar, and J. Rivera, “Apigenin inhibits platelet adhesion and thrombus formation and synergizes with aspirin in the suppression of the arachidonic acid pathway,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.56, No.9, pp.2970-2976, 2008.
- [32] C. H. Jung, C. H. Cho, and C. J. Kim, “Anti-asthmatic action of quercetin and rutin in conscious guinea-pigs challenged with aerosolized ovalbumin,” *Archives of Pharmacal Research*, Vol.30, No.12, pp.1599-1607, 2007.
- [33] Z. Zhao, H. S. Shin, H. Satsu, M. Totsuka, and M. Shimizu, “5-caffeoylquinic acid and caffeic acid down-regulate the oxidative stress and TNF- α -induced secretion of interleukin-8 from Caco-2 cells,” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.56, No.10, pp.3863-3868, 2008.
- [34] S. L. Liu, B. J. Peng, Y. L. Zhong, Y. L. Liu, Z. Song, and Z. Wang, “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 & Function*, Vol.6, No.8, pp.2779-2786, 2015.

- [35] E. Coyago-Cruz, M. Corell, A. Moriana, P. Mapelli-Brahm, D. Hernanz, C. M. Stinco, E. Beltrán-Sinchiguano, and A. J. Meléndez-Martínez, "Study of commercial quality parameters, sugars, phenolics, carotenoids and plastids in different tomato varieties," Food Chemistry, Vol.277, pp.480-489, 2019.
- [36] T. D. Natarajan, J. R. Ramasamy, and K. Palanisamy, "Nutraceutical potentials of synergic foods: a systematic review," Journal of Ethnic Foods, Vol.6, No.27, pp.1-7, 2019.

저 자 소 개

최 석 현(Suk-Hyun Choi)

정회원



- 2002년 3월 : 교토대학교 외국어대학 일본어학과(문학사)
- 2004년 2월 : 영남대학교 가정학과(생활과학석사)
- 2008년 2월 : 위덕대학교 외식산업학과 기능성식품분석전공(이학박사)
- 2013년 3월 : 고베대학교 농학연구과 기능성생명과학전공(농학박사)
- 2003년 9월 ~ 2008년 8월 : 호산대학교 호텔외식조리과 교수
- 2008년 9월 ~ 현재 : 서원대학교 호텔외식조리학부 교수 <관심분야> : 기능성식품, 생리활성, 생명과학, 분석화학