

## 방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산 및 폴리페놀 화합물의 분석

김 현 룡 · 안 준 배<sup>¶</sup>  
서원대학교 호텔외식조리학과<sup>¶</sup>

### Analysis of Free Amino Acids and Polyphenol Compounds from Lycopene Variety of Cherry Tomatoes

Hyen-Ryung Kim · Jun-Bae Ahn<sup>¶</sup>  
Dept. of Food Service & Culinary Arts, Seowon University<sup>¶</sup>

#### Abstract

In order to elucidate the usefulness of Lycopene, a cherry tomato variety, as a food material, the compositions of free amino acids, amino acid metabolites and polyphenol compounds were analyzed using HPLC and LC-MS/MS method. Lycopene contained eighteen free amino acids except for L-Cys and L-Try. L-Glu was the most abundant free amino acid, followed by L-Gln and L-Asp. The percentages of L-Glu, L-Gln and L-Asp of total free amino acid were 55.5%, 15.9% and 9.9% respectively. Lycopene contained essential amino acids with the exception of tryptophan. The following amino acid metabolites were found :  $\gamma$ -aminobutyric acid(GABA), carnitine(L-Car), o-phosphoethanolamine(o-Pea), hydroxylysine(Hyl) phosphoserine (p-Ser), N-methyl-histidine(Me-His), ethanolamine(EtNH<sub>2</sub>). Especially, GABA known as a neurotransmitter was present at a high level(305.99 mg/100 g dry weight). We identified the following polyphenol compounds in the cherry tomatoes : caffeic acid-hexose isomer I (CH I), caffeic acid-hexose isomer II (CH II), 3-caffeoylquinic acid(3-CQA), 5-caffeoylquinic acid(5-CQA), caffeoylquinic acid isomer(CQAI), quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose(QTS), quercetin-3-rutinoside(Q-3-R), di-caffeoylquinic acid(di-CQA), tri-caffeoylquinic acid(tri-CQA), naringenin chalcone(NGC). Large quantities of Q-3-R and NGC known as bioactive compounds were found. These results revealed that Lycopene variety contained various nutritional and bioactive compounds and would be a potent functional food material.

**Key words:** Lycopene variety, cherry tomato, free amino acids, polyphenol, bioactive compound, functional food

#### I. 서 론

토마토는 다양한 영양소와 생리활성물질의 좋은 공급원이며 세계적으로 소비량이 많은 중요한 채소이다(Friedman M 2002 ; Frusciante L *et al* 2007). 국내에서 재배되는 토마토는 일반 완숙토

마토와 방울토마토(cherry tomato)가 있으며 육종을 통해 다양한 품종이 개발되어 농가에 보급되어 있다(Choi SH *et al* 2011c). 토마토를 식재료로 유용하게 활용하기 위해서는 조리나 가공 특성뿐만 아니라 함유 성분에 관한 체계적인 연구가 필요하다. 특히, 세계적으로 아직 일반토마토에 비

<sup>¶</sup> : 안준배, 010-4231-5825, given@seowon.ac.kr, 충청북도 청주시 흥덕구 무심서로 377-3(모충동) 서원대학교 호텔외식조리학과

해 조리나 가공식품에 활용이 활발하지 못하지만 해외에서는 소스, 시럽, 주스 등 가공품으로 활용되고 있으며 우리나라에서는 생식용으로 소비가 급증하고 있는 방울토마토의 성분과 기능성에 관한 연구는 매우 필요하다고 할 수 있다(Kim SJ *et al* 2012).

일반 토마토의 경우는 성분과 기능성에 관한 다양한 연구가 수행되었다. 토마토는 비타민 A, B, C, E, K 등과 미네랄, 카로틴 및 라이코펜이 풍부하게 함유되어 있다고 알려져 있다(Lee HB *et al* 1972). 토마토의 영양성분 및 생리활성 성분의 농도와 특성은 생육환경, 숙도 등에 영향을 받으며 품종간에도 많은 차이가 있다(Davies JN & Hobson GE 1981 ; Lenucci MS *et al* 2006). 토마토는 다양한 영양소, 유기산 및 당의 함량이 높고 독특한 풍미와 색소를 함유하고 있어 생식용이나, 음료 그리고 푸레, 케첩 등 가공품의 원료로 널리 사용되고 있다. 토마토에 포함된 lycopene과  $\beta$ -carotene 등 carotenoids는 전립선암 억제 효과(Edward G 1999 ; Edward G *et al* 2002), 항산화효과, low density lipoprotein(LDL)의 산화억제 효과(Oshima S *et al* 1998 ; Stahl W *et al* 2001) 등이 보고되어 있다. 또한, 토마토의 글루코알카로이드의 결장암과 간암세포 억제 효과(Lee KR *et al* 2004) 등 다양한 생리활성이 밝혀졌다. 그리고 토마토의 일반성분 및 flavonoid 등에 관한 연구(Lee HB *et al* 1972 ; Choi SH *et al* 2010)와 생육중의 이화학적 변화(Lee MS & Kim GH 1986), 경도 및 무기성분의 변화(Ryu BH 1990), 생육방법과 수확시기가 토마토의 비타민 C 함량에 미치는 영향(Lee YC 1984), 토마토 및 토마토 가공제품의 비타민 C, lycopene 및 carotenoid의 함량 비교(Choi SH *et al* 2011c) 등 일반 토마토의 성분과 기능성에 관한 연구가 다수 이루어졌다.

반면, 세계적으로 식용 또는 가공용으로 소비량이 늘어나는 방울토마토에 관한 연구는 매우 부족한 실정이다. 현재까지는 방울토마토의 일반 성분, 비타민 A, 비타민 C, 카로티노이드 등의 함

량에 대한 연구(Raffo A *et al* 2006 ; Lenucci MS *et al* 2006)와 항산화효과, angiotensin-converting enzyme(ACE) 저해효과와 lectin의 생화학적 특징에 관한 연구가 일부 보고되어 있다.(Na YP *et al* 2007 ; Roh KS 2010 ; Kim SJ *et al* 2012). 특히, 방울토마토의 아미노산의 조성 등 영양학적 특징과 기능성이 기대되는 폴리페놀 성분에 관한 연구는 보고되지 않았다.

본 연구에서는 방울토마토의 식품학적 가치를 규명하고 활용도를 높이는데 일조하기 위하여 국내에서 재배된 방울토마토 라이코펜 품종을 대상으로 HPLC를 사용하여 유리아미노산, 아미노산 대사물질을 분석함으로써 영양학적 가치를 알아보았다. 또한, 방울토마토 라이코펜 품종에 포함된 폴리페놀성 물질을 HPLC, LC-MS/MS로 분석 및 동정함으로써 생리활성 성분의 존재를 확인하였다.

본 연구는 방울토마토의 식품학적 가치와 유용성을 밝히는데 목적을 두었으며 연구결과는 방울토마토의 식재료, 가공제품 원료로서의 활용성을 높이기 위한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 시약

Quercetin-3-rutinoside(Q-3-R)과 5-caffeoyl-quinic acid(5-CQA)은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)로부터 구입하였고, naringenin chalcone (NGC)은 ChromaDex Inc. (Laguna Hills, CA, USA)에서 구입하여 사용하였다. 분석을 위해 HPLC-grade acetonitrile과 formic acid는 각각 J. T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA)와 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였고 용매는 pore size가 0.45  $\mu$ m인 membrane filter (Millipore, Bedford, MA, USA)로 여과한 후 초음파 수조에서 탈기(degassing)하여 사용하였다.

### 2. 토마토 시료

방울토마토 라이코펜 품종은 부여 토마토시험

장(Chung-Nam, Korea) 비닐하우스에서 2012년 1월에 파종하여 5월에 수확된 것을 사용하였다. 생육 중 비닐하우스의 온도는 낮에는 25-28°C, 밤에는 13-18°C를 유지하였다. 방울토마토는 최대한 균일한 크기의 20개 개체를 모아 꼭지를 제거하고 과육을 4-5 mm 두께로 썰어 액체 질소에 담가 급냉시킨 후 동결건조기(model PVTFD 10R, IIsinbiobase Co., Ltd. Korea)를 사용하여 건조하였다. 동결건조된 방울토마토를 Wiley mill (Thomas Model 4, Thomas Scientific, Swedesboro, NJ, USA)로 곱게 분쇄한 후 20 mesh 체를 통과시켜 분말 시료를 제조하였다. 습기, 빛 및 산도 등 외부 요인의 영향을 배제하기 위하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 포함된 데시케이터에 시료를 넣고 -25°C에서 보관하면서 분석에 사용하였다.

### 3. 수분 및 조단백질 정량

방울토마토 라이코펜 품종의 수분함량을 정량하기 위해서 과육을 4-5 mm 두께로 썰어 동결건조 수기에 넣고 무게를 측정하고 동결건조 후 수기와 함께 105°C dry oven에서 8시간동안 2차 건조하여 함량에 도달하도록 하고 무게를 측정하였다. 건조 전, 후 감량을 측정하여 수분함량을 정량하였다.

조단백질 정량을 위해서는 방울토마토 시료 1.5 g을 채취하여 Kieltec 2300 Analyzer Unit (Foss, Sweden)을 사용하여 총 질소함량을 정량하였다. 기기 공급자의 매뉴얼에 따라 시료 100 g 당 조단백질 함량을 측정하였다. 수분 및 조단백질 정량은 3회 시행하여 평균과 표준편차로 나타내었다.

### 4. 아미노산 및 폴리페놀 성분 추출

시료 50 mg을 삼각플라스크에 넣고 80%(v/v) 메탄올 25 mL를 가한 후 초음파 수조에 넣어 30°C에서 60분간 추출하였다. 추출액을 감압 여과(Watman No. 2)한 후 여액을 분리하여 18,000 g에서 10분간 원심분리하였다. 상등액을 회수하여

0.45 µm nylon filter (Millipore, Bedford, MA, USA)를 통과시켜 여과액을 아미노산 분석과 폴리페놀 화합물의 분석에 사용하였다.

### 5. 아미노산 및 아미노산 대사산물 분석

시료의 아미노산은 아미노산 분석기(Hitachi L-8800, Hitachi Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 분석하였다. 시료 추출 여과액 10 µL를 아미노산 분석기에 주입하여 다음과 같은 조건으로 분석하였다. 컬럼은 Hitachi custom ion-exchange resin 2622 (4.6 i.d. × 60 mm, particle size = 5 µm), post column reaction을 위해서 lithium citrate buffer와 ninhydrin을 사용하였고 유속은 각각 0.35 mL/min, 0.30 mL/min이었다. 컬럼 온도는 30-70°C로 단계별로 승온하였고 reaction coil의 온도는 135°C로 유지하였다. 시료는 3회 추출하여 분석한 후 평균과 표준편차로 각 아미노산의 함량을 산출하였다.

### 6. 폴리페놀 화합물의 분석(HPLC)

시료의 폴리페놀 성분은 HPLC(Shimadzu Prominace LC-20A, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 분석하였다. 분석을 위해 시료 추출 여과액 20 µL를 주입하였고 컬럼은 Inertsil ODS-3V (5 µm, 4.6 - 250 mm) HPLC column (GL Sciences Inc., Tokyo, Japan), 검출기는 SPD-M20A photodiode array(PDA)를 사용하였다. Mobile phase는 acetonitrile (A)과 0.5% formic acid를 혼합하여 다음과 같이 농도구배를 두어 흘려주었다. A = 5%(0 - 5 min), 18%(5.1 - 30 min), 70%(30.1 - 90 min), 90%(90.1 - 100 min), 5%(100.1 - 120 min). 컬럼 온도는 30°C, 유속은 0.8 mL/min으로 유지하여 분석을 수행하였다.

### 7. Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS/MS)

LC 시스템(Agilent Technologies 1200 series, Santa Clara, CA, USA)과 연결된 3200Q Trap

LC-MS/MS 시스템(Applied Biosystems Inc., Foster City, CA, USA)을 사용하여 폴리페놀 성분을 동정하였다. LC분석을 위한 컬럼, mobile phase 및 농도구배, 유속 등 분석조건은 상기의 HPLC 분석조건과 같았다. Mass와 tandem mass spectrometry(MS/MS)는 m/z 160 - 1200 범위에서 negative ion mode로 분석되었으며 collision gas는 헬륨, 이온의 분리는 2 Da로 하였다. LC-MS/MS 결과를 선행연구 및 표준물질과 비교하여 미지의 peak를 동정하였다. 분리, 동정된 폴리페놀 성분의 함량을 정량하기 위해서는 5-CQA, Q-3-R, NGC 표준물질을 상기의 HPLC에 농도별로 주입하여 검량선을 얻었다. 폴리페놀성분의 함량을 정량하기 위한 검량식은 5-CQA는  $y = 661.6x + 9170.9(R^2=0.9937)$ , Q-3-R은  $y = 1617x + 7786.6(R^2=0.9871)$  및 NGC은  $y = 813.7x + 3653.9(R^2=0.9999)$ 이었으며 분석은 3회 실시하여 평균과 표준편차로 각 폴리페놀 화합물의 함량을 산출하였다.

## 8. 통계처리

각 화합물의 함량을 구하기 위한 검량식은 선형회귀분석(linear regression)을 통해 얻었으며 시료는 3회 분석을 실시하여 각 성분의 함량을 평균과 표준편차로 표시하였다. 선형회귀분석과 표준편차 산정은 Microsoft Office Excell 2007 을 사용하여 실시하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 방울토마토 라이코펜 품종의 일반적인 특성

본 연구에 사용한 방울토마토 라이코펜 품종의 일반적인 특성은 <Table 1>과 같다. 외관은 적색

을 띄며 높이와 폭이 각각 29.38 mm, 28.39 mm로 원형에 가까운 타원형을 이루고 있으며 무게는 14.57 g으로 방울토마토 품종 중에서 작은편에 속한다. 방울토마토 생과 중의 수분함량과 조단백 함량이 각각 87.78%, 1.25%로 일반 토마토의 수분함량 및 조단백질 함량과 유사하였다(Lee HB *et al* 1972).

### 2. 방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산 조성

유리아미노산은 단백질에 포함된 아미노산에 비해 식품의 다른 성분과 반응이 빠르다. 유리아미노산은 식품 조리시 당류와 반응하여 갈변반응을 일으켜 색이나 풍미를 향상시키거나 혹은 반대로 식품의 품질을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 이러한 유리아미노산에 의한 갈변반응의 산물 중 acrylamide의 경우 조리나 가공 중 생성되는 잠재적인 독성물질로 알려져 있기도 하다(Friedman M & Levin CE 2008). 따라서 식재료 중의 유리아미노산 함량을 알아보는 것은 영양이나 조리 측면에서 의미 있는 일이라 할 수 있다.

방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산의 조성 및 함량을 분석한 결과는 <Table 2>와 같다. 유리아미노산은 L-글루탐산(L-Glu), L-글루타민(L-Gln), L-아스파르트산(L-Asp) 등 18종의 아미노산이 함유되어 있었다. L-Glu는 건조 중량 100 g 당 2,499.02 mg이 함유되어 있어 전체 아미노산 중 55.5%를 차지하였고 유리아미노산 중 가장 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 그 다음으로 L-Gln이 건조 중량 100 g 당 715.66 mg이 함유되어 전체 아미노산 중 15.9%를 차지하였고 세 번째로 L-Asp가 건조 중량 100 g 당 444.97 mg, 전체 아미노산 중 9.9%가 함유되어 있었다. L-Glu, L-Gln 및 L-Asp가 전체 아미노산 함량의 81% 이

<Table 1> Dimensions, weight, moisture and crude protein contents in Lycopene variety of cherry tomatoes

Color	Length (mm)	Width (mm)	Weight (g)	Moisture (%)	Protein (%)
Red	29.39±0.38	28.39±0.92	14.57±0.99	87.78±0.47	1.25±0.10

〈Table 2〉 Constituents of free amino acids in Lycopene variety of chery tomatoes

Amino acids <sup>1)</sup>	Concentration	
	mg/100 g (dry weight)	% of sum all amino acids
L-Glu	2499.02±14.46	55.5
L-Gln	715.66±1.44	15.9
L-Asp	444.97±3.58	9.9
L-Pro	188.41±41.01	4.2
L-Phe (EAA)	128.92±2.19	2.9
L-Ala	114.64±1.13	2.5
L-Ser	78.11±0.37	1.7
L-Thr (EAA)	47.96±0.86	1.1
L-Arg	43.59±1.68	1.0
L-Val (EAA)	42.64±0.21	0.9
L-Lys (EAA)	40.33±0.44	0.9
L-Asn	29.51±0.04	0.7
L-Leu (EAA)	32.62±0.47	0.7
L-His (EAA)	28.99±0.39	0.6
L-Ile (EAA)	23.78±0.33	0.5
L-Tyr	16.54±0.68	0.4
L-Gly	12.42±0.12	0.3
L-Met (EAA)	13.53±0.09	0.3
Sum of essential amino acids(EAA) <sup>2)</sup>	358.77	8.0
Sum of all amino acids	4501.64	100

1) Amino acids abbreviations follow IUPAC standard

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

상을 구성하고 있어 주요 구성 아미노산임을 알 수 있었다. Lee HB *et al*(1972)은 일반 토마토의 유리아미노산 함량을 측정한 결과 원물(수분포함 생과실) 100 g 당 L-Glu가 13.67 mg 함유되어 있고 아미노산 중 가장 많이 함유되어 있다고 보고한 바 있어 본 연구의 결과와 유사하였다. 또한, Boggio SB *et al*(2000)과 Pratta G *et al*(2004)은 완숙기의 토마토에서 질소대사 관련 효소의 역가와 완숙과정에서의 L-Glu 축적과 상관관계가 있음을 밝혔고 Choi SH *et al*(2010)은 토마토의 생육단계별 유리아미노산 함량을 추적함으로써 토마토가 완숙기에 접어들면서 L-Glu 함량이 증가하여 유리아미노산 중 가장 많은 양을 차지한다고 하였다. 본 연구에 사용된 라이코펜 품종의 방울토마토에서도 L-Glu가 유리아미노산 중에서 가장 많은 함량을 보여 일반 토마토와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 그 외 L-프롤린(L-Pro), L-페닐알라닌(L-Phe), L-알라닌(L-Ala)

및 L-세린(L-Ser)이 전체 아미노산 함량 중 각각 4.2%, 2.9%, 2.5% 및 1.7% 함유된 것으로 나타났으며 기타 아미노산이 1% 이하 포함되어 있었다. 반면, L-시스테인(L-Cys)과 L-트립토판(L-Try)은 방울토마토 라이코펜 품종에서는 발견되지 않았다. 단백질의 질은 필수아미노산인 히스티딘, 이소류신, 류신, 라이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌, 트립토판 및 발린의 함량으로 평가 될 수 있는데 방울토마토 라이코펜 품종은 트립토판을 제외한 8개 필수아미노산을 고루 함유하고 있고 전체 유리아미노산 중 8%를 차지하고 있어 영양적인 측면에서 좋은 식품소재임을 알 수 있었다. 그러나 방울토마토 라이코펜 품종의 영양적 가치를 정확히 평가하기 위해서는 유리아미노산 이외에 방울토마토에 포함된 단백질을 구성하는 아미노산에 대한 분석이 이루어져야 할 것으로 사료된다. 또한, 방울토마토의 아미노산 함량에 대한 체계적인 보고는 찾기 어려운 실정인데 방울토마

토의 영양학적 가치를 폭넓게 검증하기 위해서는 더 많은 방울토마토 품종의 아미노산 함량에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

### 3. 방울토마토 라이코펜 품종의 아미노산 대사물질

방울토마토 라이코펜 품종의 생육 중 아미노산으로부터 생성된 대사물질을 정량한 결과는 <Table 3>과 같다. 방울토마토 라이코펜 품종에서  $\gamma$ -aminobutyric acid(GABA), carnitine(L-Car), o-phosphoethanolamine(o-Pea), hydroxylysine(Hyl) phosphoserine(p-Ser), N-methyl-histidine(Me-His), ethanolamine(EtNH<sub>2</sub>) 등 유리아미노산으로부터 유도된 대사산물이 발견되었다. 아미노산 대사물질 중 GABA의 함유량이 가장 많아 건조 중량 100 g 당 305.99 mg이 함유되어 있음을 알 수 있었다. Choi SH *et al*(2011a)은 일반 토마토에 대해 아미노산 대사산물을 정량한 결과 방울토마토 라이코펜 품종에서 발견된 아미노산 대사물질 이외에도  $\beta$ -alanine, citrulline 등이 소량 함유되어 있고 토마토 품종에 따라 GABA가 건조물 당 282.9 mg-1,199.0 mg 다량 포함되어 있다고 하였다. GABA는 L-Glu로부터 합성되며 외부환경 스트레스에 의해 함량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Shelp BJ *et al* 1999). 또한 GABA는 사람의 신경계, 혈액 등에 소량 함유되어 있고 대부분은 뇌의 골수에 존재하여 신경전달 물질을 증가시키

고 뇌기능을 촉진시킬뿐만 아니라 혈압저하, 이뇨작용, 항산화효과, 성장호르몬의 분비조절 및 통증완화 효과가 있는 것으로 알려져 있어 (Nicolas B & Hilled F 2004 ; Chang JS *et al* 1992 ; Leventhal AG *et al* 2003) 생리활성이 우수한 소재로 각광받고 있다. 방울토마토 라이코펜 품종에도 일반 토마토와 같이 다량의 GABA가 함유되어 있어 기능성 식품소재로 활용될 가능성이 높다고 할 수 있다.

### 4. 방울토마토 라이코펜 품종의 폴리페놀 화합물 분석 및 동정

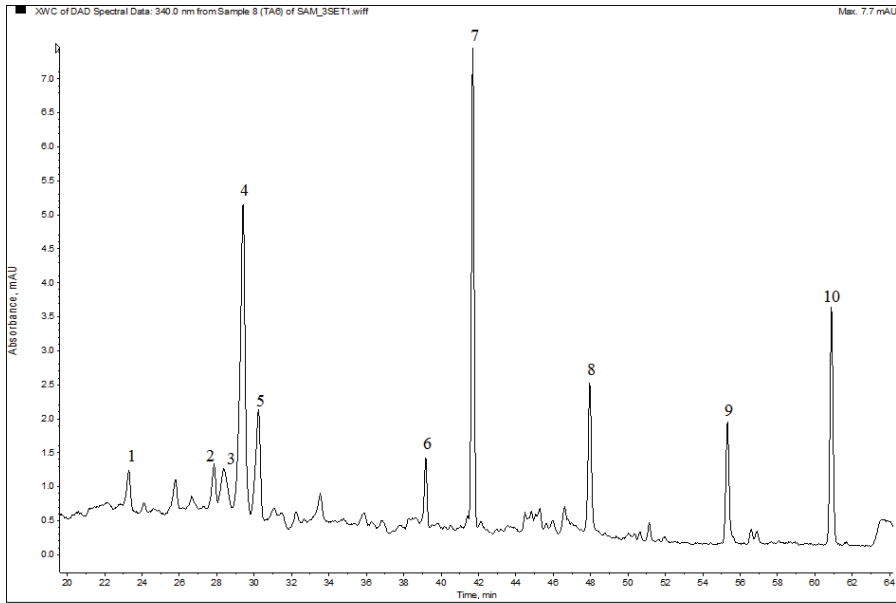
방울토마토 라이코펜 품종에 포함된 폴리페놀 화합물을 HPLC로 분석한 결과는 <Fig. 1>과 같다. 분리된 peak의 retention time(Rt), UV/Vis spectrum pattern과 MS에 의한 [M-H]<sup>-</sup>(m/z) 값, MS/MS ion fragment의 m/z 값을 선행 연구 결과와 일반 토마토 flavonoid의 MS/MS data base (Moco S *et al* 2006)를 바탕으로 각 폴리페놀 성분을 동정하여 <Table 4>에 나타내었다.

Peak 1과 2는 MS 값인 [M-H]<sup>-</sup>(m/z)가 각각 341로 같아 분자량이 동일한 물질로 볼 수 있으며 MS/MS ion fragment pattern이 유사하였다. 특히, MS/MS fragment 중 179, 135은 caffeic acid의 고유한 MS/MS fragment로서(Moco S *et al* 2006) peak 1과 2는 caffeic acid의 유도체임을 알 수 있었다. 반면 HPLC 분석시 retention time은 peak 1

<Table 3> Constituents of amino acid metabolites in Lycopene variety of cherry tomatoes

Metabolites <sup>1)</sup>	Concentration	
	mg/100 g (dry weight)	% of sum metabolites
GABA	305.99±2.60	60.7
L-Car	76.82±9.37	15.2
o-Pea	46.40±5.27	9.2
Hyl	28.89±0.61	5.7
P-Ser	22.09±0.09	4.4
Me-His	14.14±0.20	2.8
EtNH <sub>2</sub>	10.11±0.54	2.0
Sum of metabolites	504.44	98

1) Abbreviations : GABA(= $\gamma$ -aminobutyric acid), L-Car(=L-carnitine), o-Pea(=o-phosphoethanolamine), Hyl(=hydroxylysine) P-Ser(=phosphoserine), Me-His(=N-methyl-histidine) and EtNH<sub>2</sub> (=ethanolamine)



〈Fig. 1〉 HPLC chromatogram of phenolic compounds in Lycopersicon variety of cherry tomatoes

과 2가 서로 달라 이성질체로 추정하였다. Choi SH *et al*(2010), Moco S *et al*(2006), Mullen W *et al*(2007)은 식물체로부터 본 연구의 결과와 같은 MS, MS/MS 값을 갖는 물질 2종을 caffeic acid에 glucose로 추정되는 hexose가 부가된 이성질체라고 보고한 바 있어 Peak 1과 2는 본 연구에서는 hexose의 정확한 종류는 알 수 없었으나 caffeic acid-hexose isomer I (CH I), caffeic acid-hexose isomer II (CH II)로 동정하였다.

Peak 3과 4는 UV/Vis spectrum 상 최대 흡수 파장과  $[M-H]^{-}(m/z)$ 이 353, MS/MS fragment가 191로 동일하였고 이는 3-caffeoylquinic acid (3-CQA)나 5-caffeoylquinic acid(5-CQA) 등 caffeoylquinic acid 이성질체의 특징적인 MS, MS/MS 값으로 알려져 있다(Clifford MN *et al* 2003, Clifford MN *et al* 2005). Ana P *et al*(2004)은 burr parsley로부터 peak 3과 동일한 UV/Vis spectrum, MS 및 MS/MS 값을 갖는 폴리페놀성

〈Table 4〉 Identification of polyphenol compounds in Lycopersicon variety of cherry tomatoes

Peak <sup>1)</sup> No.	Retention time(min)	UV/Vis (nm)	$[M-H]^{-}$ ( m/z)	MS/MS ion fragments	Identification
1	24.51±0.01	292, 244	341.2	179.2, 135.0	caffeic acid-hexose isomer (I)(CHI)
2	28.79±0.02	316, 248	341.3	221.3, 179.2, 135.0	caffeic acid-hexose isomer (II) (CHII)
3	29.27±0.01	326, 248	353.3	191.2	3-caffeoylquinic acid (3-CQA)
4	30.97±0.01	326, 248	353.0	191.0	5-caffeoylquinic acid (5-CQA)
5	31.86±0.01	326, 248	353.2	273, 204, 191.0	caffeoylquinic acid isomer (CQAI)
6	41.15±0.01	354, 254	741.1	300.2	quercetin-trisaccharide (QTS)
7	43.63±0.16	354, 256	609.1	300.1	quercetin-3-rutinoside (Q-3-R)
8	50.23±0.02	328, 250	515.4	354.0, 173.2	di-caffeoylquinic acid (di-CQA)
9	57.72±0.03	328, 250	677.1	353.0, 173.2	tri-caffeoylquinic acid (tri-CQA)
10	63.15±0.03	366, 250	271.1	151.1, 119.0	naringenin chalcone (NGC)

1) Numbers of Peaks are the same as those shown in Fig. 1.

물질을 분리하여 3-CQA로 동정한 바 있다. 또한, Choi SH *et al*(2010)은 일반 토마토로부터 Peak 3, 4와 동일한 UV/Vis spectrum, MS 및 MS/MS 값을 갖는 폴리페놀성 물질을 분리하여 3-CQA, 5-CQA로 동정하였다. 본 연구에서는 5-CQA 표준품(standard)을 사용하여 UV/Vis spectrum, MS 및 MS/MS 값을 비교한 결과 peak 4와 일치함을 알 수 있었다. 따라서 peak 3을 3-CQA, peak 4를 5-CQA로 동정하였다.

Peak 5는 [M-H](m/z)이 353, MS/MS fragment가 191를 보여 caffeoylquinic acid임을 알 수 있는데 MS/MS 값이 273, 204인 fragment를 포함하고 있어 3-CQA나 5-CQA와는 다른 이성질체로서 caffeoylquinic acid isomer(CQAI)로 동정하였다.

Peak 8과 9의 UV/Vis spectrum이 peak 3과 4와 유사하였고 MS/MS 값이 354로 peak 3, 4의 MS 값(353)과 유사하여 caffeoylquinic acid의 유도체로 추정하였다. peak 8과 9의 MS값이 각각 515, 677로서 분자량이 다른 물질임을 알 수 있었다. Moco S *et al*(2006)과 Choi SH *et al*(2011a)은 UV/Vis spectrum, MS 및 MS/MS 값이 peak 8, 9와 일치하는 물질을 발견하여 각각 di-caffeoylquinic acid(di-CQA)와 tri-caffeoylquinic acid(tri-CQA)라고 하였다. 따라서 peak 8을 di-CQA, peak 9를 tri-CQA로 동정하였다. Peak 6과 7은 거의 동일한 UV/Vis spectrum을 보였고 MS/MS 값이 300으로 flavonoid 중 quercetin과 일치하여 (Fabrea N *et al* 2001) quercetin 유도체임을 알 수 있었다. Moco S *et al*(2006)은 본 연구의 peak 6과 같은 MS, MS/MS값과 일치하는 물질을 분리하여 quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose(quercetin trisaccharide, QTS)로 동정하였다. 또한, Choi SH *et al*(2011b)은 대추로부터 peak 7과 UV/Vis spectrum, MS, MS/MS값이 일치하는 물질을 분리하여 quercetin-3-rutinoside(Q-3-R)임을 보고하였고 Q-3-R 표준물질을 사용하여 확인한 결과 Rt과 MS, MS/MS 값이 peak 7과 일치하였다. 즉, peak 6은 QTS, peak 7은 Q-3-R임을 알 수 있었다. Peak

10은 Moco S *et al*(2006)이 보고한 naringenin chalcone(NGC)의 UV/Vis spectrum, MS 및 MS/MS 값과 일치하였고 NGC 표준물질을 사용하여 확인한 결과 peak 10의 MS 및 MS/MS 값과 일치하여 NGC로 동정할 수 있었다.

## 5. 방울토마토 라이코펜 품종의 폴리페놀 화합물의 함량

방울토마토 라이코펜 품종에 포함된 폴리페놀 화합물의 함량을 측정된 결과는 <Table 5>와 같다. 화학구조가 유사한 CHI(peak 1), CHII(peak 2), 3-CQA(peak 3), 5-CQA(peak 4), CQAI(peak 5) di-CQA(peak 8) 및 tri-CQA(peak 9)의 함량은 5-CQA 표준물질을 대표물질로 사용하여 정량하였고 QTS(peak 6), Q-3-R(peak 7)의 정량을 위해서는 Q-3-R 표준물질을 사용하였으며 NGC(peak 10)은 NGC 표준물질을 사용하였다.

NGC이 건조 중량 100 g 당 67.6 mg으로 가장 많이 함유되어 있었고 Q-3-R이 50.9 mg 함유되어 그 다음으로 많았다. 또한 일반토마토에 많이 함유된 것으로 알려진 (Choi SH *et al* 2011a) 5-CQA도 방울토마토 라이코펜 품종에 35.5 mg 다량 함유되어 있음이 밝혀졌다. NGC은 histamine 방출을 억제하여 알러지 억제효능(Yamamoto T *et al* 2004 ; Iwamura C *et al* 2010), 염증억제 효과(Hirai S *et al* 2007), 2형 당뇨병 비만억제 효과(Horiba T *et al* 2010) 등이 알려져 있는 기능성 물질이다. 그리고 Q-3-R은 rutin으로 불리는 물질로 항산화효과(Metodiewa D *et al* 1997), 혈액응집억제(Navarro-Núñez *et al* 2008), 천식억제작용(Jung CH *et al* 2007) 등 생리활성 효과가 잘 알려진 물질이다. 본 연구를 통해 방울토마토에 NGC, Q-3-R이 다량 함유되어 있음이 밝혀져 방울토마토를 조리나 가공에 활용할 경우 유용한 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.



〈Table 5〉 Concentration of polyphenol compounds in Lycopen variety of cherry tomatoes

Phenolic compound	Concentration (mg/100 g dry weight)	Phenolic compound	Concentration (mg/100 g dry weight)
CH I	4.6±0	QTS	8.9 ±0.1
CH II	3.2 ±0	Q-3-R	50.9±0
3-CQA	4.9±0.1	di-CQA	8.9±0.1
5-CQA	35.5±0.1	tri-CQA	6.6±0.1
CQAI	12.0±0	NGC	67.6±0.2

#### IV. 요약 및 결론

국내에서 재배된 방울토마토 라이코펜 품종을 대상으로 수분, 조단백질 등 일반성분과 아미노산과 아미노산 유도체의 구성 및 함량, 폴리페놀 화합물의 구성 및 함량 등 이화학적 특성을 알아본 결과는 다음과 같다. 방울토마토 라이코펜 품종은 무게가 14.57 g으로 방울토마토 품종 중에서는 다소 작은 편에 속하며 수분함량과 조단백함량이 각각 87.78 %, 1.25%로 일반 토마토의 수분 함량 및 조단백질 함량과 유사한 특성을 보였다.

유리아미노산 함량을 조사한 결과 L-글루탐산(L-Glu), L-글루타민(L-Gln), L-아스파르트산(L-Asp), L-프롤린(L-Pro), L-페닐알라닌(L-Phe), L-알라닌(L-Ala) 및 L-세린(L-Ser) 등 18종의 아미노산이 고루 함유되어 있었다. 반면 L-시스테인(L-Cys)과 L-트립토판(L-Try)은 방울토마토 라이코펜 품종에서는 발견되지 않았다. 방울토마토의 유리아미노산 중 L-Glu는 건조 중량 100 g 당 2,499.02 mg이 함유되어 전체 아미노산 중 55.5%를 차지하고 있어 유리아미노산 중 가장 많은 함유량을 보였다. 이어서 L-Gln이 전체 아미노산 중 15.9%, L-Asp가 9.9% 함유되어 있어 L-Glu, L-Gln 및 L-Asp가 전체 아미노산 함량의 81% 이상을 차지하는 주요 구성 아미노산임을 알 수 있었다. 또한, 방울토마토 라이코펜은 트립토판을 제외한 히스티딘, 이소류신, 류신, 라이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌 및 발린 등 필수아미노산이 고루 함유되어 있어 식품소재로서 가치가 높다고 할 수 있다.

방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산 대

사물질을 정량한 결과  $\gamma$ -aminobutyric acid(GABA), carnitine(L-Car), o-phosphoethanolamine(o-Pea), hydroxylysine(Hyl) phosphoserine(p-Ser), N-methyl-histidine(Me-His), ethanolamine(EtNH<sub>2</sub>) 등이 발견되었다. 특히, 신경전달물질 증가, 혈압저하, 항산화효과 등 생리활성이 잘 알려진 GABA가 건조 중량 100 g 당 305.99 mg으로 유리아미노산 대사물질 중 가장 많이 함유되어 있음이 밝혀졌다.

LC/MS/MS를 사용하여 방울토마토 라이코펜 품종의 폴리페놀 화합물을 분석, 동정한 결과 caffeic acid-hexose isomer I (CH I), caffeic acid-hexose isomer II (CH II), 3-caffeoylquinic acid (3-CQA), 5-caffeoylquinic acid(5-CQA), caffeoylquinic acid isomer(CQAI), quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose(QTS), quercetin-3-rutinoside(Q-3-R), di-caffeoylquinic acid(di-CQA), tri-caffeoylquinic acid(tri-CQA), naringenin chalcone(NGC) 등 10종 화합물의 존재를 확인할 수 있었다. 이들 중 생리활성이 밝혀진 폴리페놀 화합물이 다수 존재함을 알 수 있었다. 즉, NGC이 건조 중량 100 g 당 67.6 mg으로 가장 많이 함유되어 있었고 Q-3-R이 50.9 mg 함유되어 그 다음으로 많았다. 또한 일반토마토에 많이 함유된 것으로 알려진 5-CQA도 방울토마토 라이코펜 품종에 35.5 mg 함유되어 있음이 밝혀졌다.

본 연구는 방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산, 아미노산 대사물질 및 폴리페놀성 물질의 조성을 확인하여 방울토마토의 식품학적 가치와 활용성을 알아보기 위해 수행되었다. 방울토마토 라이코펜 품종에는 18종의 아미노산이 고루 포함되어 있고 트립토판을 제외한 8종의 필수아

미산이 함유되어 있으며 신경전달물질 증가 효과가 있는 GABA가 다량 함유되어 있어 영양적인 면이나 기능적인 면에서 매우 우수한 식품소재임을 알 수 있었다. 또한, 방울토마토의 폴리페놀 성분 중에는 항산화효과, 혈전생성억제, 항염증작용 등이 잘 알려져 있는 Q-3-R, 최근에 알리지 억제효능, 염증억제효과, 2형 당뇨 및 비만억제 효과가 밝혀져 주목 받는 NGC 등 생리활성 물질이 다량 함유되어 있음이 밝혀져 방울토마토 라이코펜 품종은 식품소재뿐만 아니라 건강기능식품소재로도 활용이 가능할 것으로 판단되었다. 향후 방울토마토의 식품학적 가치를 좀더 정확히 규명하기 위해서는 다양한 품종의 방울토마토에 대한 성분 분석과 기대되는 효능에 대한 검증이 필요할 것으로 생각된다.

## 한글 초록

본 연구에서는 방울토마토 라이코펜 품종의 식품학적 유용성을 알아보기 위해 유리아미노산, 아미노산 대사물질 및 폴리페놀 화합물의 조성을 분석하였다. 방울토마토 라이코펜 품종은 L-Cys과 L-Try를 제외한 18종의 유리아미노산을 함유하고 있었다. 방울토마토 라이코펜 품종의 유리아미노산 중 L-Glu이 건조 중량 100 g 당 2,499.02 mg이 함유되어 전체 아미노산 중 55.5%를 차지하고 있어 유리아미노산 중 가장 많은 함유량을 보였다. 그리고 L-Gln이 전체 아미노산 중 15.9%, L-Asp가 9.9% 함유되어 있어 L-Glu, L-Gln 및 L-Asp가 전체 아미노산 함량의 81% 이상을 차지하는 주요 구성 아미노산임을 알 수 있었다. 또한, 트립토판을 제외한 히스티딘, 이소류신, 류신, 라이신, 메티오닌, 페닐알라닌, 트레오닌 및 발린 등 필수아미노산이 고루 함유되어 있어 영양적인 측면에서 좋은 식품소재로 판단된다. 라이코펜 품종은  $\gamma$ -aminobutyric acid(GABA), carnitine(L-Car), o-phosphoethanolamine(o-Pea), hydroxylysine(Hyl) phosphoserine(p-Ser), N-methyl-histidine(Me-His),

ethanolamine(EtNH<sub>2</sub>) 등 아미노산 대사물질을 함유하고 있었으며 이 중 GABA가 건조 중량 100 g 당 305.99 mg으로 유리아미노산 대사물질 중 가장 많이 함유되어 있었다. LC/MS/MS 분석을 통해 라이코펜 품종으로부터 caffeic acid-hexose isomer I (CH I), caffeic acid-hexose isomer II (CH II), 3-caffeoylquinic acid(3-CQA), 5-caffeoylquinic acid(5-CQA), caffeoylquinic acid isomer(CQAI), quercetin-hexose-deoxyhexose-pentose(QTS), quercetin-3-rutinoside(Q-3-R), di-caffeoylquinic acid(di-CQA), tri-caffeoylquinic acid(tri-CQA), naringenin chalcone(NGC) 등 10종의 폴리페놀 화합물을 확인하였다. 특히, 항알리지효과, 2형 당뇨 억제 및 비만억제효과를 보이는 NGC이 건조 중량 100 g 당 67.6 mg으로 가장 많이 함유되어 있었고 Q-3-R이 50.9 mg으로 다량 함유되어 있었다. 결과적으로 방울토마토 라이코펜 품종은 18종의 유리아미노산과 트립토판을 제외한 8종의 필수아미노산이 고루 함유되어 있고 GABA, NGC, Q-3-R 등 생리활성 물질이 다량 함유되어 있어 영양이나 건강 측면에서 매우 유용한 식품소재라 할 수 있다.

## 참고문헌

- 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(7):2466-2490.
- Boggio SB, Palatnik JF, Heldt HW, Valle EM (2000). Changes in amino acid composition and nitrogen metabolizing enzymes in ripening fruits of *Lycopersicon esculentum* Mill. *Plant Sci* 159(1):125-133.

- Chang JS, Lee BS, Kim YG (1992). Changes in  $\gamma$ -aminobutyric acid(GABA) and the main constituents by a treatment conditions and of anaerobically treated green tea leaves. *Korean J Food Sci Technol* 24(4):315-319.
- Choi SH, Kim HY, Kim HJ, Lee IS, Kozukue N, Levin CE, Friedman M (2011a). 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. *J Agric Food Chem* 59(24):12801-12814.
- Choi SH, Ahn JB, Kozukue N, Levin CE, Friedman M (2011b). 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(12):6594-6604.
- Choi SH, Kim DH, Kim DS (2011c) Comparison of ascorbic acid, lycopene,  $\beta$ -carotene and  $\alpha$ -carotene contents in processed tomato products, tomato cultivar and part. *Korean J Culinary Res* 17(4):263-272.
- 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(13): 7547-7556.
- Clifford MN, Hohnston KL, Knight S, Kuhnert N (2003). Hierarchical scheme for LC-MSn identification of chlorogenic acids. *J Agric Food Chem* 51(10):2900-2911.
- Clifford MN, Knight S, Kuhnert N (2005). Discriminating between the six isomer of di-caffeoylquinic acid by LC-MSn . *J Agric Food Chem* 53(10):3821-3832.
- Davies JN, Hobson GE (1981). Constituents of tomato fruit - the influence of environment, nutrition, and genotype. *CRC Crit Rev Food Sci Nutr* 15(3):205-280.
- Edward G (1999). Tomatoes, tomato-based products, lycopene and cancer. *J National Cancer Institute* 91(4):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 National Cancer Institute* 94(5):391-398.
- Fabrea N, Rustana I, de Hoffmann E, Quetin-Leclercq E (2001). Determination of flavone, flavonol, and flavanone aglycones by negative ion liquid chromatography electrospray ion trap mass spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom* 12(6):707 - 715.
- Friedman M (2002). Tomato glycoalkaloids : role in the plant and in the diet. *J Agric Food Chem* 50(21):5751-5780.
- Friedman M, Levin CE (2008). Review of methods for the reduction of dietary content and toxicity of acrylamide. *J Agric Food Chem* 56(15):6113-6140.
- 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(5):609-617.
- 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(16):1272-1279.
- Horiba T, Nishimura I, Nakai Y, Abe K, Sato R (2010). Naringenin chalcone improves adipo-

- cyte functions by enhancing adiponectin production. *Mol Cellular Endocrinol* 323(2): 208-214.
- 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(1):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. Pharmacol Research* 30(12): 1599 - 1607.
- Kim SJ, Kim JY, Chang YE (2012). Physiological activities of saccharified cherry tomato gruel containing different levels of cherry tomato puree. *Korean J Food Cookery Sci* 28(6):773-779.
- 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(1):36-43.
- Lee KR, Kozukue N, Han JS, Park JH, Chang EY, Baek EJ, Friedman M (2004). Glycoalkaloids and metabolites inhibit the growth of human colon(HT29) and liver(HepG2) cancer cells. *J Agric Food Chem* 52(10):2832-2839.
- Lee MS, Kim GH (1986). Quality evaluation of raw tomato fruits. *J Food Sci* 18(5):335-338.
- Lee YC (1984). Effect of ripening methods and harvest time on vitamin content of tomatoes. *Food Sci Biotechnol* 16(1):59-65.
- Lenucci MS, Cadinu D, Taurino M, Piro G, Dalessandro G (2006). Antioxidant composition in cherry and high-pigment tomato cultivars. *J Agric Food Chem* 54(7):2606-2613.
- Leventhal AG, Wang YC, Pu ML, Zhou YF, Ma Y (2003). GABA and its agonists improved visual cortical function in senescent monkeys. *Science* 300(5620):812-815.
- Metodiewa D, Kochman A, Karolczak S (1997) 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* 41(5):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(4):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(8): 3148-3157.
- Na YP, Lee SM, Roh KS (2007). Biochemical characterization of lectin isolated from cherry tomato. *J Life Sci* 17(2):254-259.
- 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(9): 2970 - 2976.
- Nicolas B, Hilled F (2004). GABA in plants : just a metabolite? *Trends Plant Sci* 9(3):110-115.
- 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(8):2306-2309.
- Pratta G, Zorzoli R, Boggio SB, Picardi LA, Valle EM (2004). Glutamine and glutamate levels and related metabolizing enzymes in tomato

- fruits with different shelf-life. *Scientia Horticulturae* 100(1):341-347.
- Raffo A, Malfa GL, Fogliano V, Maiani G, Quaglia G (2006) Seasonal variations in antioxidant components of cherry tomatoes (*Lycopersicon esculentum* cv. Naomi F1). *J Food Comp Anal* 19(1):11-19.
- Roh KS (2010). Antifungal activity and biochemical characterization of lectin isolated from local fluid of cherry tomato fruit. *KSBB Journal* 25(3):289-296.
- 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(2):115-120.
- Shelp BJ, Bown AW, McLean MD (1999). Metabolism and functions of gamma amino-butyric acid. *Trends Plant Sci* 4(11):446-452.
- 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(5):1449-1451.
- 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(8):1706-1711.

---

2014년 03월 24일 접수

2014년 05월 10일 1차 논문수정

2014년 05월 20일 2차 논문수정

2014년 05월 30일 3차 논문수정

2014년 06월 10일 논문게재확정