

국내재배 포도품종의 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량

전진수¹ · 주하은¹ · 이상훈² · 최용민² · 정명근¹

¹강원대학교 생약자원개발학과

²농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부 식생활영양과

Vitamin B₁, B₂, and B₃ Contents of Grape Cultivated in Korea

Jinsoo Jeon¹, Haeun Joo¹, Sang Hoon Lee², Young Min Choi², and Myoung-Gun Choung¹

¹Department of Herbal Medicine Resource, Kangwon National University

²Department Agrofood Resources, National Academy of Agricultural Sciences,
Rural Development Administration

ABSTRACT In this study, the content of water-soluble vitamins B₁, B₂, and B₃ in 16 kinds of grape cultivars cultivated in Korea was analyzed by high-performance liquid chromatography/diode array detector and high-performance liquid chromatography/fluorescence detector methods. The accuracy of the analytical method was confirmed by checking the recovery for reference materials (SRM-2387 and ERM-BD600). The reproducibility of the method was assessed by performing periodic in-house quality control using fortified milk powder. An analysis of the vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in 16 grape cultivars cultivated in Korea showed that ‘Cheongsoo’, a Korean bred cultivar, had the highest vitamin B₁ content (0.199±0.001 mg/100 g). In contrast, no vitamin B₁ was observed in the ‘Jinok’, ‘Tamnara’, and ‘MBA’ cultivars. ‘Shiny star’ (0.166±0.000 mg/100 g) had the highest vitamin B₂ content, but 10 of the 16 analyzed cultivars contained no vitamin B₂. For vitamin B₃, ‘MBA’ (0.353±0.004 mg/100 g) and ‘Campbell Early’ (0.322±0.007 mg/100 g), as introduced cultivars, showed high vitamin B₃ contents, but no vitamin B₃ was detected in 10 cultivars. In principal component analysis, the Korean bred and introduced cultivars were separated on a score plot. This result shows that the vitamin B₁, B₂, and B₃ contents of grapes cultivated in Korea vary among the cultivars. This result will be used as the basic data for publication of the 10th edition of the national standard food composition table by the Korean Rural Development Administration.

Key words: vitamin B, HPLC/DAD, HPLC/FLD, grape, PCA

서 론

포도는 아시아 서부, 코카서스 및 카스피해 지역이 원산지로 알려져 있으며 카스피해 연안에서 처음으로 재배된 것으로 추정하고 있다(Kim, 2014). 현재 가장 많이 재배되는 낙엽과수 중 하나이며 양극 및 적도를 제외한 거의 전 지역에서 재배가 이루어지고 있다(Park 등, 2004).

한국의 시설 포도 재배면적은 2000년 1,115 ha에서 2014년 2,810 ha로 증가하였다가 다시 감소 추세를 보이며, 성과수 비율은 2000년 86.2%에서 2014년 90.9%로 증가하다가 최근 일정 수준을 유지하고 있다(Choi와 Lim, 2017). 2016년 국내 시설 및 노지를 포함한 포도 품종별 총 재배면적은

해외 도입품종인 ‘Campbell early(캠벨얼리)’가 9,455 ha (65.8%)로 가장 많고, 도입품종인 ‘Kyoho(거봉)’는 2,648 ha, ‘Muscat Bailey A(MBA, 머루포도)’는 1,008 ha로 그 뒤를 이었다. 국내에서 ‘캠벨얼리’ 재배면적 비중이 2012년 69.6%에서 2016년 65.8%로 감소했지만, ‘거봉’과 ‘머루포도’ 비중은 2012년 각각 12.8%와 4.9%에서 2016년 각각 18.4%와 7.0%로 증가하였다(Lee와 Kim, 2018). 한편, 한국에서 육성된 포도 품종인 ‘샤이니스타(Shiny star)’, ‘두누리(Doonuri)’, ‘진옥(Jinok)’, ‘홍아람(Hongaram)’, ‘새마루(Saemaru)’, ‘홍이슬(Hongisul)’, ‘흑구슬(Heukgoosul)’, ‘탄금추(Tankeumchu)’, ‘수옥(Suok)’, ‘청수(Cheongsoo)’, ‘탐나라(Tamnara)’, ‘홍단(Hongdan)’ 및 ‘흑보석(Heukboseok)’ 등 다양한 품종이 육성되었으나, 재배는 해외 도입품종에 비해 상대적으로 저조한 실정이다.

한국인에게 가장 친숙한 포도 품종은 ‘캠벨얼리’와 ‘거봉’인데 이들 품종의 단점인 숙기, 당도, 냉해 저항성, 대립형, 향기, 무종자 과실 등을 보완하기 위해 1981년 이후 현 국립원예특작과학원에서 다양한 교배조합 및 선발에 의해 국내

Received 19 May 2020; Accepted 14 July 2020

Corresponding author: Myoung-Gun Choung, Department of Herbal Medicine Resource, Kangwon National University, Samcheok, Gangwon 25949, Korea

E-mail: cmg7004@kangwon.ac.kr, Phone: +82-33-540-3321

Author information: Jinsoo Jeon (Graduate student), Haeun Joo (Graduate student), Myoung-Gun Choung (Professor)

품종들이 육성되었다(Park 등, 2004; Park 등, 2006; Yun 등, 2008; Chang 등, 2012; Noh 등, 2013; Cheon 등, 2017).

수용성 비타민 중 하나인 비타민 B₁은 세포표면의 삼투압 농도를 유지하며 신경전달물질의 합성 및 포도당 대사에 작용한다고 보고된 바 있다(Kim 등, 2013). 비타민 B₂는 여러 대사 과정에 필수적인데 산화·환원반응과 당 및 지질대사와 관련된 반응에 많은 효소 반응의 조효소로 관여하는 수용성 비타민이며, 비타민 B₂의 결핍 시 성장기 아동에게 성장 저해 요인으로 작용할 수 있다는 결과가 보고된 바 있다(Ei-Hazmi와 Warsy, 1987). 비타민 B₃는 말초혈관 확장과 콜레스테롤 수치의 감소로 혈액순환에 도움을 준다는 보고가 있으며(Jackson과 Burns, 1974), 열량 산화·환원반응의 역할을 하고 결핍 시 펠라그라병에 취약할 수 있다는 연구가 보고된 바 있다(Canner 등, 1986).

이런 점으로 볼 때, 국민의 식생활 개선과 건강증진을 위해 다양한 식품의 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 함량 평가 및 정보 제공은 중요하다 할 수 있으나, 현재 국내재배 포도의 수용성 비타민에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 한국에서 재배되는 주요 포도 품종의 과육에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량을 평가하여 그 정보를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 포도 품종은 국가표준성분표 제10개정판 출판을 위해 농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부에서 2018년 재배 수확 후 제공한 국내 육성 13품종(‘샤이니스타’, ‘두누리’, ‘진옥’, ‘홍아람’, ‘새마루’, ‘홍이슬’, ‘흑구슬’, ‘탄금추’, ‘수옥’, ‘청수’, ‘탐나라’, ‘홍단’ 및 ‘흑보석’)과 해외 도입 3품종(‘머루포도’, ‘거봉’ 및 ‘캠벨얼리’)을 실험재료로 사용하였다.

실험에서 사용된 표준시약인 thiamine hydrochloride, riboflavin-5'-adenosine diphosphate(FAD), riboflavin-5'-phosphate(FMN), riboflavin, nicotinic acid 및 nicotinamide는 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)로부터 구매하여 사용하였으며, HPLC(High-Performance Liquid Chromatography, Agilent, Wilmington, DE, USA)

의 이동상 및 추출용매로 사용된 초순수 증류수와 메탄올은 J.T Baker Co.(Phillipsburg, NJ, USA)로부터 구입하여 사용하였고, 기타 화학 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

추출 및 전처리

포도 과육에 함유된 비타민 B₁과 B₃는 동시 추출, 분석법을 사용하였다(Kim 등, 2014). 즉, 균질화된 포도 과육 5 g을 정확히 칭량 후 5 mM sodium 1-hexanesulfonate 용액 25 mL를 첨가하고 40°C 조건의 초음파 추출기(JAC 4020, KODO technical research Co., Ltd., Hwaseong, Korea)로 30분간 추출한 후, 15,000 rpm으로 10분간 원심분리(1730MR, Gyrozen, Daejeon, Korea)하고, 0.45 µm 실린저 필터(Whatman Inc., Maidstone, UK)를 이용해 여과한 후 분석용액으로 사용하였다.

비타민 B₂의 추출 및 분석 방법은 Kim 등(2014)의 방법을 사용하였다. 포도 과육 5 g을 정확히 칭량한 후 초순수 50 mL를 첨가하고 80°C의 수욕조에서 30분간 환류추출을 하여 방냉한 다음 15,000 rpm으로 원심분리 후 0.45 µm 실린저 필터를 이용해 여과하고 분석용액으로 사용하였다.

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 HPLC 분석

수용성 비타민 B₁ 및 B₃를 동시 분석하기 위해서 HPLC/DAD(High-Performance Liquid Chromatography/Diode Array Detector)를 사용하였으며, HPLC는 Agilent사의 1200 series를 사용하였다. 분석용 column은 YMC-Pack ODS AM(250 mm×4.6 mm, 5 µm, YMC Co., Tokyo, Japan)을 사용하였다. Column 온도는 column oven을 이용하여 40°C로 유지하였으며, detector의 검출파장은 270 nm에서 검출하였다. Mobile phase의 경우 acetic acid 0.75%와 triethylamine 0.02%가 첨가된 5 mM sodium 1-hexanesulfonate(solvent A)와 methanol(solvent B)을 gradient elution system을 통해 용출하였으며, gradient profile은 0분 100% A, 8분 100% A, 20분 75% A : 25% B, 30분 55% A : 45% B, 31분 100% A, 45분 100% A로 조절하였고, 유속은 0.8 mL/min으로 유지하였다(Table 1).

비타민 B₂의 경우 HPLC/FLD(High-Performance Liquid Chromatography/Fluorescence Detector)를 사용하였으며, HPLC는 1260 infinity series(Agilent)를 사용하였

Table 1. HPLC operating condition for vitamin B₁ and B₃ analysis

Instrument	HPLC (Agilent 1200 series)
Column	YMC-Pack ODS AM (250 mm×4.6 mm, 5 µm)
Column temp.	40°C
Detector	Diode Array Detector (270 nm)
Injection volume	20 µL
Flow rate	0.8 mL/min
Mobile phase	A: 5 mM sodium 1-hexanesulfonate (acetic acid 7.5 mL + triethylamine 0.2 mL/L) B: 100% MeOH
Gradient profile	0 min: A 100%, 8 min: A 100%, 20 min: A 75%, 30 min: A 55%, 31 min: A 100%, 45 min: A 100%

Table 2. HPLC operating condition for vitamin B₂ analysis

Instrument	HPLC (Agilent 1260 infinity series)
Column	YMC-Pack Pro C ₁₈ Rs (250 mm×4.6 mm, 5 µm)
Column temp.	40°C
Detector	Fluorescence Detector (Ex=445 nm, Em=530 nm)
Injection volume	20 µL
Flow rate	0.8 mL/min
Mobile phase	10 mM NaH ₂ PO ₄ (pH 5.5) : MeOH = 75:25 (v/v) (isocratic elution)

다. 분석용 column으로는 YMC-Pack Pro C₁₈ RS(250 mm ×4.6 mm, 5 µm, YMC Co.)를 사용하였으며, 분석 중 column oven을 통해 column 온도를 40°C로 유지하였다. Detector의 여기파장(excitation)은 445 nm, 방출파장(emission)은 530 nm에서 검출하였다. Mobile phase는 10 mM NaH₂PO₄(pH 5.5) : methanol(75:25, v/v)을 이용하여 유속은 0.8 mL/min로 단용리 구배법으로 분석하였다(Table 2).

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 검출한계 및 정량한계 검증

본 연구에 적용된 각 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 검출한계(limit of detection, LOD) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 각 비타민 성분의 농도별 표준용액의 분석을 통해 직접 확인하였으며, 검출한계 및 정량한계의 설정은 해당 비타민 peak의 신호대 잡음비(signal/noise)가 각 3:1 및 10:1이 될 때의 농도로 설정하였다(Kim 등, 2014).

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 정확성 및 회수율 검증

표준인증물질(SRM, standard reference material)을 분석하여 각 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 분석법에 대한 정확성 및 회수율 검증을 수행하였다. 본 연구에 사용된 SRM은 비타민 B₁ 및 B₃의 경우 SRM-2387(NIST, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA)을 사용하였고, 비타민 B₂의 경우 European Certified Reference Materials(ERM)-BD600(European Commission, Brussels, Belgium)을 통해 검증하였다.

In-house quality control chart를 통한 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 내부 품질관리

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 재현성 검증을 위해 주기적 내부 분석 품질관리(in-house quality control)를 실시하였다. 시판 조제 강화 분유에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃를 10회 이상 추출 및 정량 분석한 후 정량 표준함량을 확립하고, 이 표준함량으로부터 warning limit(허용한계의 95.5% 수준)와 control limit(허용한계의 99.7% 수준)를 갖도록 하는 in-house quality control chart를 작성하였고, 주기적으로 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 내부 품질 정도 관리를 실시하였다.

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량 평가

포도 16품종에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량 평가를 위해 각 표준용액을 여러 농도로 희석하여 농도(독립 변수)에 따른 peak 면적 크기(종속변수)의 회귀방정식(표준 검량식)을 작성하였으며, 두 변수 간의 결정계수를 얻음으로써 검량선의 직선성을 검증하였다. 각 비타민 성분별 표준 검량식을 통해 구한 각 포도 품종별 시료의 농도를 아래의 식에 대입해 함량을 계산하였다.

$$\text{Vitamin B의 함량} = \frac{S \times a \times b}{(\text{mg/100 g}) \times \text{검체 채취량(g)}} \times \frac{100}{1,000}$$

S: 시험용액 중의 비타민 B의 농도(µg/mL)

a: 시험용액의 전량(mL)

b: 시험용액의 희석배수

통계처리

포도 품종별 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 함량 분석은 3반복으로 수행되었고, 각 시료의 평균값에 대한 유의성 검증 등 통계처리는 SAS 9.4(Statistical Analysis System, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하였다. 포도 품종별 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량 변이 및 품종별 반응을 분석하기 위하여 Microsoft Excel 2013 add in multibase 2015 패키지(Numerical Dynamics, Tokyo, Japan)를 이용하여 분석된 비타민 함량을 표준편차로 정규화(normalization)하고, Heatmapper program(University of Alberta, Edmonton, Canada)을 이용하여 heatmap과 군집분석(cluster analysis)을 수행하였다. 또한 정규화된 포도 품종별 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 함량 결과를 Microsoft Excel add in multibase 2015 패키지를 사용하여 주성분 분석(Principal component analysis, PCA)을 수행하였다.

결과 및 고찰

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 검증

본 실험에 사용된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 검증을 위하여 기기 분석 시 검출한계 및 정량한계의 농도를 계산하였다. 상기 재료 및 방법에서 기술된 기기 분석 조건에서 계산되었으며, 검출한계는 신호대 잡음비(S/N)가 3:1, 정량한계는 S/N=10:1의 조건에서 농도별 표준용액의 peak 감도 및 반응성을 기초하여 계산하였고(Kim 등, 2014), 그 결

Table 3. Comparison of the LOD and LOQ values of vitamin B₁, B₂, and B₃

Component		LOD ¹⁾	LOQ ²⁾
		mg/kg	
Vitamin B ₁	Thiamine	0.030	0.10
Vitamin B ₂	FAD ³⁾	0.009	0.03
	FMN ⁴⁾	0.002	0.01
	Riboflavin	0.002	0.01
Vitamin B ₃	Nicotinic acid	0.030	0.10
	Nicotinamide	0.030	0.10

¹⁾Limit of detection.²⁾Limit of quantitation.³⁾Flavin adenine dinucleotide.⁴⁾Flavin mononucleotide.

과는 Table 3에 나타내었다.

수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 분석 시 내부 품질관리를 위하여 시판 조제 강화 분유를 이용하여 in-house quality control limit chart를 작성하였다. 시판 조제 강화 분유에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃를 10회 이상 추출·분석하여 정량 표준함량을 설정하였고, 설정된 표준함량을 적용하여 주기적으로 내부 분석품질을 관리하였다. 함량 분석을 실시하는 전 주기 동안 분석시기에 관계없이 경고한계(warning limit, mean±2*standard deviation) 내에서 신뢰성 있는 분석이 진행됨을 확인하였다.

또한 분석법의 정확성 및 회수율 검증을 위하여 표준인증물질 SRM-2387과 ERM-BD600의 2종을 이용하여 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법의 정확성 및 회수율을 검증하였다(Table 4). 비타민 B₁의 경우 표준값의 범위는 0.563±0.012 mg/kg이었고, 실제 분석한 측정값의 범위는 0.567±0.001 mg/kg을 나타내어 100.7%의 회수율을 나타내었다. 비타민 B₂의 표준값은 16.700±1.400 mg/kg, 실제 측정값은 16.115±0.248 mg/kg을 나타내어 96.50%의 회수율을, 비타민 B₃의 경우 표준값 41.200±1.000 mg/kg, 실측 측정값 41.352±0.288 mg/kg으로 조사되어 회수율 100.4%를 나타내었다. 또한 각 비타민 성분의 반복 분석 시 RSD(relative standard deviation, %)가 최대 2.52%로 반복 간 분석의 변이 또한 우수한 것을 확인하였다. 이상의 결과에서 회수율을 기초로 한 분석법의 정확성을 검증한 결과 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 성분 모두 최소 96.5% 이상의 우수한 회수율과 분석

반복 간 변이계수가 최대 2.5% 이하의 결과로 분석법의 정확성이 검증되었다. 또한 본 연구에서 사용된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 분석법과 동일한 HPLC 분석 방법을 적용한 선행연구에서 표준인증물질로 SRM-1849a 및 SRM-2385를 이용하였을 때에도 회수율이 93~109%, 변이계수는 최대 3.2% 이하임이 보고된 바 있으며(Kim 등, 2014; Cho 등, 2019; Yoon 등, 2019), 본 연구에서의 결과 또한 우수한 회수율 및 재현성이 검증되었으므로 추가적인 추출방법 및 분석법의 개선은 필요치 않음을 확인하였다.

포도 과육에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량

국내 육성 포도 13품종과 외국에서 도입된 3품종의 포도 과육에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량을 HPLC를 이용하여 정량 분석하였으며(Table 5), 각 성분의 표준용액 및 대표 크로마토그램을 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 비타민 B₁의 경우 ‘진옥’, ‘탐나라’ 및 ‘머루포도’를 제외한 모든 품종에서 검출되었으며, 비타민 B₁이 가장 많이 함유된 품종은 국내 육성 ‘청수’ 품종으로 0.199±0.001 mg/100 g을 함유한 것으로 조사되었고, 그다음으로 많이 함유된 품종은 미국 도입종인 ‘캠벨얼리’로서 0.158±0.004 mg/100 g을 함유하였다.

한편, 국내외 포도 16품종 중 비타민 B₂는 국내 육성 품종인 ‘샤이니스타’가 0.166±0.000 mg/100 g으로 가장 높은 함량을 나타내었고, ‘두누리’(0.064±0.000 mg/100 g), ‘홍아람’(0.038±0.001 mg/100 g), ‘머루포도’(0.033±0.000 mg/100 g), ‘새마루’(0.005±0.000 mg/100 g) 및 ‘탄금추’(0.004±0.000 mg/100 g) 순으로 높은 함량을 나타내었다(Table 5). 분석된 총 16품종 중 국내에서 육성된 8품종(‘홍이슬’, ‘홍단’, ‘청수’, ‘수옥’, ‘흑보석’, ‘흑구슬’, ‘진옥’ 및 ‘탐나라’)과 외국 도입 2품종(‘캠벨얼리’ 및 ‘거봉’)에서는 비타민 B₂가 검출되지 않음을 확인하였다.

수용성 비타민 B₃는 외국 도입종인 ‘머루포도’가 0.353±0.004 mg/100 g으로 특이적으로 높은 함량을 나타냄을 확인하였고, 기타 비타민 B₃를 많이 함유한 품종은 역시 도입 품종인 ‘캠벨얼리’(0.322±0.007 mg/100 g), 국내 육성 품종인 ‘홍아람’(0.030±0.000 mg/100 g) 및 ‘홍이슬’(0.029±0.000 mg/100 g) 등이었다(Table 5). 그 외 국내 육성 품종인 ‘두누리’, ‘샤이니스타’, ‘홍단’, ‘청수’, ‘수옥’, ‘흑보석’, ‘흑

Table 4. Recovery and RSD values of vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in SRM

Vitamin	Material	Reference value	Analysis value	Recovery (%)	RSD ¹⁾ (%)
		mg/kg			
B ₁	SRM-2387	0.563±0.012 ⁴⁾	0.567±0.001	100.71	0.501
B ₂ ²⁾	ERM-BD600	16.700±1.400	16.115±0.248	96.50	2.521
B ₃ ³⁾	SRM-2387	41.200±1.000	41.352±0.288	100.37	0.260

¹⁾Relative standard deviation.²⁾Flavin adenine dinucleotide + flavin mononucleotide + riboflavin.³⁾Nicotinic acid + nicotinamide.⁴⁾The values are mean±SD of 3 replications.

Table 5. Comparison of vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in 16 kinds of grape cultivars

Cultivar		Vitamin B ₁	Vitamin B ₂ ¹⁾ mg/100 g	Vitamin B ₃ ²⁾
Korean bred cultivar	Hongaram	0.069±0.002 ⁱ³⁾	0.038±0.000 ^c	0.030±0.000 ^c
	Tankeumchu	0.064±0.002 ^j	0.004±0.000 ^f	0.016±0.000 ^d
	Saemaru	0.084±0.000 ^{de}	0.005±0.000 ^e	0.016±0.000 ^d
	Doonuri	0.077±0.002 ^g	0.064±0.000 ^b	ND
	Shiny Star	0.080±0.000 ^f	0.166±0.000 ^a	ND
	Hongisul	0.073±0.002 ^h	ND	0.029±0.000 ^c
	Hongdan	0.119±0.001 ^c	ND	ND
	Cheongsoo	0.199±0.001 ^a	ND	ND
	Suok	0.073±0.002 ^h	ND	ND
	Heukboseok	0.081±0.000 ^{ef}	ND	ND
	Heukgoosul	0.081±0.001 ^{ef}	ND	ND
	Jinok	ND ⁴⁾	ND	ND
	Tamnara	ND	ND	ND
Foreign introduced cultivar	Campbell early	0.158±0.004 ^b	ND	0.322±0.007 ^b
	Kyoho	0.084±0.000 ^d	ND	ND
	MBA	ND	0.033±0.000 ^d	0.353±0.004 ^a

¹⁾Total B₂ (FAD×0.4537 + FMN×0.7869 + riboflavin).

²⁾Nicotinic acid + nicotinamide.

³⁾Means with different letters (a-j) within a column are significantly different by Duncan's multiple range test at *P*<0.05.

⁴⁾Not detected.

구슬', '진옥' 및 '탐나라' 품종과 외국 도입 품종인 '거봉'에서는 비타민 B₃가 검출되지 않았다.

본 연구에서 검토된 포도 16품종 중 특이적으로 국내 육성 품종인 '홍아람', '탄금추' 및 '새마루' 품종에서는 비타민 B₁, B₂ 및 B₃가 모두 함유되어 있는 반면, '진옥' 및 '탐나라' 품종은 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 모두 함유되어 있지 않은 특이 양상을 나타내었다.

포도에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량에 관한 선행연구를 살펴보면 국내 연구는 거의 전무하고 국외 자료 또한 대부분 과거에 수행된 결과들이며, 주로 포도즙 혹은 포도 주스에 한정된 경우가 대부분이다.

Morgan 등(1939)은 포도즙의 비타민 연구에서 비타민

B₁이 0.030~0.057 mg/100 mL를 함유한다고 보고한 바 있고, Matthews(1959)는 스위스산 포도즙에서 비타민 B₁이 0.007~0.025 mg/100 mL, B₂의 경우 0.004~0.005 mg/100 mL, 그리고 B₃의 경우 0.167 mg/100 mL를 함유하고 있다고 보고한 바 있다.

한편, Hall 등(1956)은 적포도의 경우 비타민 B₁이 평균 0.049 mg/100 g, B₂는 0.024 mg/100 g, B₃는 0.309 mg/100 g이 함유되어 있고, 청포도의 경우 B₁은 0.041 mg/100 g, B₂는 0.022 mg/100 g, B₃는 0.220 mg/100 g을 함유하여 적포도가 청포도보다 수용성 비타민을 많이 함유한다고 보고하였으며, 이를 와인으로 제조하였을 때 적포도의 경우 B₁은 0.017 mg, B₂는 0.054 mg, B₃는 0.018 mg/100 g,

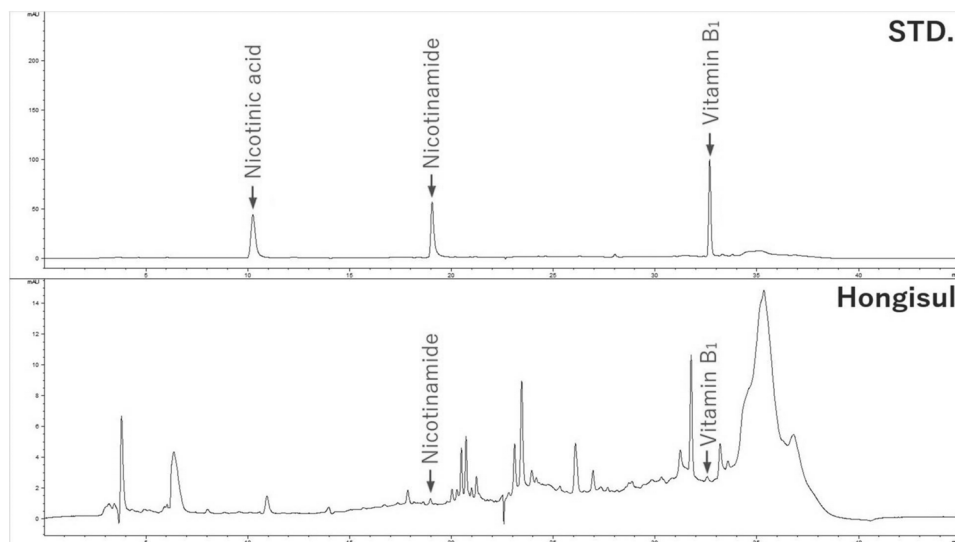


Fig. 1. HPLC chromatograms of vitamin B₁ and B₃ standards and 'Hongisul' sample.

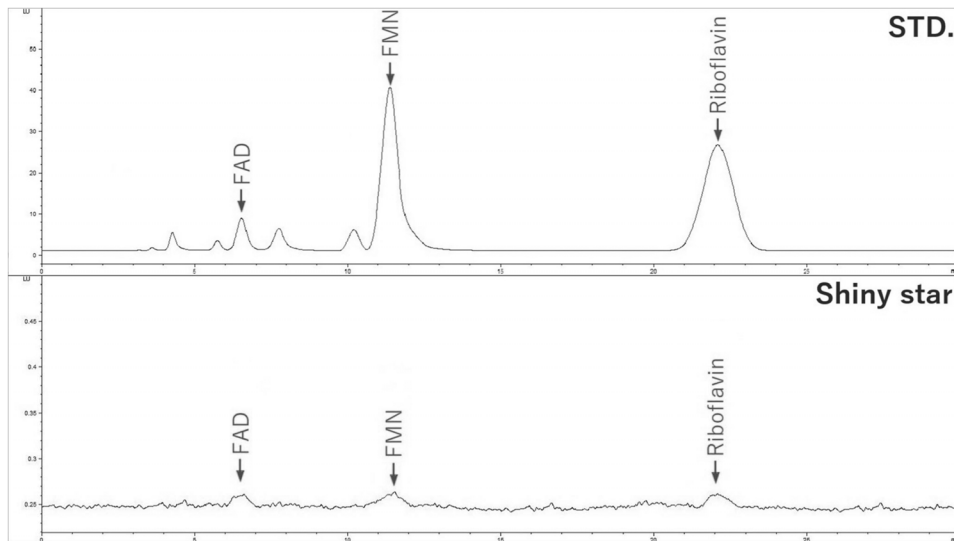


Fig. 2. HPLC chromatograms of vitamin B₂ standard and 'Shiny star' sample.

청포도의 경우 B₁은 0.000 mg, B₂는 0.042 mg, B₃는 0.024 mg/100 g을 함유하였다고 보고하였다. 또한, Andrés-Lacueva 등(1998)은 포도 와인에 함유된 비타민 B₂ 함량이 0.004~0.011 mg/100 mL를 함유한다고 보고한 바 있다.

USDA ARS(2019) 자료에 의하면 'Thompson seedless' 포도의 비타민 B₁ 함량은 0.069 mg/100 g, B₂는 0.070 mg/100 g, B₃는 0.188 mg/100 g이 함유되어 있는 것으로 보고된 바 있다. 이 결과를 본 연구의 결과와 비교하면, 본 연구에서 검토된 '탄금추', '진옥', '탐나라' 및 '머루포도'를 제외한 나머지 품종들은 'Thompson seedless'보다 비타민 B₁ 함량이 높음을 알 수 있고, 비타민 B₂의 경우 본 연구에서 검토된 대부분의 품종이 'Thompson seedless'보다 낮은 함량을 나타내었으며, 단지 '샤이니스타'가 유일하게 'Thompson seedless'보다 높은 양상을 나타내었다. 또한, 비타민 B₃의 경우 도입 품종인 '캠벨엘리' 및 '머루포도'만이 'Thompson seedless'보다 함량이 높았으며, 대부분의 국내 육성 품종은 'Thompson seedless'보다 비타민 B₃ 함량이 낮은 양상을 나타내었다.

국내 육성 13품종과 외국 도입 3품종에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 정량분석 결과를 이용하여 주성분 분석을 수행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 주성분 분석은 다변량(multivariate) 분석법 중 하나로 많은 변량으로부터 몇 개의 주성분만을 추출하고, 다변량의 차원을 축소하여 변량들의 변동을 효율적으로 설명하는 통계적 기법이다. 본 연구에서는 국내 육성 13품종과 외국 도입 3품종의 포도에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량 결과로부터 함량 변이 중 가장 기여도가 높은 비타민 성분을 주성분으로 추출하고, 추출된 주성분과 각 포도 품종에서의 비타민 함량의 상호 연관성 및 품종 간 판별성을 검토하였다. PCA loading plot의 결과 PC1 및 PC2는 각각 53.7% 및 37.9%로 PC1 및 PC2 2개의 주성분으로 분석된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 총 변이 중 91.6%를 설명할 수 있으며, PC1에서 총 변이 중 가장

기여도가 높은 성분은 비타민 B₃였고, 다음으로 B₂ 및 B₁의 순이었다. 또한 영향력이 상대적으로 작은 PC2에서 기여도가 높은 성분은 비타민 B₂였다. 주성분 분석 결과 비타민 B₃의 경우 PC1의 값이 작고 PC2의 값이 클수록 상대적으로 높은 함량을 나타냄을 확인할 수 있으며, 비타민 B₂의 경우 PC2의 값이 낮을수록 높은 함량을 나타내고 있음을 알 수 있다. PCA score plot(Fig. 3)에서 비타민 B₂를 특이적으로 많이 함유한 국내 육성 품종인 '샤이니스타' 및 '두누리'는 좌측 하단 방향으로 위치하지만, 외국 도입 품종으로 비타민 B₃를 특이적으로 많이 함유한 품종인 '머루포도' 및 '캠벨엘리'는 좌측 상단 방향으로 위치함을 알 수 있다. 이러한 PCA score plot의 결과로 볼 때, 일본에서 도입된 품종인 '거봉'을 제외하면 비타민 B₃의 함량이 높은 외국 도입 품종 그룹과 비타민 B₂를 특이적으로 많이 함유하거나 수용성 비타민 성분을 상대적으로 작게 함유한 국내 육성 품종 그룹으로 명확하게 구분이 가능하여, 실제 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량으로 주성분 분석을 수행할 경우 외국 도입 품종과 국내 육성 품종의 판별이 가능함을 알 수 있다.

본 연구에서 검토된 총 16품종의 국내재배 포도 과육에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 정량분석 결과를 바탕으로 포도 품종별 함량 변이 및 품종별 반응을 2차원으로 가시화하고, 또 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량을 기초로 품종 간 연관 그룹을 확인하기 위하여 분석 결과를 정규화한 후 군집분석을 포함한 heatmap을 작성하였고, 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과는 Table 5의 품종별 함량 분석 결과를 총체적으로 반영하고 있으며, 검토된 각 품종 간의 군집분석 결과, 국내 육성 8품종('흑보석', '홍단', '흑구슬', '수옥', '청수', '새마루', '탄금추' 및 '홍이슬')과 일본 도입 품종인 '거봉'과 같이 비타민 B₁의 함량이 비타민 B₂ 및 B₃보다 특이적으로 많이 함유한 그룹, 비타민 B₃를 특이적으로 많이 함유한 미국 및 유럽에서 도입된 품종인 '캠벨엘리'와 '머루포도' 그룹, 그리고 국내 육성 품종으로서 비타민 B₂가 다른 비타

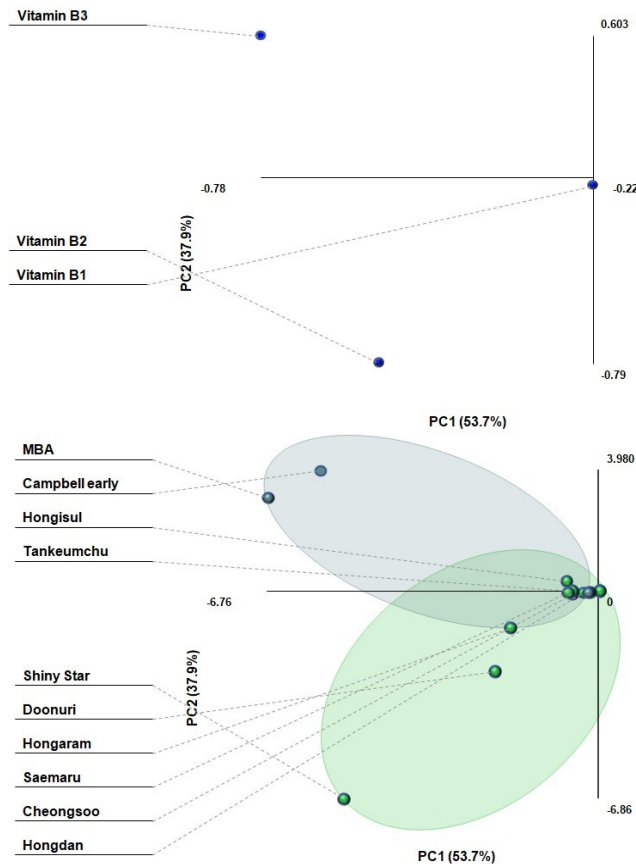


Fig. 3. Principle component analysis of loading and score plots of the responses of vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in 16 kinds of grape samples.

민 성분에 비해 특이적으로 많이 함유되어 있는 ‘홍아람’, ‘샤이니스타’ 및 ‘두누리’ 3품종의 그룹으로 크게 3개 군집으로 구분될 수 있음을 알 수 있다.

이상 본 연구에서 검토된 국내재배 포도 16품종에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 함량 분석 결과는 향후 한국 표준식품성분표 제10개정 출판에 위한 기초자료로 사용될 것이며, 대국민 식품 영양성분 정보 전달 및 국민 식생활 개선과 증진에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

요 약

한국에서 재배되는 포도 16품종에 함유된 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 함량을 HPLC/DAD 및 HPLC/FLD법으로 정량 분석하였다. 분석법의 재현성 검증을 위하여 조제 강화분유를 이용한 주기적 in-house quality control을 수행하였고, 분석법의 정확성 및 회수율은 표준인증물질에 대한 회수율을 확인하여 분석법의 신뢰성을 확인하였다. 한국에서 재배되는 포도 16품종에 함유된 비타민 B₁, B₂ 및 B₃의 분석 결과, 비타민 B₁은 국내 육성 품종인 ‘청수’ 품종이 0.199 ± 0.001 mg/100 g을 함유하여 가장 높은 함량을 나타내었고, ‘진옥’, ‘탐나라’ 및 ‘머루포도’ 품종에서는 비타민

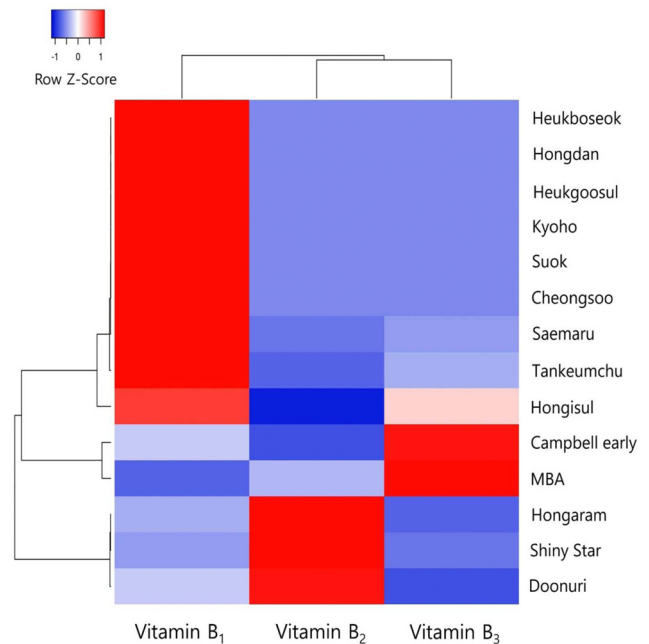


Fig. 4. Heatmap of vitamin B₁, B₂, and B₃ contents in 16 kinds of grape samples containing cluster analysis using complete linkage and Pearson's distance measurement method.

B₁이 검출되지 않았다. 비타민 B₂의 경우 ‘샤이니스타’(0.166 \pm 0.000 mg/100 g) 품종이 가장 높은 함량을 나타내었고, 총 분석된 16개의 품종 중 10품종에서 비타민 B₂가 존재하지 않음을 확인하였다. 비타민 B₃의 경우 외국 도입 품종인 ‘머루포도’(0.353 \pm 0.004 mg/100 g) 및 ‘캠벨얼리’(0.322 \pm 0.007 mg/100 g)가 높은 함량을 나타내었고, 비타민 B₂와 같은 양상으로 10품종에서는 검출되지 않았다. 한편, 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 성분의 함량 분석 결과를 이용하여 주성분 분석을 수행한 결과, 국내 육성 품종과 외국 도입 품종은 뚜렷하게 구별되는 양상을 확인할 수 있었으며, 이 결과로 볼 때 한국에서 재배되는 포도의 수용성 비타민 B₁, B₂ 및 B₃ 성분의 함량은 품종에 따라 함량 차이가 다양함을 알 수 있다. 이 결과는 향후 한국 표준식품성분표 제10개정출판에 위한 기초자료로 사용될 것이며, 대국민 식품 영양성분 정보 전달에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구결과의 일부는 농촌진흥청 연구사업(PJ01339803 2020)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Andrés-Lacueva C, Mattivi F, Tonon D. Determination of riboflavin, flavin mononucleotide and flavin-adenine dinucleotide in wine and other beverages by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J Chromatogr A*. 1998; 823:355-363.
- Canner PL, Berge KG, Wenger NK, Stamler J, Friedman L,

- Prineas RJ, et al. Fifteen year mortality in coronary drug project patients: long-term benefit with niacin. *J Am Coll Cardiol*. 1986. 8:1245-1255.
- Chang EH, Jeong SM, Noh JH, Park KS, Lim BS. Fruit and wine quality on maturing time of Korea new grape cultivar 'Doonuri'. *Korean J Food Preserv*. 2012. 19:882-892.
- Cheon MG, Kim YB, Lee SY, Hong GP, Jung SM, Kim JG. Vine growth and fruit characteristics of 'Jinok' and 'Campbell Early' grape as influenced by cropping system. *Protected Hort Plant Fac*. 2017. 26:175-180.
- Cho JJ, Hong SJ, Boo CG, Jeong Y, Jeong CH, Shin EC. Investigation of water-soluble vitamin (B₁, B₂, and B₃) contents in various roasted, steamed, stir-fried, and braised foods produced in Korea. *J Food Hyg Saf*. 2019. 34:454-462.
- Choi DW, Lim CR. Analysis of factors for heating period changes among greenhouse grape farms. *J Korea Acad Industr Coop Soc*. 2017. 18:209-214.
- Ei-Hazmi MAF, Warsy AS. Riboflavin status in a Saudi population—a study in Riyadh. *Ann Nutr Metab*. 1987. 31:253-258.
- Hall AP, Brinner L, Amerine MA, Morgan AF. The B vitamin content of grapes, musts and wines. *J Food Sci*. 1956. 21:362-371.
- Jackson JA, Burns MJ. Effects of cystine, niacin and taurine on cholesterol concentration in the Japanese quail with comments on bile acid metabolism. *Comp Biochem Physiol, Part A: Physiol*. 1974. 48:61-68.
- Kim GP, Lee J, Ahn KG, Hwang YS, Choi Y, Chun J, et al. Differential responses of B vitamins in black soybean seeds. *Food Chem*. 2014. 153:101-108.
- Kim JD. The study of literature on nature and effects of graphs. *Korean J Agric His*. 2014. 13:101-141.
- Kim JY, Heo DW, Lee HJ, Lee YH. A case of thiamine (vitamin B₁)-deficient optic neuropathy associated with wernicke's encephalopathy. *J Korean Ophthalmol Soc*. 2013. 54:1954-1959.
- Lee HK, Kim TK. Productivity analysis of grape by cultivation types using MPI. *Korean J Agric Manag Policy*. 2018. 45: 545-566.
- Matthews J. The vitamin B-complex content of bottled Swiss grape juices. *Vitis*. 1959. 2:57-64.
- Morgan AF, Nobles HL, Wiens A, Marsh GL, Winkler AJ. The B vitamins of California grape juices and wines. *J Food Sci*. 1939. 4:217-229.
- Noh JH, Park KS, Yun HK, Hur YY, Park SJ, Jung SM, et al. 'Hongaram': a red fruited, high aroma table grape. *J Am Pom Soc*. 2013. 67:117-119.
- Park KS, Yun HK, Suh HS, Jeong SB, Chung KH, Jun JH, et al. Breeding of a black table grape cultivar 'Heukgoosul' (*Vitis* sp.) with large berries and high quality. *Kor J Hort Sci Technol*. 2004. 22:462-466.
- Park KS, Yun HK, Suh HS. Red table grape 'Hongisul'. *J Am Pomol Soc*. 2006. 60:28-29.
- USDA ARS (United States Department of Agriculture Agricultural Research Service). Food Data Central. 2019 [cited 2020 May 17]. Available from: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/174683/nutrients>
- Yoon JM, Chung HJ, Kim YH. Analysis of selected water-soluble vitamin B₁, B₂, B₃, and B₁₂ contents in namul (wild greens) consumed in Korea. *Korean J Food Nutr*. 2019. 32:61-68.
- Yun HK, Park KS, Roh JH, Kwack YB, Jun JH, Jeong ST, et al. Table grape 'Suok'. *HortScience*. 2008. 43:2224-2225.