토마토(*Solanum lycopersicum* L.) 품종 간 수용성 비타민과 폴리페놀계 성분 함량 변이 분석

김다은 · 손병구 · 최영환 · 강점순 · 이용재 · 제병일 · 박영훈

Quantitative analysis of water-soluble vitamins and polyphenolic compounds in tomato varieties (*Solanum lycopersicum* L.)

Daen Kim · Beunggu Son · Youngwhan Choi · Jumsoon Kang · Yongjae Lee · Beungil Je · Younghoon Park

Received: 13 January 2020 / Revised: 23 January 2020 / Accepted: 23 January 2020

© Korean Society for Plant Biotechnology

Abstract Tomato fruit quality is determined by the contents of various functional metabolites in addition to fruit appearance. To develop tomato cultivars with higher amounts of functional compounds, an efficient quantification method is required to identify the natural variations in the compounds in the tomato germplasm. In this study, we investigated tomato varieties, which included 23 inbred lines and 12 commercial F₁ cultivars, for their contents of seven water-soluble vitamins (vitamin C, vitamins B1, B2, B3, B5, B6, and B9) and five polyphenolic compounds (quercetin, rutin, kaempferol, myricetin, and naringenin chalcone). The results of high performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry showed that vitamin C and naringenin chalcone were the major water-soluble vitamins and polyphenolic compounds, respectively, and their abundance was highly variable depending on the cultivar. By contrast, the contents of vitamin B1, quercetin, and kaempferol were lowest among the cultivars. With regard to the relationship between metabolic compounds and fruit characteristics, a significant association was found in fruit size, indicating that cherry tomato varieties contain higher amounts of the compounds compared to large fresh-type varieties. However, no direct association was detected in fruit color, except for naringenin chalcone. The results of this study provide new

insights on the quantification of metabolic compounds and the selection of breeding materials, which are prerequisites for the development of functional tomato varieties.

Keywords Functional compound, High performance liquid chromatography, Metabolite, Naringenin chalcone, *Solanum lycopersicum*, Vitamin C

서 언

토마토(*Solanum lycopersicum* L., 2n=2x=24)는 가지과(Solanaceae)에 속하는 과채류로서 소비 형태에 따라 생식용(fresh tomato)과 가공용(producing tomato)으로 분류되며, 다양한 과형(flat, rectangular, ellipsoid, obovoid, round, oxheart, long, heart, ribbing 등)과 과색(green, yellow, white, orange, red, pink, purple, brown 등)을 지닌다(Rodríguez et al. 2011). 토마토는 2015년 국내 재배면적이 6,976 ha, 생산량은 456,982 ton으로 꾸준히 증가하고 있는 고부가가치 작물로서 생과로 판매 될 뿐만 아니라 수프, 주스, 소스, 분말, 농축물 또는 기능성 식품으로 가공되어 공급되고 있다(Kim et al. 2011). 특히 오렌지(*Citrus sinensis* L.) 다음으로 가장 풍부한 vitamin C 공급원이자 대표적인 lycopene 함유 과채류로서 이를 이용한 기능성 식품의 수요가 늘어나는 추세이다. 시판용 토마토에 포함된 영양성분과 생리활성 성분에 관해서는 amino acid, carotenoid, flavonoid, polyphenolic compound, vitamin 등의 함량에 대해 연구가 보고된 바 있다(Kim and Ahn 2014; Moco et al. 2006).

Vitamin은 괴혈병, 각기병, 신경병증, 빈혈, 당뇨, 피부염 및 혈관질환에 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 비타민 중

D. Kim · B. Son · Y. Choi · J. Kang · Y. Lee · B. Je (✉) · Y. Park (✉)
부산대학교 생명자원과학대학 원예생명과학과
(Department of Horticultural Bioscience, Pusan National University, Miryang 50463, South Korea)
e-mail: bje@pusan.ac.kr, ypark@pusan.ac.kr

수용성 비타민의 종류로는 ascorbic acid (vitamin C), thiamine (vitamin B1), riboflavin (vitamin B2), nicotinamide (vitamin B3), pantothenic acid (vitamin B5), pyridoxine (vitamin B6)과 folate (vitamin B9)가 있는데 토마토에는 folate, vitamin C, vitamin E 농도가 현저히 높다고 알려져 있다(Gahler et al. 2003; Agarwal and Rao 2000). Polyphenol compounds에는 flavonoid, favones, flavonols, flavonones, isoflavones, flavan-3-ols와 anthocyanins 등이 있으며, 항산화, 항비만, 항암, 항바이러스, 항균, 항염증, 항알레르기성, 항궤양, 심혈관 질환 및 백혈병에 영향력이 있는 것으로 보고되어 왔다(Anna et al. 2010; Stewart et al. 2000). 토마토 과육에서 발견되는 가장 풍부한 flavonoid는 quercetin이고, 껍질에서 발견되는 주요 flavonoid는 naringenin chalcone과 rutin으로서 토마토 황색 껍질의 주요인으로 밝혀져 있다(Ballester et al. 2010). Carotenoid는 인체 건강에서 주로 지방 친화적인 항산화제 역할을 하고, 심혈관 질환, 망막 변성 등에 효능이 있으며 토마토 과육의 lycopene은 carotenoid의 주요성분으로 과육이 적색을 띠게 한다.

토마토의 기능성 성분은 품종, 재배 환경, 숙기, 수확 후 관리에 따라 함량과 활성에 차이가 있다(Dumas et al. 2003; Na et al. 2013). 토마토 유전자원의 과색, 과형, 과중, pH, 산도 및 당도 등 주요 형질의 정보와 carotenoid compounds 간의 상관관계를 알아본 연구에서 pH와 lycopene, lycopene과 β -carotene이 연관되어 있음을 시사한 바 있다(Son et al. 2011). 완숙기의 토마토 계통 및 상용품종에서 lycopene, β -carotene 및 xanthophyll을 UPLC를 이용하여 정량분석한 결과, xanthophyll

은 품종 ‘Delice’에서 가장 많이 함유됨을 알 수 있었고 lycopene과 xanthophyll 함량은 유의적인 상관관계를 보이는 것으로 보고되었다(Jo et al. 2014). 또한 완숙 토마토 품종들과 토마토 가공 제품에 대하여 ascorbic acid, lycopene, β -carotene과 α -carotene의 함량 차이를 조사한 결과에서도 품종과 가공 제품에 따른 생리활성물질 함량 수준의 차이가 존재하는 것으로 나타난 바 있다(Choi et al. 2011). 하지만 다양한 상용 토마토 F₁ 품종이나 육종소재로 활용 가능한 유전자원 간 주요 기능성 성분들에 대해 비교 분석한 연구 사례는 많지 않다. 본 연구에서는 토마토의 주요 생리활성 성분인 수용성 비타민과 폴리페놀 화합물의 분석 편의성을 위해 다수 성분에 대해 동시에 적용 가능한 추출법과 HPLC 및 LC-MS/MS 방법을 검증하고자 하였다. 또한 이를 이용하여 35종의 토마토 계통 및 국내 상용 F₁ 품종에 대해 이들 대사산물을 정량화 함으로서 고 기능성 토마토 유전자원 발굴 및 원예 형질 특성과 성분 함량 간 상호연관성을 분석해 보고자 하였다.

재료 및 방법

공시 식물 재료

다양한 과크기(과중)와 과색을 지니는 토마토 유전자원 (accession) 23 계통(inbred line) [재래종(heirloom), 재배종(cultivated species) 및 야생종(wild species)](Fig. 1)과 국내 상

Fig. 1 Image of 23 tomato inbred lines (*S. lycopersicum*) in which water-soluble vitamins and polyphenolic compounds were quantified

Fig. 2 Images of 11 domestic commercial F_1 cultivars (*S. lycopersicum*) in which water-soluble vitamins and polyphenolic compounds were quantified

용 F_1 품종(F_1 cultivar) 12종(Fig. 2)을 선발하여 생리활성 성분들의 정량 분석에 사용하였다. 유전자원 계통은 세종대학교와 Tomato Germplasm Research Center (TGRC; <http://tgrc.ucdavis.edu/>)로부터 종자를 분양 받았고, F_1 품종은 국내 종자회사들로부터 분양 받았다(Table 1).

식물체 재배는 품종당 3개체씩을 2016년에 전북 무주군에 위치한 농가의 양액재배형 비닐하우스에서 수행하였다. 성분 분석용 시료는 3~4번째 화방의 완숙기 과실을 각 품종당 대과 또는 중과의 경우 2~3개, 방울토마토의 경우 20~30개를 3개체로부터 고르게 수확 후 plastic bag (Zip Lock)에 균일하게 잘라 넣어 7일동안 동결 건조하였다.

추출물 제조

수용성 비타민: 동결 건조된 시료 50 mg에 내부표준물질 (Internal standard) $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 을 첨가하고, 10 mM ammonium acetate 700 μL , 70% methanol 650 μL 과 0.1% BHT (Internal standard) 50 μL 를 혼합하여 토마토 분말 시료에 첨가하였다. 모든 시약을 첨가한 시료를 5분 동안 vortex하고 Ultrasonicator (2510RDTH, Branson® Co., Danbury, USA)에서 샘플을 실온으로 5분동안 처리한 다음 4,000 rpm으로 5분 동안 원심분리 (CT6E, HITACHI, Ibaraki, Japan)하여 상층액을 PTFE syringe filter (SMI-Lab Hut Co, Ltd. Maisemore, UK)로 추출하였다 (Fig. 3A). 여과된 추출물은 LC-MS/MS로 정량분석 하였다 (Santos et al. 2012).

폴리페놀성 화합물: 동결 건조된 시료 50 mg에 70% methanol 5 mL을 첨가하고 1분 동안 강하게 vortex한 다음 parafilm으로 tube의 입구를 봉쇄하여 1시간동안 진탕하였다. 이 후 Ultrasonicator (2510RDTH, Branson®, Danbury, USA)에서 샘플을 24°C에서 10분 동안 처리하였고 이 후 과정은 ‘수용성 비타민’에서와 동일하였다(Fig. 3B) (Park et al. 2012).

성분 분석

수용성 비타민: Ascorbic acid (vitamin C), thiamin hydrochloride (vitamin B1), riboflavin (vitamin B2), nicotinamide (vitamin B3), D-pantothenic acid (vitamin B5), pyridoxine hydrochloride (vitamin B6) 및 folic acid (vitamin B9) 총 7종의 비타민 표준물질과 내부표준물질 hippuric acid을 사용하여 성분분석을 수행하였다. 각 수용성 비타민의 정량 분석에 사용된 표준물질은 SUPELCO (>97.0% purity, Bellefonte, Pennsylvania, USA)에서 구매하여 사용하였다. HPLC는 1260 series liquid chromatography system (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA), column은 Eclipse plus C18 (4.6 mm $\times$ 150 mm, 5 μm) column (Agilent, USA)을 사용하여 성분을 분리하였다. 이동상으로는 20 mM ammonium formate - 0.1% formic acid in water (A)와 20 mM ammonium formate - 0.1% formic acid in methanol (B) 용매를 사용하였으며 B 용매의 기울기(linear gradient)를 첫 1분 동안 40%에서 95% 올렸으며, 8분 동안 95%로 유지 하였다. 총 분석 시간은 8분이었다. 흘림 속도(flow rate)는 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,

Table 1 Tomato variety used for the quantification of functional compounds in this study

Variety	Fruit Color ^a	Fruit Size ^b	Type ^c
SJG0009	Red	Big	Inbred
SJG0025	Red	Big	Inbred
Gold Nugget	Orange	Small	Inbred
LA0797	Red	Big	Inbred
LA1996	Red	Big	Inbred
LA4425	Red	Small	Inbred
NC84173	Red	Big	Inbred
SJG0088	Pink	Big	Inbred
PI564169	Orange	Middle	Inbred
PI647532	Yellow	Big	Inbred
Tropic	Red	Big	Inbred
SJG0214	Red	Middle	Inbred
M82	Red	Middle	Inbred
SGJ0303	Red	Middle	Inbred
Alisa Craig	Red	Middle	Inbred
Black Plum	Brown	Small	Inbred
Gold Ball	Yellow	Middle	Inbred
San Marzano	Red	Middle	Inbred
Yellow Pear	Yellow	Small	Inbred
Yellow Stuffer	Yellow	Big	Inbred
Cherokee Purple	Pink	Big	Inbred
SJG0404	Orange	Middle	Inbred
PI114490	Yellow	Small	Inbred
Toast	Red	Big	F ₁
GS Red	Red	Big	F ₁
Marathon	Pink	Big	F ₁
K-star	Pink	Big	F ₁
Rapito	Pink	Big	F ₁
Black Ace	Brown	Middle	F ₁
Orange	Orange	Middle	F ₁
Candy	Red	Small	F ₁
Crown	Red	Small	F ₁
Mini Chal	Red	Small	F ₁
Miracle	Red	Small	F ₁
Yellow	Yellow	Small	F ₁

^aFruit color was determined visually from fruit exterior

^bFruit size was determined based on the range of fresh weight: Small=0 ~ 60 g, Middle=61 ~ 150 g, Big= >150 g

^cInbred is a genetically homozygous heirloom (landrace) or breeding line introduced from the USA and Europe. F₁ is a commercial hybrid cultivar. In this study, all of these plants are referred to as variety in common

column의 온도는 25°C, 그리고 주입량은 10 µL의 조건으로 실험하였다.

LC-MS/MS 분석은 API 4000 system (AB Sciex, USA)를 사용하여 Electro spray ionization (ESI)을 Positive mode로 실시하였고, Multiple Reaction Monitoring (MRM) Mode를 사용하여, 650°C Source Temperature, 5.5KV Ionspray voltage, 5 Collision gas (CAD), 10 Curtain gas (CUR), 75와 70 psi Ion source gas 1, 2의 조건으로 측정하였다. Dwell time은 75 msec로 설정하였다.

검량선은 각기 다른 7개 농도를 사용하여 작성하였다. 검량곡선은 표준물질/내부표준물질 농도 비에 대한 표준물질/내부표준물질의 면적 비 함수로 나타내었다. 검출한계 (Limit

of Detection, LOD; ng·mL⁻¹)는 ‘Signal-to-Noise ratio of 3’을 이용하였고, 정량한계 (Limit of Quantitation, LOQ; ng·mL⁻¹)는 ‘Signal-to-Noise of 10’을 이용하여 측정하였다.

폴리페놀 화합물: 폴리페놀성 화합물 5종 quercetin, rutin, kaempferol, myricetin, naringenin calcone에 대한 성분분석을 수행하였다. 표준물질들은 SUPELCO (98.5% purity, Bellefonte, Pennsylvania, USA)에서 구매하여 사용하였다. HPLC는 수용성 비타민 HPLC 분석과 동일한 기기를 사용하였으며 사용한 Column은 XTerra MS C18 column (3.0 × 50 mm, 5 µm) (Waters)을 사용하였다. 이동상으로 20 mM Ammonium formate in water (A)와 20 mM Ammonium formate in methanol (B)를 용매

Fig. 3 Extraction schemes for water-soluble vitamins (A) and polyphenolic compounds (B) used in this study.

로 사용하였으며 B 용매의 기울기(linear gradient)를 첫 5 min 동안 20%에서 95% 올렸고, 1 min 동안 95%로 유지 하였다. 총 분석 시간은 6 min이었다. 흘림 속도(flow rate)는 $0.5 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$, column의 온도는 30°C , 그리고 주입량은 $10 \mu\text{L}$ 의 조건으로 실험하였다.

검량선 작성과 LOD 및 LOQ 평가는 수용성 비타민 성분분석법과 동일하게 수행하였다.

LC-MS/MS 분석은 단편화 조건에서 500°C Source temperature와 -4500V Ionspray voltage 조건을 제외하고 ‘수용성 비타민’에서와 동일하였다.

통계처리

모든 분석은 품종(genotype) 당 3반복으로 재배된 개체들에서 수확된 과실을 pooling 하여 동결건조 및 추출하였고, 추출물의 HPLC 및 LC-MS/MS는 3반복으로 수행하였다. 정량 값은 3반복 평균에 대한 표준편차로 나타내었다.

결 과

수용성 비타민과 폴리페놀 화합물의 정성분석

토마토 23 계통과 12 F₁ 품종에 대하여 생리활성 성분 12종의

정성 분석을 수행하기 위해 각각의 표준 물질을 사용하여 계통 ‘LA0797’ 추출물에 대한 HPLC Chromatogram 결과를 얻었다(Fig. 4). 수용성 비타민의 경우 vitamin B2 (riboflavin)와 B9 (folic acid)의 Chromatogram Peak가 표준 물질에서는 각각 4.82와 6.39에서 나타났지만 ‘LA0797’ 추출물에서는 표준물질 Peak 검출 시간에 Peak가 나타나지 않았다. 따라서 본 연구에서 사용된 추출법을 이용하여 vitamin B2와 B9의 정성 분석을 수행하는데 어려움이 있었다.

Polyphenol compounds에서는 ‘LA0797’에서 표준물질들과 동일한 Peak가 검출되어 분석된 모든 성분이 시료에 함유되어 있는 것으로 나타났다(Fig. 5). 각각의 생리활성 성분들의 표준 물질에 대한 추출물의 검량선(회귀직선식; $Y=aX+b$)에서 직선성(r^2)을 확인할 수 있었고 이를 통해 LOD 및 LOQ를 구하였다.

계통 23종에 대한 수용성 비타민 함량 분석

분석된 수용성 비타민 중 vitamin C의 함량이 가장 높았으나 vitamin B1은 매우 낮은 비율로 존재하였다(Table 2). Vitamin C의 경우 ‘Gold Ball’ ($136.0 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$), ‘Yellow Suffer’ (138.2), ‘LA0797’ (208.6)에서 가장 높았으며, ‘Tropic’ (69.9), ‘San Marzano’ (75.87), ‘PI564169’ (77.68)에서 가장 낮아 품종 간 크게 2배 정도의 차이를 보였다. Vitamin B3는 모든 품종에서 $0.110 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$ 이하의 낮은 수준으로 검출되었는데 ‘LA1996’

Fig. 4 HPLC chromatograms of water-soluble vitamins (A) and polyphenolic compounds (B) for tomato cultivar LA0797

Fig. 5 HPLC chromatograms of water-soluble vitamins (A, B) and polyphenols (C) for tomato cultivar LA0797. Pick 1, thiamine hydrochloride; 2, ascorbic acid; 3, pyridoxine hydrochloride; 4, nicotinamide; 5, D-pantothenic acid; 6, folic acid; 7, riboflavin; 8, rutin; 9, miricetin; 10, naringenin chalcone; 11, quercetin; and 12, kaempferol. Chromatogram peaks for two standards, folic acid (B9) and riboflavin (B2), were detected at retention times of 4.10 and 5.27 min, respectively (Fig. 4). However, these two peaks were not detected in the chromatogram of tomato cultivar LA0797

Table 2 Quantification of five types of water soluble vitamins in different tomato inbred lines

Inbreed line	Vitamin C		Vitamin B3		Vitamin B5		Vitamin B6		Vitamin B1	
	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD
SJG0009	116.73±1.94	1.66	0.04±0.003	5.96	1.19±0.029	2.44	0.43±0.035	8.11	0.0047±0.0004	9.22
SJG0025	111.13±4.56	4.11	0.05±0.004	7.27	1.00±0.100	10.01	0.27±0.010	3.59	0.0064±0.0002	2.86
Gold Nugget	93.53±3.43	3.67	0.05±0.002	4.27	0.39±0.005	1.35	0.60±0.092	15.36	0.0070±0.0009	12.33
LA0797	203.60±15.74	7.73	0.09±0.001	1.34	1.21±0.090	7.50	0.60±0.005	0.88	0.0207±1.0006	2.79
LA1996	115.27±2.39	2.07	0.10±0.004	4.71	0.73±0.031	4.17	0.31±0.005	1.60	0.0142±1.0005	3.74
LA4425	124.60±6.76	5.42	0.11±0.005	4.94	1.27±0.097	7.66	0.36±0.023	6.31	0.0176±1.0005	2.76
NC84173	91.96±2.40	2.61	0.05±0.001	1.08	0.83±0.023	2.74	0.25±0.004	1.41	0.0075±1.0004	5.18
SJG0088	89.47±3.43	3.84	0.05±0.002	3.31	0.81±0.084	10.39	0.41±0.012	2.89	0.0143±2.0001	0.35
PI564169	77.68±2.01	2.59	0.06±0.002	3.77	0.71±0.021	2.91	0.46±0.006	1.30	0.0121±2.0003	2.55
PI647532	83.93±4.31	5.13	0.04±0.001	1.50	0.84±0.123	14.61	0.23±0.027	11.76	0.0126±2.0010	7.55
Tropic	69.90±3.75	5.37	0.04±0.001	1.46	0.68±0.034	4.96	0.20±0.006	3.09	0.0080±3.0006	7.74
SJG0214	105.32±0.59	0.56	0.07±0.007	10.07	0.38±0.018	4.67	0.20±0.005	2.46	0.0126±4.0004	3.52
M82	113.62±5.81	5.12	0.07±0.005	8.09	0.62±0.010	1.66	0.53±0.014	2.62	0.0104±5.0001	1.20
SJG0303	135.46±2.40	1.77	0.05±0.003	5.00	0.37±0.018	4.90	0.38±0.006	1.49	0.0136±5.0007	4.86
Alisa Craig	115.13±8.44	7.33	0.07±0.006	9.10	1.20±0.118	9.89	0.28±0.007	2.50	0.0128±5.0012	9.32
Black Plum	87.80±3.99	4.55	0.04±0.001	1.81	0.65±0.075	11.61	0.17±0.005	3.03	0.0183±6.0009	5.13
Gold Ball	136.00±8.74	6.43	0.06±0.000	0.18	1.10±0.119	10.76	0.27±0.016	6.02	0.0168±6.0008	4.91
San Marzano	75.87±1.79	2.36	0.05±0.003	5.63	0.49±0.019	3.89	0.15±0.004	2.73	0.0169±7.0002	1.33
Yellow Pear	118.72±1.38	1.16	0.06±0.008	13.05	0.64±0.013	1.97	0.15±0.006	4.13	0.0123±7.0003	2.33
Yellow Stuffer	138.24±2.90	2.10	0.07±0.003	3.56	1.17±0.094	8.02	0.40±0.022	5.39	0.0205±7.0011	5.41
Cherokee Purple	95.81±0.68	0.71	0.05±0.003	5.62	1.37±0.077	5.61	0.39±0.009	2.23	0.0108±7.0004	3.58
SJG0404	123.98±4.40	3.55	0.07±0.008	11.72	0.30±0.003	1.09	0.34±0.016	4.82	0.0061±0.0001	1.26
PI114490	124.20±4.33	3.49	0.10±0.003	2.66	0.74±0.042	5.71	0.34±0.021	6.26	0.0131±2.0005	3.99

(0.10), ‘PI114490’ (0.10), ‘LA4425’ (0.11)에서 가장 높았으며, ‘PI647532’ (0.04), ‘SJG0009’ (0.04), ‘Tropic’ (0.04)에서 가장 낮았다. Vitamin B5 또한 vitamin B3와 비슷한 수준으로 검출되었는데 ‘LA0797’ (1.21), ‘LA4425’ (1.21), ‘Cherokee purple’ (1.37)에서 가장 높았으며, ‘SJG0404’ (0.30), ‘SJG0088’ (0.37), ‘SJG0214’ (0.38)에서 가장 낮아 품종 간 크기는 4배의 차이를 보였다. Vitamin B6는 ‘M82’ (0.53), ‘Gold Nugget’ (0.60), ‘LA0797’ (0.60)에서 높았으며, ‘Yellow pear’ (0.15) ‘Sanmarzano’ (0.15), ‘Black Plum’ (0.17)에서 가장 낮았다. Vitamin B1은 성분 중 가장 낮은 비율로 검출되었는데 ‘Black Plum’ (0.0183), ‘Yellow stuffer’ (0.0205), ‘LA0797’ (0.0207)이 높았고, ‘SJG0009’ (0.0047), ‘SJG0404’ (0.0061), ‘SJG0025’ (0.0064)이 낮았다.

F₁ 품종 12종에 대한 수용성 비타민 함량

각 성분 당 함량 순위는 23개 계통에서 관찰된 바와 동일하였다(Table 3). Vitamin C의 함량은 ‘Miracle’ (153.27)에서 가장 높았는데, ‘Yellow’ (59.85), ‘Marathon’ (70.40)와 2배 이상

의 차이를 보였다. Vitamin B3는 ‘Minichal’ (0.0328), ‘Black Ace’ (0.0332), ‘Miracle’ (0.0344) 등이 높았으나 가장 낮은 함량을 보였던 ‘Rapito’ (0.0248), ‘Yellow’ (0.0258), ‘GS Red’ (0.0263)과 큰 차이를 보이지는 않았다. Vitamin B5는 전반적으로 2.00 mg·kg⁻¹의 낮은 함량으로 존재하였으나, ‘Rapito’가 2.0554 mg×kg⁻¹, ‘Yellow’가 0.28300 mg×kg⁻¹로 품종 간에는 크게 8배의 차이를 보였다. Vitamin B6는 ‘Candy’ (0.4683), ‘GS Red’ (0.4714), ‘Miracle’ (0.5824)에서 높은 경향을 보였으나, ‘Rapito’ (0.2898), ‘Yellow’ (0.3489), ‘Marathon’ (0.3687)에서는 비교적 낮았다. Vitamin B1은 ‘K-Star’ (0.0127), ‘Miracle’ (0.0136), ‘Marathon’ (0.0174)가 가장 높았고, ‘Toast’ (0.0074), ‘Orange’ (0.0074), ‘Black Ace’ (0.0081)가 가장 낮았다. 따라서 vitamin B1과 B6에 있어서는 품종 간 큰 차이는 발견되지 않았다.

계통 23종에 대한 폴리페놀 화합물 함량

분석된 폴리페놀 화합물 중 naringenin chalcone과 rutin이 가

Table 3 Quantification of five types of water soluble vitamins in different commercial tomato F₁ cultivars

F ₁ cultivar	Vitamin C		Vitamin B3		Vitamin B5		Vitamin B6		Vitamin B1	
	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD
Toast	82.47±0.63	0.77	0.03±0.001	2.36	0.999±0.068	6.85	0.448±0.011	2.46	0.0074±0.0002	2.55
GS Red	99.47±1.33	1.33	0.026±0.002	5.96	1.614±0.037	2.29	0.471±0.019	3.93	0.0105±0.0001	1.24
Marathon	70.40±0.35	0.49	0.027±0.002	6.02	1.220±0.037	3.04	0.369±0.017	4.74	0.0174±0.0010	5.58
K-star	84.03±1.42	1.69	0.026±0.002	6.62	1.182±0.057	4.85	0.389±0.009	2.25	0.0127±0.0007	5.87
Raptito	58.81±2.73	3.18	0.025±0.001	3.59	2.055±0.111	5.41	0.290±0.020	6.76	0.0124±0.0007	5.60
Black Ace	95.47±3.64	3.81	0.033±0.003	7.75	0.787±0.012	1.52	0.459±0.018	3.94	0.0081±0.0003	3.78
Orange	99.60±1.64	1.64	0.03±0.002	7.57	2.022±0.115	5.67	0.376±0.007	1.90	0.0074±0.0005	6.67
Candy	132.40±2.41	1.82	0.031±0.003	9.89	1.007±0.041	4.10	0.468±0.015	3.21	0.0115±0.0003	2.70
Crown	80.08±0.29	0.36	0.027±0.001	3.91	0.512±0.024	4.71	0.386±0.015	3.85	0.0124±0.0005	4.40
Mini Chal	89.07±2.88	3.23	0.033±0.000	1.29	0.429±0.008	1.91	0.375±0.010	2.78	0.0107±0.0004	3.73
Miracle	153.27±7.49	4.89	0.034±0.001	4.29	0.636±0.034	5.39	0.582±0.032	5.48	0.0136±0.0005	3.57
Yellow	59.85±2.56	4.27	0.026±0.002	8.24	0.283±0.008	2.91	0.349±0.008	2.23	0.0114±0.0005	4.54

Table 4 Quantification of five types of polyphenolic compounds in different tomato inbred lines

Inbred line	Quercetin		Kaempferol		Myricetin		Naringenin chalcone		Rutin	
	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD	Concentration ±SD	RSD
SJG0009	0.72±2.20	3.30	0.70±8.90	14.00	0.04±0.23	6.70	77.70±127.02	1.80	96.20±518.59	5.90
SJG0025	0.72±0.50	0.80	0.71±9.28	14.30	0.03±0.25	10.20	96.80±845.95	9.60	90.40±544.43	6.60
Gold Nugget	0.72±3.87	5.90	1.79±10.50	6.50	0.05±0.33	7.70	235.00±1457.17	6.80	109.80±557.52	5.60
LA0797	0.87±4.52	5.70	0.71±3.46	5.40	0.04±0.34	10.30	111.90±545.62	5.40	55.30±502.92	10.00
LA1996	0.89±8.26	10.20	1.60±9.07	6.20	0.08±0.64	9.30	82.10±997.61	13.40	113.20±986.78	9.63
NC84173	0.61±3.61	6.50	1.00±13.76	15.20	0.04±0.45	12.40	110.90±886.12	8.80	95.40±728.86	8.40
SJG0088	0.18±1.72	10.30	0.01±0.04	3.90	0.01±0.16	13.70	0.02±0.26	11.40	7.16±61.23	9.40
PI564169	0.78±5.09	7.20	1.00±7.41	8.10	0.03±0.29	11.10	67.20±805.87	13.20	97.20±551.94	6.20
Tropic	0.40±3.06	8.50	0.92±7.72	9.30	0.02±0.15	8.70	67.20±516.82	8.50	47.50±312.25	7.20
SJG0214	0.48±1.92	4.40	0.47±3.47	8.10	0.00±0.00	-	58.00±133.17	2.50	52.10±150.44	3.20
M82	1.81±3.79	2.30	1.17±11.69	11.00	0.06±0.49	9.10	144.50±1550.27	11.80	115.10±288.68	2.80
SJG0303	0.76±6.44	9.30	0.92±2.67	3.20	0.04±0.30	8.60	78.70±263.50	3.70	122.10±793.73	7.20
Alisa Craig	0.54±3.53	7.20	1.18±11.55	10.70	0.02±0.11	5.50	67.60±645.16	10.50	76.10±606.22	8.80
Black Plum	0.26±1.53	6.40	0.48±3.40	7.80	0.01±0.16	13.40	18.70±110.15	6.50	50.30±198.58	4.30
Gold Ball	0.52±6.87	14.60	0.54±5.08	10.30	0.02±0.18	11.00	50.50±389.74	8.50	50.20±249.87	5.50
San Marzano	0.60±1.48	2.70	0.77±8.11	11.50	0.00±0.00	-	45.40±317.65	7.70	51.70±167.03	3.60
Yellow Pear	0.72±3.69	5.60	1.25±7.23	6.40	0.00±0.00	-	83.50±366.92	4.80	81.30±128.97	1.70
Yellow Stuffer	0.85±5.66	7.30	1.15±8.16	7.80	0.04±0.27	6.90	124.30±1113.55	9.90	47.50±528.49	12.20
Cherokee Purple	0.27±1.92	7.80	1.20±10.15	9.30	0.00±0.00	-	1.09±2.06	2.10	64.40±551.57	9.40
SJG0404	2.41±24.79	11.30	0.61±4.99	9.00	0.05±0.62	13.60	132.00±916.52	7.60	52.80±640.10	13.30
PI114490	0.91±7.56	9.20	0.72±4.67	7.10	0.03±0.22	8.00	66.80±496.42	8.20	44.00±389.36	9.70

장 높은 함유량을 보였으며, quercetin과 kaempferol은 비교적 낮은 수준으로 존재하였고 myricetin은 매우 낮거나 특정 품종에서는 검출되지 않았다(Table 4). Quercetin 함량은 ‘97L97’이 2.410 mg×kg⁻¹로 가장 높고, ‘OhioMR13’이 0.180

mg×kg⁻¹로 가장 낮아 품종 간 10배 이상의 차이를 보였다. Kaempferol은 ‘LA1996’ (1.60), ‘Gold Nugget’ (1.79)에서 비교적 높았으나, ‘OH9242’ (0.47), ‘Black Plum’ (0.48) ‘OhioMR13’ (0.01)에서는 매우 낮거나 거의 검출되지 않았다. Myricetin

Table 5 Quantification of five types of polyphenolic compounds in different commercial F₁ tomato cultivars

F ₁ cultivar	Quercetin		Kaempferol		Myricetin		Naringenin chalcone		Rutin	
	Concentration $\pm$ SD	RSD	Concentration $\pm$ SD	RSD	Concentration $\pm$ SD	RSD	Concentration $\pm$ SD	RSD	Concentration $\pm$ SD	RSD
Toast	0.11 $\pm$ 0.38	3.70	0.04 $\pm$ 0.32	9.60	0.00 $\pm$ 0.00	-	46.20 $\pm$ 241.32	5.70	22.80 $\pm$ 125.30	6.10
GS Red	0.14 $\pm$ 1.06	8.30	0.04 $\pm$ 0.08	2.00	0.00 $\pm$ 0.00	-	58.70 $\pm$ 347.71	6.50	32.90 $\pm$ 92.92	3.10
Marathon	0.02 $\pm$ 0.25	13.40	0.03 $\pm$ 0.36	12.40	0.00 $\pm$ 0.00	-	0.01 $\pm$ 0.05	4.30	2.45 $\pm$ 19.52	8.80
K-star	0.04 $\pm$ 0.25	6.90	0.00 $\pm$ 0.00	0.00	0.00 $\pm$ 0.00	-	0.56 $\pm$ 0.92	1.80	9.92 $\pm$ 17.56	1.90
Rapito	0.07 $\pm$ 0.87	14.40	0.02 $\pm$ 0.42	13.50	0.00 $\pm$ 0.00	-	22.00 $\pm$ 147.31	7.40	13.40 $\pm$ 151.00	12.40
Black Ace	0.17 $\pm$ 1.15	7.60	0.27 $\pm$ 2.69	10.80	0.01 $\pm$ 0.09	7.70	76.30 $\pm$ 233.02	3.40	38.80 $\pm$ 436.16	12.40
Orange	0.34 $\pm$ 3.06	10.00	0.00 $\pm$ 0.00	-	0.01 $\pm$ 0.02	1.50	77.80 $\pm$ 566.66	8.00	14.90 $\pm$ 58.59	4.30
Candy	0.54 $\pm$ 2.74	5.60	0.62 $\pm$ 0.68	1.20	0.03 $\pm$ 0.17	6.80	152.90 $\pm$ 854.40	6.10	104.20 $\pm$ 196.55	2.10
Crown	0.27 $\pm$ 2.25	9.20	0.92 $\pm$ 2.55	3.10	0.02 $\pm$ 0.24	11.40	143.70 $\pm$ 1604.16	12.30	79.00 $\pm$ 780.02	10.90
Mini chal	0.27 $\pm$ 1.54	6.30	0.80 $\pm$ 7.68	10.60	0.02 $\pm$ 0.18	8.40	168.30 $\pm$ 1743.56	11.40	97.60 $\pm$ 505.21	5.70
Miracle	0.35 $\pm$ 1.68	5.30	0.78 $\pm$ 6.86	9.70	0.02 $\pm$ 0.20	10.40	135.70 $\pm$ 351.19	2.80	93.20 $\pm$ 539.66	6.40
Yellow	0.34 $\pm$ 2.60	8.40	1.53 $\pm$ 6.08	4.40	0.02 $\pm$ 0.27	12.40	221.50 $\pm$ 1908.75	9.50	115.50 $\pm$ 700.00	6.70

은 ‘OH9242’, ‘Sanmarzano’과 ‘Yellow Pear’에서는 검출되지 않았고, ‘97L97’ (0.05), ‘M82’ (0.06), ‘LA1996’ (0.08)에서 비교적 함유량이 높았다. 성분 중 가장 높게 함유된 것으로 관찰된 naringenin chalcone은 ‘Gold Nugget’이 235.000 mg·kg⁻¹으로 가장 높았고 ‘97L97’ (132.00) ‘M82’ (144.50)이 중간 수준의 함량, ‘OhioMR13’ (0.02), ‘Cherokee Purple’ (1.09), ‘Black Plum’ (18.70)에서는 가장 낮거나 거의 검출되지 않아 품종 간 다양한 차이를 보였다. Rutin은 ‘LA1996’ ‘M82’, ‘OH88119’이 113.20 ~ 122.100 mg×kg⁻¹로 가장 높았으나, ‘OhioMR13’은 7.16 mg×kg⁻¹로 가장 낮아 naringenin chalcone에서와 같이 품종 간 차이가 컸다.

F₁ 품종 12종에 대한 폴리페놀 화합물 함량

각 성분 당 함량 순위는 23개 계통에서 관찰된 바와 동일하였다(Table 5). Quercetin 함량은 ‘Yellow’ (0.34), ‘Miracle’ (0.35), ‘Candy’ (0.54)가 비교적 높았고, ‘Marathon’ (0.02), ‘K-Star’ (0.04), ‘Rapito’ (0.07)가 가장 낮았다. Kaempferol은 ‘Yellow’에서 1.530 mg·kg⁻¹로 가장 높았고, ‘Rapito’ (0.02), ‘K-Star’와 ‘Orange’에서는 매우 낮거나 검출되지 않았다. Myricetin의 함량은 23개 계통에서와 마찬가지로 전반적으로 0.03 mg·kg⁻¹ 이하로 매우 낮았는데 ‘Miracle’ (0.02), ‘Yellow’ (0.02) ‘Candy’ (0.03)이 가장 높았고, ‘Toast’, ‘GS Red’과 ‘Marathon’에서는 검출되지 않았다. Naringenin chalcone은 ‘Candy’ (152.90), ‘Minichal’ (168.30), ‘Yellow’ (221.50)가 높았고, ‘Marathon’ (0.01), ‘K-Star’ (0.56), ‘Rapito’ (22.00)가 가장 낮아 23개 계통에서 관찰되었듯이 품종 간 큰 차이를 보였다. Rutin에서도 ‘Minichal’ (97.60), ‘Candy’ (104.20), ‘Yellow’ (115.50)가 높았

고, ‘Marathon’ (2.45), ‘K-Star’ (9.92), ‘Rapito’ (13.40) 가장 낮아 naringenin chalcone에서와 유사한 경향을 보였다.

고찰

토마토 과품질은 과형, 과크기, 과색과 같은 외관 이외에 생리활성 성분의 함량에 의해 결정되어 육종소재 평가에서 이러한 기능성 성분의 정량분석이 요구되어 왔다(Nicolas et al. 2006). Mass Spectrometry (GC-MS, LC-MS)와 핵자기공명(NMR) 또는 Gas 및 Liquid Chromatography는 대사체분석에서 가장 널리 사용되는 기술인데, GC-MS는 토마토 야생종의 잎과 과실의 대사체 프로파일링에 사용되어 90종 이상의 대사산물 확인되었고, 이는 토마토 교배에 사용되는 계통 선발에 기반을 제공한 바 있다(Schauer et al. 2006). 또한 성분분석 방법을 적용하기 전 성분 추출이 필수적인데, 조제 분유의 영양 강화를 위해 첨가하는 비타민 A와 E의 함량 측정을 위해 각각 다른 추출법을 사용하지 않고 역상 컬럼과 PDA-HPLC로 동시 분석을 가능하게 하여 신속한 분석을 이루어 낸 바 있다(Kwak et al. 2004). 비타민 보충제의 비타민 함량 분석 편의성을 위해 수용성 비타민 B군(vitamin B1, B2, B3와 B6)에 대한 전처리 조건(추출)과 HPLC의 동시 분석 조건을 확립한 바 있다(Kim et al. 2013). 본 연구에서도 이와 같은 동시 분석 조건을 통해 하나의 추출법 및 분석 방법을 고안함으로써 신속하며 간편하게 다수의 물질을 분석할 수 있음을 보여주었다. 다만 vitamin B9 (folic acid)의 추출을 위해서 추출 용액의 적절한 pH 및 농도가 조절되어야 하는데, 추출 수율을 최대 만들기 위해서 추출 용액의 pH를 4.5로 맞추고,

50 mM potassium phosphate, 1% ascorbic acid, 0.5% mercaptoethanol과 1 mM calcium chloride를 샘플과 혼합하여 추출해야 한다고 보고된 바 있다(Tyagi et al. 2015). 본 연구에서는 여러 수용성 비타민을 일괄 추출하는 방법을 고안하기 위하여 추출용액으로 10 mM ammonium acetate와 methanol을 사용하였기 때문에 vitamin B9의 추출에 어려움이 있었던 것으로 사료된다.

토마토 재배종 품종에 비해 카로테노이드를 적게 함유하는 유전자원들은 높은 수준의 폴리페놀을 생성하고 결과적으로 항산화제로서 더욱 가치가 있다(Stevens et al. 2006). 플라보노이드의 함량을 증가시키기 위해 야생종 토마토인 *S. pennellii* var. *puberulum*을 재배종과 교배해 quercetin 함량을 증진시킨 바 있고(Hanson et al. 2014; Willits et al. 2005), *S. hirsutum*을 육종소재로 사용하여 재배종 토마토에서 carotene 함량을 증가시킨 바 있다. 이와 유사하게, *S. pimpinellifolium*, *S. cheesmanii* 및 *S. chmielewskii* 야생종을 이용한 육종은 재배종의 당 함량을 증가시켰다(Stevens 1986). 토마토 육성 품종 ‘Hei’는 ‘Kame’에서 분리한 고정 계통을 모본으로 하고, 유럽 고정 계통을 부분으로 하여 육성되어 일반 토마토의 라이코펜 함량이 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 인데 반해 $18.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 이 함유되어 기능성 채소의 육종 가능성을 보인 바 있다(Seo et al. 2013). 토마토의 유용 형질에 영향을 끼칠 수 있는 과일의 크기와 색깔은 품종 간에서 큰 차이를 보이는데, 14종의 체리형 토마토 상용 F₁ 품종과 고 lycopene 함량을 나타내는 고 색소 상용 F₁ 품종 4종 사이에서 lycopene, β -carotene, α -tocopherol, vitamin C, total phenolic과 flavonoids 함량의 현저한 차이를 밝혀낸 바 있다(Choi et al. 2014; Lenucci et al. 2006). 본 연구결과에서 소과종의 red 타입인 ‘M82’는 kaempferol을 제외한 quercetin, miricetin, naringenin chalcone, rutin을 육성 계통 23종 중 비교적 가장 많이 함유하였다. 소과종의 red 과실인 ‘Miracle’은 vitamin B3를 제외한 vitamin C, B5, B6, B1을 국내 F₁ 품종 12종 중 비교적 가장 많이 함유하여 고 기능성 육종 소재 선발에 기여할 것으로 사료된다. 소과종의 yellow 과실인 ‘Yellow’는 kaempferol, quercetin, miricetin, naringenin chalcone과 rutin을 국내 상용 F₁ 품종 12종 중 비교적 가장 많이 함유하여 고 기능성 상용품종으로서 가치가 있을 것으로 판단된다. 육성 계통 23종 중 대과종의 red 과실인 ‘LA0797’은 vitamin B3를 제외하고 Vitamin C, B5, B6, B1을 비교적 가장 많이 함유하여 고 기능성 육종소재로서 활용 가능할 것으로 사료된다. 정량분석을 수행한 12가지 물질 중 가장 많이 검출된 ascorbic acid와 naringenin chalcone은 ‘LA0797’, ‘Gold Nugget’, ‘Miracle’과 ‘Yellow’에서 가장 많은 함량을 보였다. 특히 수용성 비타민 및 폴리페놀 화합물 12종을 비교적 가장 많이 함유한 ‘LA0797’, ‘M82’, ‘Miracle’과 ‘Yellow’는 고 기능성 육종 소재로서 활용 가능성이 높다.

Red계 토마토 과실의 과피를 황색으로 만드는 원인 물질인 naringenin chalcone과 rutin에 대한 함유량 하위 3개 품종

(‘Marathon’, ‘K-Star’, ‘Rapito’)은 모두 pink계 대과종이고, 함유량 상위 3개 품종(‘Candy’, ‘Minichal’, ‘Yellow’)은 모두 red나 yellow계 소과종으로 모두 과피가 황색인 것으로 나타났다. Naringenin chalcone과 rutin은 토마토 과피에 황색 색소를 축적시켜 red, orange, yellow 과실을 형성하고, 이는 SIMYB12 유전자의 기능 상실 또는 발현 감소와 관련이 있는 것으로 보고되어 있는데, 반대로 이들 성분의 누적 부족은 이에 따른 투명한 과피와 pink계 과실을 유도한다(Adato et al. 2009; Ballester et al. 2010; Fernandez-Moreno et al. 2016). 따라서 이들 성분을 다량 함유하는 ‘Candy’, ‘Minichal’, ‘Yellow’에서는 SIMYB12 유전자 돌연변이가 존재할 가능성이 있으나 추후 연구가 필요하다.

적 요

기능성 성분이 향상된 토마토 품종 개발을 위해서는 성분 정량분석법과 토마토 유전자원 간 대사성분 변이에 대한 정보의 확보가 필요하다. 본 연구에서는 토마토 유전자원 23개 계통과 12개 상용 F₁ 품종을 이용하여 수용성 비타민 7종(vitamin C, B1, B2, B3, B5, B6, B9)과 폴리페놀계 성분 5종(quercetin, rutin, kaempferol, myricetin, and naringenin chalcone)에 대한 함량을 비교 분석 하였다. HPLC와 LC-MS 분석 결과, 수용성 비타민과 폴리페놀계의 주요 성분으로 vitamin C와 naringenin chalcone이 각각 검출되었으며 품종 간 높은 수준의 함량 변이가 존재함을 알 수 있었다. 반면에 vitamin B1, quercetin과 kaempferol은 전 품종에 있어 함량이 가장 낮았다. 대사성분 함량과 토마토 과실특성 간 상관관계에 있어서 과크기(과중)와 높은 유의성이 관찰되었는데 대부분의 성분에 있어 방울토마토 품종이 완숙용 토마토 품종보다 높은 함량을 보였다. 하지만 naringenin chalcone을 제외하고 대사성분과 과색 간의 상관관계는 뚜렷하게 나타나지 않았다. 본 결과는 토마토 육종과정에 활용될 수 있는 효율적인 대사성분 정량분석법을 제시할 뿐만 아니라 기능성 성분 고함량 육종소재 선발에 중요한 정보를 제공한다.

사 사

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

- Adato A, Mandel T, Mintz-Oron S, Venger I, Levy D, Yativ M and Schreiber L (2009) Fruit-surface flavonoid accumulation in tomato is controlled by a SIMYB12-regulated transcriptional

- network. PLoS Genet 5:e1000777
- Agarwal S and Rao AV (2000) Tomato lycopene and its role in human health and chronic diseases. *Can Med Assoc J* 163: 739–744
- Anna V, Olga J and Alexander M (2010) Improved characterization of tomato polyphenols using liquid chromatography/electrospray ionization linear ion trap quadrupole Orbitrap mass spectrometry and liquid chromatography. *Rapid Commun Mass Spectrometry* 24:2986–2992
- Ballester AR, Molthoff J, de Vos R, te Lintel Hekkert B, Orzaez D, Fernández-Moreno J and Ykema M (2010) Biochemical and molecular analysis of pink tomatoes: deregulated expression of the gene encoding transcription factor SIMYB12 leads to pink tomato fruit color. *Plant Physiol* 152:71–84
- Breksa III AP, Robertson LD, Labate JA, King BA, King DE (2015) Physicochemical and morphological analysis of ten tomato varieties identifies quality traits more readily manipulated through breeding and traditional selection methods. *J Food Compos Anal* 42:16–25
- Choi SH, Kim DS, Kozukue N, Kim HJ, Nishitani Y, Mizuno M, and Friedman M (2014) Protein, free amino acid, phenolic, β -carotene, and lycopene content, and antioxidative and cancer cell inhibitory effects of 12 greenhouse-grown commercial cherry tomato varieties. *J Food Compos Anal* 34:115–127
- Gahler S, Otto K and Böhm V (2003) Alterations of vitamin C, total phenolics, and antioxidant capacity as affected by processing tomatoes to different products. *J Agr Food Chem* 51:7962–7968
- Fiehn O, Kopka J, Dörmann P, Altmann T, Trethewey RN and Willmitzer L (2000) Metabolite profiling for plant functional genomics. *Nat Biotechnol* 18:1157–1161
- Foolad MR (2007) Genome mapping and molecular breeding of tomato. *Int J Plant Genomics*
- Fotsing L, Fillet M, Bechet I, Hubert P and Crommen J (1997) Determination of six water-soluble vitamins in a pharmaceutical formulation by capillary electrophoresis. *J Pharm Biomed Anal* 15:1113–1123
- Jenkins JA (1948) The origin of the cultivated tomato. *Econ Bot* 2:379–392
- Jo JS, Choi HS and Lee JG (2014) Variation of major carotenoid contents among tomato breeding lines using rapid analysis techniques. *J Agric Life Sci* 43:12–17
- Kwak BM, Lee KW, Ahn JH and Kong UY (2004) Simultaneous Determination of Vitamin A and E in Infant Formula by Rapid Extraction and HPLC with Photodiode Array Detection. *Korean J Food Sci Technol* 36:189–195
- Kim DS, Choi SH, Kim DH (2011) Comparison of ascorbic acid, lycopene, β -carotene and α -carotene contents in processed tomato products, tomato cultivar and part. *Korean J Culinary Research* 17:263–272
- Kim HR and Ahn JB (2014) Antioxidative and anticancer activities of the betatini cultivar of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum* var. *cerasiforme*) extract. *Food Eng Prog* 18:359–365
- Kim SH, Ban KN, Lee LD, Lee YJ, Lee JH, Lee SH and Kang TS (2013) Simultaneous determination of water soluble vitamins B group in health functional foods etc. by HPLC. *J Food Hyg Saf* 30:143–149
- Na HS, Kim JY, Yun SH, Park HJ, Choi GC, Yang SI, Lee JH and Cho JY (2013) Phytochemical contents of agricultural products cultivated by region. *Korean J Food Preserv* 20:451–458
- Martínez-Valverde I, Periago MJ, Provan G and Chesson A (2002) Phenolic compounds, lycopene and antioxidant activity in commercial varieties of tomato (*Lycopersicon esculentum*). *J Sci Food Agr* 82:323–330
- Meena OP and Bahadur V (2015) Genetic associations analysis for fruit yield and its contributing traits of indeterminate tomato (*Solanum lycopersicum* L.) germplasm under open field condition. *J Agr Sci-Cambridge* 7:148
- Moco S, Bino RJ, Vorst O, Verhoeven HA, de Groot J, van Beek TA, Vervoort J and de Vos CHR. (2006) A liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolome database for tomato. *Plant Physiol* 141:1205–1218
- Fernández-Moreno JP, Tzfadia O, Forment J, Presa S, Rogachev I, Meir S and Granell A (2016) Characterization of a new pink fruit tomato mutant result in the identification of a null allele of the SIMYB12 transcription factor. *Plant Physiol* 171: 1821–1836
- Park S (2012) Determination of polyphenol levels variation in *Capsicum annuum* L. cv. Chelsea (yellow bell pepper) infected by anthracnose (*Colletotrichum gloeosporioides*) using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chem* 130:981–985
- Hanson P, Schafleitner R, Huang SM, Tan C W, Ledesma D and Yang RY (2014) Characterization and mapping of a QTL derived from *Solanum habrochaites* associated with elevated rutin content (quercetin-3-rutinoside) in tomato. *Euphytica* 200:441–454
- Rodríguez GR, Muñoz S, Anderson C, Sim SC, Michel A, Causse M and van der Knaap E (2011) Distribution of SUN, OVATE, LC, and FAS in the tomato germplasm and the relationship to fruit shape diversity. *Plant Physiol* 156:275–285
- Santos J, Mendiola JA, Oliveira MB, Ibanez E, Herrero M (2012) Sequential determination of fat- and water-soluble vitamins in green leafy vegetables during storage. *J Chromatogr* 1261: 179–188
- Schauer N, Semel Y, Roessner U, Gur A, Balbo I, Carrari F and Willmitzer L (2006) Comprehensive metabolic profiling and phenotyping of interspecific introgression lines for tomato improvement. *Nat Biotechnol* 24:447–454
- Seo JB, Shin GH, Jang MH, Lee YS, Jung HJ, Yoon BK and Choi KJ (2013) Breeding of black tomato ‘Hei’ for protected cultivation. *Kor J Hort Sci Technol* 31:833–836
- Son CY, Jung YJ, Lee IH, Kyoung JH, Lee JS and Kang KK (2011) Studies on Genetic Variation of Soluble Solids, Acidity and Carotenoid Contents in Tomato Fruits from Germplasm. *Korean J Plant Resour* 24:195–199
- Stevens R, Buret M, Garchery C, Carretero Y and Causse M (2006) Technique for rapid, small-scale analysis of vitamin C levels in fruit and application to a tomato mutant collection. *J Agr Food chem* 54:6159–6165
- Stewart AJ, Bozonnet S, Mullen W, Jenkins GI, Lean MEJ, Crozier

- A (2000) Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato-based products. *J Agric Food Chem* 48:2663–2669
- Tyagi K, Upadhyaya P, Sarma S, Tamboli V, Sreelakshmi Y and Sharma R (2015) High performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry for profiling and quantitative analysis of folate monoglutamates in tomato. *Food Chem* 179:76–84
- Vallverdú-Queralt A, Jauregui O, Medina-Remón A, Andrés-Lacueva C and Lamuela-Raventós RM (2010) Improved characterization of tomato polyphenols using liquid chromatography/electrospray ionization linear ion trap quadrupole Orbitrap mass spectrometry and liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Sp* 24: 2986–2992
- Willits MG, Kramer CM, Prata RTN, De Luca V, Potter BG, Steffens JC, Graser G (2005) Utilization of the genetic resources of wild tomato species to create a nontransgenic high flavonoid tomato. *J Agric Food Chem* 53:1231–1236
- Yuan Y, Capps JO, Nayga RM (2009) Assessing the demand for a functional food product: is there cannibalization in the orange juice category. *Agr Resour Econ Rev* 38:153