

국내산 포도와 수입산 포도의 페놀계화합물 함량

정성민^{1,*} · 김수진² · 허윤영²

¹국립원예특작과학원 기획조정과, ²국립원예특작과학원 과수과

Phenolic compounds in domestic and imported grape cultivars in Korea

Sung Min Jung^{1,*}, Su Jin Kim², and Youn Young Hur²

¹Planing and Coordination Division, National Institute of Horticultural and Herbal Science

²Fruit Research Division, National Institute of Horticultural and Herbal Science

Abstract In this study, fruit phenolics were investigated with using LC/MS and HPLC analysis in order to compare the differences between domestic ('Campbell Early', 'Kyoho', 'Heukbosuk', and 'Hongju SDS') and imported ('Crimson SDS' and 'Thomson SDS') grapes. In the case of fruit characteristics, imported grape 'Crimson SDS' and 'Thompson SDS', had lighter skin weight (300-350 mg/berry) and hard flesh (5.2-5.6 kg·f) than domestic grape cultivar. The phenolic compound contents of 'Crimson SDS' skin was higher, but resveratrol (25-29 mg/kg), quercetin (350-380 mg/kg), and myricetin (31-32 mg/kg) contents were similar in to those of 'Hongju SDS'. The anthocyanin content was different from differed between grape cultivars. 'Hongju SDS' grape was showed higher in Delphinidin-3-glucose (D3G) levels, and 'Crimson SDS' was showed higher in Peonidin-3-glucoside (P3G) levels. The contents of phenolic compounds were investigated differently for each grape berry part. Catechin, epicatechin, procyanidin B1, and B2 were found in grape seeds.

Keywords: anthocyanin, grape, phenolic compound

서 론

포도는 세계적으로 778만 톤이 생산되며, 그 중 양조용이 약 443만 톤, 생식용은 약 273만 톤이 유통된다(OIV, 2019). 생식용 포도의 대부분은 자국에서 소비되지만 칠레, 페루 등 몇몇 국가에서는 주요 수출품목으로 포도가 생산되어 유통되는데, 주품종인 'Red Globe', 'Thompson Seedless (SDS)', 'Flame SDS', 'Crimson SDS'와 같은 품종들은 당도가 높으며 저장성이 우수한 특성을 가지고 있다. 2004년 한·칠레 FTA발효 이후 칠레산 'Thompson SDS', 'Red Globe', 'Flame SDS'와 같은 저장성 높은 종자 없는 생식용 포도 품종의 수입물량이 점차 늘어나면서, 우리나라의 포도 소비 트렌드는 종자 없이 껍질째 먹는 포도로 옮겨가고 있다. 관세청 통계를 살펴보면 2019년 외국에서 수입된 신선 포도는 약 65,165 ton, 금액으로는 189,728천 달러로 2009년 28,436 ton, 57,112천 달러에 비해 중량으로는 1.8배, 금액으로는 약 2.4배 상승하였다(KCS, 2019). 우리나라에서는 포도를 대부분 생식용으로 생산하여 소비하고 있으며 유통되는 포도는 대부분 우리나라 기후에서 재배가 용이한 품종인 'Campbell Early (캠벨얼리)'와 'Kyoho (거봉)'과 같은 미국종(*Vitis labrusca*) 또는

구미잡종(*Vitis hybrid*) 품종이다. 이들 두 품종은 모두 종자가 있는 품종이며 'Kyoho' 품종의 경우 GA 처리를 통해 종자가 없는 (Seedless, 무핵, 無核) 포도를 생산하여 유통하기도 한다. 수입산 포도가 이미 일반화된 현재, 기준에 많이 소비되던 국내산 포도 품종의 재배면적은 계속 감소하고 있다.

포도는 생물학적 기능을 가진 여러 polyphenol류를 가지고 있으며 anthocyanin, flavanol, flavonol, stilbenes (resveratrol), phenolic acid 등이 주요 페놀계 화합물이다(Xia 등, 2010; Chang 등, 2011; Chang 등, 2013). 포도에 존재하는 페놀계 화합물은 크게 flavonoids와 non-flavonoids로 나눌 수 있는데, flavonoids 물질은 kaempferol, quercetin, myricetin, anthocyanin, catechin 등이 대표적이고 non-flavonoids 물질로는 hydroxycinnamic acid, caftaric acid, gallic acid, resveratrol 등이 대표적이다(Buchanan 등, 2000; De Rosso 등, 2015). 위에 언급한 거의 모든 물질이 인체에 기능성을 가지고 있다고 보고되어 있으며, 이중 대표적으로 과피에 많이 함유된 resveratrol은 estrogen과 유사한 구조와 활성을 가져 심혈관계 질환 예방효과로 널리 알려진 물질이며(Gehm 등, 1997; Jang 등, 1997), 색소 anthocyanin도 높은 항산화능을 가진 것으로 보고되어 있다(Han 등, 2019; Rivero-Perez 등, 2008).

최근 국내에서 육성한 포도 품종인 'Hongju SDS (홍주 씨들리스)'는 수입산 외국 품종에 대응하여 개발된 품종으로(Roh 등, 2018), 과피가 얇고 과육에서 잘 분리되지 않아 껍질째 먹을 수 있으며 종자가 흔적으로만 존재해 이물감 없이 과실 전체를 섭취할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구는 새로 육성된 포도 품종과 기존에 유통되는 국내산 포도 품종들이 가진 페놀계 화합물의 함량을 수입산 포도품종들과 비교함으로써 품종의 특성을 보다 구체화 하고 포도 품종 간의 비교를 더욱 명확히 하기 위해 분석을 수행하였다.

*Corresponding author: Sung Min Jung, Planing and Coordination Division, National Institute of Horticultural and Herbal Science, Wanju, Jeonbuk 55365, Korea
Tel: +82-63-238-6122

Fax: +82-63-238-6105

E-mail: fizzle@korea.kr

Received March 7, 2020; revised April 11, 2020;

accepted April 15, 2020

재료 및 방법

과실특성조사

완주에 위치한 국립원예특작과학원에서 비가림 개량일자형으로 재식 중인 포도 품종 중 종자 없는 생식용 포도 품종으로 3년생 'Hongju SDS', 종자 있는 포도로 4년생 'Campbell Early', 'Kyoho', 'Heukbosuk (흑보석)' 품종을 대상으로 시험하였다. 이들 품종의 과실을 수확기에 일주일 단위로 수확하여 냉장 보관한 뒤, 동일한 비교를 위해 당산비 30 내외의 적숙기에 수확된 과실을 꺼내 특성조사에 이용하였다. 비교를 위해 수입포도인 'Crimson SDS', 'Thompson SDS' 품종의 경우에는 수입량이 많은 11-1월 중 시중에서 구입한 과실을 이용하였다.

각 품종 별 과방 20개를 대상으로 중간크기의 과립 20개를 선별하여 과립중을 측정하였고, 동일한 과립의 종경 및 횡경을 디지털캘리퍼스를 이용하여 조사하였다. 가용성고형물(total soluble solids, TSS) 함량은 무작위로 10개의 과립을 선택하여 착즙한 후 굴절 당도계(PAL-1 Atago, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. 적정산도(Titratable acidity, TA)는 동일한 과즙을 20%로 희석한 뒤 자동산도분석계(Titroline easy, Schott, Germany)를 이용하여 pH 8.2로 적정하는데 소요된 0.1 N NaOH양에 해당하는 산도를 tartaric acid 함량으로 환산하여 표기하였다. 가용성 고형물 함량과 산 함량은 총 3반복으로 측정하였다. 과육의 경도는 껍질을 포함하여 8 mm probe를 사용하여 20립을 선별하여 측정하였다. 과피색 측정을 위한 CIRG 값은 Choi 등(2014)의 방법을 따랐다. 물질분석을 위해 각 품종별 포도 과립 20개를 무작위로 골라 각각 과피와 종자로 분리하였다. 품종 당 총 3 반복으로 시료를 구분하여 분석에 이용할 때까지 -80°C에 보관하였다.

Phenolic compound 분석

냉동 보관된 각 포도 품종의 과피, 종자 시료는 액체질소와 함께 막자사발로 분쇄하여 균질화한 후 분석에 사용하였다. 인위적으로 종자를 없앨 수 있는 'Kyoho', 'Heukbosuk' 품종의 종자는 GA처리하지 않은 과실에서 종자를 수집하여 사용하였다. 각 품종의 과피시료는 0.5 g씩 정량하여 MeOH 5 mL를 넣고, 종자 시료는 0.2 g에 각각 메탄올 2 mL를 넣고 암소에서 24시간 추출하였다. 추출물은 원심분리(15,000 rpm, 20분)하여 상층액을 취한 후 0.2 µm nylon syringe filter로 여과하였다. 분석조건은 Chang 등(2013)의 조건을 사용하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 검량선은 quercetin, trans-cinnamic acid, (+)-catechin, (-)-epicatechin, caffeoyl acid, kaempferol, myricetin, resveratrol, procyanidin B1, procyanidin B2 표준품(Sigma aldrich, St. Louis, MO, USA)을 각각 1 g/L의 stock solution을 만들고 이를 MeOH로 희석하여 100 mg/L의 표준용액을 제조하였다. 이를 각각 혼합하여 10 mg/L의 혼합 표준용액을 만든 후 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10 mg/L의 working standard solution을 만들었다. 이들 농도별 standard를 각각 10 µL씩 LC-MS/MS에 주입하여 나타난 chromatogram상의 피크면적을 기준으로 검량선을 작성하였다. 분석기기는 Shiseido사의 HPLC (5100 Auto Sampler NASCA, 3301 Dual pump MSI, 3014 oven, Tokyo, Japan)에 연결된 API 3200 (AB Sciex, Framingham, MA, USA)를 이용하여 컬럼은 Unison사의 UK-C18 (2×100 mm, 3 µL)을 사용하였다. Gradient조건을 위해 용매 A는 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in D.W.를 용매 B는 0.1% formic acid, 5 mM ammonium formate in methanol을 이용하여 0.3 mL/min의 속도로 16분간 분석하였다. 시료는 10 µL씩 주입하였고 페놀계 물질분리를 위해 5-7분까지 용매 A를 90%,

용매 B를 10%, 7-10분까지 용매 A를 45%, 용매 B를 55%, 10-13 분까지 용매 A를 0, 용매 B를 100%로 농도구배를 주었으며, 다음분석을 위해 3분 동안 용매 A 95%, 용매 B 5%를 흘려준 뒤 분석을 계속하였다.

Anthocyanin 분석

냉동 보관된 포도 과피 분쇄시료 0.5 g을 50 mL의 conical tube에 넣은 후 10% formic acid/MeOH 10 mL를 넣고 암소에서 24시간 추출하였다. 추출물은 원심분리(4,000 rpm, 10°C, 10분)를 하여 상층액을 취한 후 0.2 µm nylon syringe filter로 여과하였다. Anthocyanin 분석은 Kim 등(2015)의 분석조건을 변형하여 분석하였다. Anthocyanin standard로는 각각 cyanidin-3-galactoside (C3G), delphinidin-3-glucoside (D3G), malvidin-3-glucoside (M3G), peonidin-3-glucoside (Pe3G), petunidin-3-glucoside (Pt3G), malvidin-3,5-diglucoside (M35G), peonidin-3,5-diglucoside (Pe35G) (Extrasynthèse, Genay, France)를 분석에 사용하였다.

이를 standard는 증류수로 희석하여 혼합 표준용액을 제조하고, 이들 농도별로 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20 mg/L의 희석액을 만든 뒤 검량선을 작성하였다. 사용한 기기는 HPLC (Shiseido, Nanospace SI-2, Tokyo, Japan)에 Shiseido capcell pak C18 MG column (250 mm×4.6 mm I.D., 5 µm)을 사용하였다. 용매는 gradient 조건에서 용매 A는 5% formic acid 수용액으로, 용매 B는 acetonitrile을 이용하여 분석하였다. 처음 5분까지 용매 A는 95%, 용매 B는 5%에서 시작하여 5-55분까지 용매 A는 60%까지, 용매 B는 40%까지 농도구배를 이용하여 0.7 mL/min의 속도로 분석하였다. 다음 분석을 위해 7분 동안 용매 A 95%, 용매 B 5%를 흘려준 뒤 분석을 계속하였다. Anthocyanin 분석은 PDA detector를 사용하여 520 nm에서 분석하였다.

통계처리

실험 결과 통계 처리는 통계용 프로그램인 The R-Commander A Basic Statistics GUI for R (version 3.5.0)의 'Rcmdr' package (Ver. 2.5.3.)를 이용하였고, 분산분석은 Tukey's multiple range test를 이용하여 품종 간 차이의 유의성을 검정하였다.

결과 및 고찰

과실특성비교

국내에서 육성한 종자 없는 포도 품종인 'Hongju SDS'와 수입 포도 품종인 'Thompson SDS', 'Crimson SDS'를 포함한 국내유통 주요 품종인 'Campbell Early', 'Kyoho', 'Heukbosuk'의 과실 특성을 조사하였다(Table 1). 'Hongju SDS' 품종의 총 가용성 당 함량(TSS)은 18.6°Bx로 수입 포도인 'Crimson SDS'의 22.9°Bx, 'Thompson SDS'의 20.0°Bx 보다는 약간 낮게 나타났다. 식미에 직접적으로 영향을 주는 산 함량은 품종별로 0.51-0.62%까지 다양하게 나타났다. 산 함량 대비 당 함량인 당산비는 과실의 품질을 간접적으로 평가할 수 있는 지표로, 양조용 포도에서는 양조적기 판단기준으로 35이상을 제시한다(Jackson, 2014). 국내에서는 농촌진흥청에서 수행한 탐프루트 프로젝트(2006-2014)의 목표 품질기준으로 당산비를 환산하면 'Campbell Early' 품종의 경우는 25 (15°Bx 이상, 0.6% 이하), 'Kyoho' 품종의 경우 30 (18°Bx, 0.6% 이하)으로 제시할 수 있다(Jung 등, 2012). 본 시험에서는 과실특성 비교를 위한 과실 적숙기 기준을 'Kyoho' 품종에 해당하는 수치인 당산비 30으로 설정하여 각각의 특성을 비교하였다. 당산비로 환산하여 포도 품종을 비교하면, 수입품종인 'Crimson

Table 1. Fruit characters between domestic and imported grape cultivar

	Cultivar	Total soluble solids (°Bx)	Titrateable acidity (%)	Sugar/acid ratio	Berry hardness (kg·f)	CIRG ²⁾	Skin color
Domestic	Campbell Early	16.3±0.7 ^{d1)}	0.56±0.05 ^a	29.0±1.6 ^c	1.9±0.8 ^c	6.7±0.9 ^a	Black
	Kyoho	19.6±0.2 ^b	0.64±0.09 ^a	31.1±4.1 ^{bc}	2.4±0.4 ^c	5.8±0.8 ^b	Black
	Heukbosuk	17.7±0.8 ^{cd}	0.57±0.08 ^a	31.3±4.7 ^{bc}	2.0±0.3 ^c	7.3±1.5 ^a	Black
	Hongju	18.6±0.1 ^{bc}	0.62±0.03 ^a	29.8±1.6 ^c	3.2±0.6 ^b	4.4±0.4 ^c	Red
Imported	Crimson SDS	22.9±0.9 ^a	0.55±0.01 ^a	42.0±1.8 ^a	5.6±0.7 ^a	3.0±0.3 ^d	Red
	Thompson SDS	20.0±0.4 ^b	0.51±0.03 ^a	39.3±2.7 ^{ab}	5.2±0.4 ^a	1.1±0.1 ^d	White

¹⁾Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey's HSD, Mean±SD (n=20), TSS, TA and S/A ration (n=5).

²⁾CIRG: Color Index for Red Grape, Choi et. al. (2014).

Table 2. Differences of skin and seed weight between domestic and imported grape cultivar

	Cultivar	Berry length (mm)	Berry width (mm)	Berry weight (g)	Skin weight (mg)	Seed weight (mg)	Seed number (Avg.)
Domestic	Campbell Early	20.7±0.9 ^{d1)}	19.4±0.6 ^{cd}	5.4±0.5 ^c	679±228 ^b	137±28	3.5±0.7
	Kyoho	27.1±0.9 ^b	23.3±1.0 ^a	14.1±1.4 ^a	1,110±234 ^a	-	-
	Heukbosuk	25.6±1.7 ^c	22.7±1.3 ^a	12.2±1.0 ^b	1,143±299 ^a	-	-
	Hongju	21.3±0.8 ^d	19.3±0.5 ^d	5.5±0.4 ^c	307±99 ^c	9±0.1	3.4±0.7
Imported	Crimson SDS	27.4±0.8 ^b	20.3±0.6 ^b	7.5±0.5 ^d	482±81 ^c	-	-
	Thompson SDS	31.9±1.3 ^a	20.2±0.8 ^{bc}	8.5±0.8 ^c	350±93 ^c	-	-

¹⁾Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey's HSD, Mean±SD (n=20).

SDS'는 42.0, 'Thompson SDS'는 39.3으로 국내산 품종에 비해 당산비가 월등히 높았다.

과립 중량은 'Crimson SDS' 품종과 'Thompson SDS' 품종이 7.5-8.5 g으로 'Hongju SDS' 품종의 5.5 g보다 무거운 것으로 나타났다. 'Crimson SDS' 품종과 'Thompson SDS' 품종의 경우 원래 종자가 없는 품종으로 실제 3-4 g 내외의 작은 과립이 착립된다. 이에 두 품종의 경우 GA 처리를 하지 않으면 과실 크기가 너무 작아 일반적으로 과립 비대를 위해 GA 처리가 필수적인 처리이다. 'Hongju SDS' 품종의 경우 종자가 발달도중 퇴화된 흔적이 존재하며, 과립중이 'Campbell Early' 품종과 유사한 5-6 g을 나타낸다(Table 2). 4 배체 포도인 'Kyoho', 'Heukbosuk' 품종의 경우에는 종자를 없애기 위해 GA를 처리하는데 그에 대한 반응으로 과립비대도 같이 이루어져 12-14 g 정도의 과립중을 나타낸다.

한편 과립의 경도는 외국 수입산 포도 품종이 5 kg·f 이상으로 국내산 포도 품종에 비해 월등히 높았고, 그 중 'Hongju SDS' 품종의 경우에는 비교대상 우리나라 포도 품종 중 가장 높은 3.3 kg·f의 수치를 나타내었다. 과립의 경도가 높으면 유통 시 자체 무게로 인한 압상을 방지할 수 있으며 장기간 저장해도 과육 물러짐이 적기 때문에 수출이나 유통 시 경도가 높은 품종을 선호한다. 수입산 'Crimson SDS' 품종과 'Thompson SDS' 품종의 경우 과육의 경도에도 확인할 수 있듯이(Table 1), 장기 저장조건에 최적화된 품종으로 이미 세계적인 포도 유통의 주품종으로 자리 매김하고 있다. 품종의 과립중 대비 과피무게는 'Campbell Early' 품종이 12%로 가장 높았고 'Hongju SDS' 품종이 4%로 가장 낮았다(Table 2). 포도의 기능성물질의 대부분이 과피에 존재하므로 실제 과실을 섭취할 때 이는 중요한 품종간의 비교대상이 될 수 있다. 정상적인 종자를 가지고 있는 'Campbell Early' 품종과 달리 'Hongju SDS' 품종의 경우 퇴화된 종자(9mg)가 평균 3.4개 존재하였다(Table 2).

페놀계화합물의 LC-MS/MS 분석

포도 과피와 종자의 페놀계 화합물을 분석한 결과 과피의 주요 물질은 quercetin, resveratrol, 종자의 주요물질은 catechin, epicatechin, procyanidin B1, B2로 나타났다(Table 3). 이는 앞서 보고된 연구결과에서도 공통으로 보고되는 내용으로(Xia 등, 2010; Chang 등, 2013; Chang 등, 2011), 품종 간 차이는 존재하나 비슷한 경향을 나타내었다. 몇몇 페놀계 화합물은 품종별로 특이적으로 높은 함량을 나타내었는데, 'Campbell Early' 품종에서는 caftaric acid (40.9 mg/100 g)가, 'Crimson SDS' 품종에서는 catechin (86.8 mg/100 g), proanthocyanidin B1 (94.6 mg/100 g) 등이 과피에서 다른 품종에 비해 높은 함량을 나타내었다.

포도에 존재하는 페놀계화합물 중에서, non-flavonoids 물질은 hydroxycinnamic acid, caftaric acid, gallic acid, resveratrol 등이 대표적이고 flavonoids 물질은 kaempferol, quercetin, myricetin, anthocyanin, catechin, anthocyanin 등이 있다. Flavonol에 hydroxyl기가 붙는 위치, 개수에 따라 kaempferol, quercetin, myricetin이 결정되며, glucoside, galactoside가 붙어 anthocyanin류가 결정된다. Catechin의 경우에는 flavonol에서 oxyl기가 빠진 형태로 epicatechin 등 여러 iso-form이 있다(Xia 등, 2010; De Rosso 등, 2015; Buchanan 등, 2000). 먼저 flavonoid류의 함량을 살펴보면 수입포도인 'Crimson SDS' 품종의 과피에 존재하는 flavonoid류의 함량이 국내산 보다 전반적으로 높게 나타났다. 이 중 'Hongju SDS' 품종의 경우 kaempferol의 함량이 17.5 mg/100 g으로 11.8 mg/100 g인 'Crimson SDS' 보다 높았고 나머지 유사 flavonol인 quercetin, myricetin의 함량은 유사한 함량을 나타내었다(Table 3). 같은 flavonol류이지만 형태가 약간 다른 catechin, epicatechin, procyanidin의 경우 과피에서의 함량은 수입산 'Crimson SDS'보다 낮았지만 국내산 포도인 'Campbell Early', 'Heukbosuk', 'Hongju SDS' 품종의 종자에서의 함량은 매우 높게 나타났다(Table 3). 이는 포도의 과피에는 주로 resveratrol, quercetin이 중

Table 3. Phenolic compound contents between domestic and imported grape cultivar

Cultivar	Resveratrol	Caftaric acid	Quercetin	Myricetin	Kaempfero	Catechin	Epicatechin	Procyanidin B1	Procyanidin B2
Skin (mg·100 g ⁻¹ , FW)									
Campbell Early	0.6±0.1 ^{c1)}	40.9±3.7 ^a	21.2±1.2 ^b	2.8±0.2 ^{cd}	2.4±0.1 ^c	5.0±0.5 ^{bc}	1.4±0.1 ^b	10.0±0.7 ^{cd}	4.2±0.2 ^c
Kyoho	0.5±0.1 ^c	3.1±0.2 ^b	17.8±1.7 ^b	4.0±0.4 ^a	6.3±0.6 ^c	6.3±0.5 ^{bc}	1.1±0.1 ^b	32.5±3.1 ^b	6.2±0.5 ^b
Heukbosuk	0.2±0.1 ^d	0.7±0.1 ^b	12.4±0.8 ^c	3.5±0.3 ^{ab}	4.0±0.4 ^d	1.6±0.1 ^c	0.4±0.1 ^c	8.8±0.8 ^{cd}	1.3±0.1 ^d
Hongju	2.5±0.2 ^a	1.2±0.1 ^b	35.3±2.4 ^a	3.1±0.1 ^{bc}	17.5±0.9 ^a	7.8±0.5 ^{bc}	0.7±0.1 ^c	15.6±1.0 ^c	2.3±0.2 ^d
Crimson SDS	2.9±0.2 ^a	2.8±0.3 ^b	38.1±3.3 ^a	3.2±0.2 ^{bc}	11.8±0.9 ^b	86.8±5.7 ^a	3.1±0.3 ^a	94.6±6.8 ^a	18.2±0.9 ^a
Thompson SDS	1.7±0.2 ^b	0.5±0.1 ^b	7.1±0.7 ^d	2.4±0.1 ^d	3.1±0.2 ^{dc}	10.1±0.9 ^b	0.4±0.1 ^c	3.9±0.2 ^d	1.2±0.1 ^d
Seed (mg·100 g ⁻¹ , FW)									
Campbell Early	0.9±0.1 ^a	2.5±0.2 ^b	0.7±0.1 ^b	4.5±0.3 ^b	3.9±0.3 ^b	88.3±5.4 ^b	74.5±5.9 ^b	48.5±4.0 ^b	63.1±4.6 ^b
Heukbosuk	1.7±0.2 ^b	3.1±0.2 ^b	1.0±0.1 ^b	5.0±0.4 ^b	3.1±0.3 ^b	310.5±26.1 ^a	264.3±20.0 ^a	89.1±2.7 ^a	93.9±4.0 ^a
Hongju	7.1±0.6 ^a	9.8±0.6 ^a	5.0±0.3 ^a	8.3±0.6 ^a	9.5±0.8 ^a	87.6±4.8 ^b	72.9±7.0 ^b	46.5±2.9 ^b	11.5±0.8 ^c

¹⁾Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey's HSD, Mean±SD (n=3).

Table 4. Skin anthocyanin contents between domestic and imported grape cultivar

Cultivar		D3G ¹⁾	M3G	M35G	Pt3G	C3G	Pe3G	Pe35G
(mg·100 g ⁻¹ , FW)								
Domestic	Campbell Early	27.8±2.1 ^{b2)}	7.1±0.5 ^c	356.4±5.8 ^c	1.5±0.1 ^c	3.7±0.3 ^{bc}	<0	22.1±1.7 ^a
	Kyoho	16.7±1.0 ^c	17.5±1.8 ^b	619.5±87.2 ^b	6.4±0.5 ^b	2.2±0.2 ^c	3.3±0.3 ^b	13.3±0.5 ^b
	Heukbosuk	15.4±1.7 ^c	24.5±3.1 ^a	1,165.7±159.5 ^a	16.3±1.6 ^a	1.2±0.1 ^c	4.3±0.6 ^b	8.5±0.9 ^c
	Hongju	43.3±3.2 ^a	6.9±0.5 ^c	5.0±0.4 ^d	5.3±0.6 ^b	33.8±2.9 ^a	27.2±2.2 ^a	0.9±0.1 ^d
Imported	Crimson SDS	25.6±2.3 ^b	20.4±2.7 ^{ab}	11.8±0.5 ^d	7.7±0.7 ^b	7.1±0.7 ^b	27.1±1.7 ^a	0.9±0.1 ^d

¹⁾C3G; Cyanidin-3-galactoside, D3G; Delphinidin-3-glucoside, M3G; Malvidin-3-glucoside, Pe3G; Peonidin-3-glucoside, Pt3G; Petunidin-3-glucoside, M35G; Malvidin-3,5-diglucoside, Pe35G; Peonidin-3,5-diglucoside.

²⁾Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey's HSD, Mean±SD (n=3).

자에는 주로 catechin, epi-catechin이 함유되어 있으며 품종 간 차이를 보인다는 앞선 보고와 동일한 결과였다(Iacopini 등, 2008; Perez-Navarro 등, 2019). Flavonol류 중 대표적인 quercetin은 포도의 주요한 polyphenol로 햇빛에 닿는 부분의 함량이 월등히 많다(Price 등, 1995). 또한 antibacterial activity를 가지고 있으며(Rodrigues-Vacuero 등, 2007), 섭취 시 free radical 소거능과 세포의 성장, 증식을 억제하는 기능으로 anthocyanin과 함께 항암효과를 가진 것으로 알려져 있다(Sarah 등, 2014; Sun 등, 2010). Myricetin은 quercetin과 유사한 화학구조를 가지고 있는 동시에 동일하게 항암효과를 가진 물질로 quercetin 보다는 함량은 적게 나타났지만 항암효과는 더 큰 것으로 알려져 있다(Devi 등, 2015). 마찬가지로 kaempferol도 quercetin과 유사한 구조를 가지고 과피에서 UVB를 차단하는 역할을 하며, 인체에서 항암, 항산화, 항염증, 항균활성을 가진 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2017). 종자에 주로 존재하는 것으로 알려진 flavonoid 중 대표적으로 catechin, epi-catechin, procyanidin류가 있는데 이들도 인체에서 항산화작용을 하며, 항염증, 항암효과가 보고되어 이에 대한 관심이 증가하고 있다(Cai 등, 2011).

Non-flavonoid류 물질 중 resveratrol은 'Crimson SDS' 품종과 'Hongju SDS' 품종의 함량이 동일하게 나타났으며 caftaric acid의 함량은 'Campbell Early' 품종에서 월등한 함량을 나타내었다. Caftaric acid는 포도의 페놀산 중 하나로 caffeic acid의 중합체로 와인의 산화와 관련된 항산화물질로 알려져 있다(Singleton 등, 1986; Burin 등, 2014). Caftaric acid는 주로 청포도에 많이 분포하는 것으로 알려져 있고 적색포도 품종에도 함량이 일부 보고

되고 있다. 주로 항산화 기능이 보고되어 있기 때문에 향후 인체에서의 작용기작도 상세히 밝혀질 것으로 보인다. Resveratrol은 포도에서 가장 잘 알려진 phytoalexin으로 주로 진균의 침입에 대항하기 위해 과피에 만들어지는 물질이다. 그런데 resveratrol은 합성 estrogen인 diethylstilbestrol (DES)와 유사한 구조와 활성을 가진 것으로 밝혀졌고, 심혈관계 질환 예방에 효과를 가지고 있다(Gehm 등, 1997). 이외에도 resveratrol이 가진 항산화, 항돌연변이, 항염증 작용으로 발암억제제로의 효과도 보고되고 있다(Jang 등, 1997). 이들 페놀계화합물은 재배방법, 기후에 따라서도 큰 영향을 받는 물질이지만, 적숙기에 수확한 품종 간 대략적인 profile을 비교한 결과로만 본다면 'Crimson SDS' 품종의 페놀계 화합물이 단위 무게 당 함량이 가장 높고, 국내산 포도인 'Hongju SDS'의 경우 다른 국내산 품종과 다르게 'Crimson SDS' 품종의 profile과 유사한 경향을 나타내었다.

포도 anthocyanin의 HPLC 분석

포도의 anthocyanin은 품종별 조성이 다르며 동일한 품종이라도 하더라도, 그 함량이 기후, 재배조건에 따라 달라진다(Perez-Navarro 등, 2019). 포도의 anthocyanin 종류와 함량을 조사한 결과 포도 과피에 존재하는 anthocyanin의 종류별 함량은 품종별로 많은 차이를 나타내었는데, 가장 큰 특징은 청색계열 anthocyanin인 malvidin 계열의 anthocyanin함량이 유럽종(*Vitis vinifera*)보다 미국종과의 잡종(*Vitis labruscana*)에서 많이 존재하고, 특히 malvidin-3-5-glucoside의 함량은 'Heukbosuk' 품종의 경우 1,165 mg/100 g으로 특히 많았다(Table 4). 따라서 포도 품종의 특성상 검은색과피

Table 5. Phenolic compounds in 100g of domestic and imported grape

Cultivar ¹⁾	Quercetin	Resveratrol	Myricetin	Kaempferol	Caftaric acid	Catechin	Epicatechin	Procyanidin B1	Procyanidin B2
	(µg)								
Campbell Early	247.6±15.8 ^{a2)}	7.2±1.2 ^c	3.3±0.4 ^a	2.8±0.2 ^{cd}	482.9±87.4 ^a	5.9±0.6 ^c	16.1±1.2 ^{ab}	11.8±1.6 ^c	5.0±0.8 ^b
Kyoho	138.9±11.2 ^b	4.0±0.4 ^d	3.2±0.5 ^a	4.9±0.6 ^b	24.6±0.6 ^b	4.9±0.4 ^c	8.4±1.4 ^{bc}	25.4±1.9 ^b	4.8±0.5 ^b
Heukbosuk	128.7±14.8 ^b	1.7±0.1 ^d	3.6±0.4 ^a	4.2±0.4 ^{bc}	7.2±0.8 ^b	1.7±0.1 ^c	4.1±0.5 ^c	9.1±1.1 ^c	1.4±0.1 ^d
Hongju	156.0±24.7 ^b	12.1±0.1 ^b	1.5±0.1 ^{bc}	7.8±0.9 ^a	7.0±0.2 ^b	18.2±8.1 ^b	15.6±7.2 ^{ab}	14.7±3.5 ^c	2.9±1.0 ^c
Crimson SDS	240.8±28.8 ^a	18.3±1.8 ^a	2.0±0.2 ^b	7.5±0.6 ^a	17.6±1.6 ^b	54.7±3.4 ^a	19.5±1.1 ^a	59.6±4.0 ^a	11.5±0.4 ^a
Thompson SDS	29.4±5.2 ^c	7.2±1.5 ^c	1.0±0.2 ^c	1.3±0.2 ^d	2.2±0.1 ^b	4.2±0.8 ^c	1.7±0.4 ^c	1.6±0.2 ^d	0.5±0.1 ^d

¹⁾ ‘Campbell Early’, ‘Hongju SDS’ grape used skin and seed phenolic compounds; ‘Kyoho’, ‘Heukbosuk’, ‘Crimson SDS’, ‘Thompson SDS’ only use skin phenolic compounds.

²⁾ Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey’s HSD, Mean±SD (n=3).

Table 6. Anthocyanin contents in 100g of domestic and imported grape

Cultivar	D3G ¹⁾	M3G	M35G (×1000)	Pt3G	C3G ¹⁾	Pe3G	Pe35G	
	(µg)							
Domestic	Campbell Early	326.9±47.6 ^{a2)}	82.4±3.6 ^b	4.3±0.5 ^b	17.2±1.1 ^c	43.2±6.9 ^b	<0	261.1±46.6 ^a
	Kyoho	131.0±16.9 ^b	136.5±3.1 ^a	4.8±0.6 ^b	50.0±0.4 ^b	17.4±1.9 ^c	25.8±3.6 ^c	104.7±10.4 ^b
	Heukbosuk	158.7±8.6 ^b	253.6±36.6 ^a	12.0±1.8 ^a	168.9±25.4 ^a	12.0±0.3 ^c	44.2±4.8 ^c	87.2±7.9 ^b
	Hongju	189.8±22.7 ^b	30.5±5.0 ^c	0.022±0.003 ^c	23.4±4.5 ^{ab}	148.9±26.7 ^a	117.5±15.3 ^b	3.9±0.5 ^c
Imported	Crimson SDS	161.5±18.9 ^b	128.2±12.5 ^{bc}	0.074±0.003 ^c	48.3±2.7 ^{ab}	44.6±4.4 ^b	170.8±9.9 ^a	5.8±0.3 ^c

¹⁾ C3G; Cyanidin-3-galactoside, D3G; Delphinidin-3-glucoside, M3G; Malvidin-3-glucoside, Pe3G; Peonidin-3-glucoside, Pt3G; Petunidin-3-glucoside, M35G; Malvidin-3,5-diglucoside, Pe35G; Peonidin-3,5-diglucoside.

²⁾ Means with the same letter are not significantly different at the 5% by Tukey’s HSD, Mean±SD (n=3).

인 국내산 포도품종의 과피색 지수인 CIRG 값도 상대적으로 높았다(Table 1). ‘Campbell Early’, ‘Kyoho’ 품종의 경우 여름철 무더운 기후에서도 생육이 가능하도록 미국종 포도와 교배된 품종이며, 특히 ‘Heukbosuk’ 품종은 여름철 고온에서도 착색이 잘 되도록 개량된 품종이다. 따라서 이들 품종의 경우 청색계열의 anthocyanin 함량은 수입포도 품종보다 매우 높은 결과를 나타내었다.

포도의 주요 anthocyanin은 5종류로 구분하는데, 일반적으로 delphinidin 계열의 anthocyanin은 malvidin과 petunidin 계열의 전구체로 작용하기 때문에 malvidin, petunidin의 함량보다 작으며, peonidin 계열의 전구체인 cyanidin의 경우에도 peonidin보다 낮은 함량을 나타낸다(Carreno 등, 1997). 포도 anthocyanin의 기본골격에 hydroxyl기를 조절하는 효소인 F3'H의 경우 변색기전 발현이 시작되어 점점 그 발현량이 감소하고, F3'5'H의 경우 변색기 이후에 발현이 시작되어 수확기까지 지속적으로 증가한다. 이때 과피색이 붉은 품종에서는 F3'5'H의 발현이 낮은 상태로 유지되고 과피색이 진한 품종은 높은 발현량을 유지한다(Castellarin과 Gaspero, 2007). Anthocyanin 계열에 차이뿐만 아니라 같은 anthocyanin 계열에서도 3'-OH, 3'5'-OH 형태의 조성에 따라서도 외부로 드러나는 과피색에는 차이를 보이게 된다. 기능적인 면에서도 anthocyanin 역시 인체에서의 항산화, 항암, 항염증 등 여러 가지 측면에서의 유용성이 보고되어 있다(Han 등, 2019). Anthocyanin 함량은 기후 조건, 재배방법, 수확시기 등 매우 다양한 원인에 의해 함량이 크게 좌우되지만 품종별 profile 비교를 통해 나타난 차이는 해당 품종의 특성으로 이해할 수 있다.

포도섭취 시 페놀계 화합물의 함량

국내산 주품종인 ‘Campbell Early’ 품종의 경우 종자가 너무 높

은 경도를 가지고 있어 이를 제대로 섭취하기 어렵고, ‘Kyoho’, ‘Heukbosuk’ 품종은 종자의 페놀계 화합물 함량은 높지만(Table 3), 주로 종자 없는 포도로 유통이 되므로 종자에 함유된 페놀계 화합물의 이용은 어렵다. 게다가 국내산 포도 품종인 ‘Campbell Early’ 품종은 과피가 질겨 먹기 힘든 품종이며, ‘Kyoho’, ‘Heukbosuk’ 품종은 대립계 큰 과립으로 인해 과피 무게도 타 품종에 비해 무거워 과피를 먹기에 이물감을 느낄 수 있다. 이와 같은 품종적인 특성을 고려하면 이들 품종에 부위별로 함유되어 있는 페놀계 화합물은 함량이 적지 않음에도 생식용으로 종자와 껍질을 먹을 수 없는 특성으로 인해 섭취는 결과적으로 어렵다. 그러나 수입포도는 과피가 질기지 않고 과육과 과피분리가 되지 않아 흔히 과피와 함께 포도를 섭취하며, ‘Red globe’ 품종의 경우 종자의 경도가 낮아 쉽게 씹어 섭취할 수 있는 특성을 지니기도 한다. 포도에 있는 페놀계 화합물을 제대로 이용하기 위해서는 과피와 종자를 함께 섭취하는 것이 좋으며, 이를 위해 과피와 종자가 먹기에 적당한 정도의 경도와 식감을 가진 포도품종이 필요하다. 최근 육성된 ‘Hongju SDS’ 품종의 경우 과피를 먹을 수 있고 또한 섭취 가능한 퇴화종자(10 mg 이하)가 다수 존재하여 수입산 포도와 유사하게 섭취할 수 있다(Table 2).

실제 포도 100 g에 포함된 과피, 종자를 먹었을 때를 가정하여 페놀계 화합물의 함량은 Table 5와 같다. 포도 100 g의 포도 과립수와 과립 당 종자 수, 과피 무게, 종자 무게 및 단위 무게 당 페놀계 화합물의 함량을 종합적으로 환산하여 비교하였다. 종자 없이 과피와 함께 먹을 수 있는 포도 품종인 ‘Hongju SDS’, ‘Crimson SDS’, ‘Thompson SDS’ 품종을 상호 비교하였을 때 ‘Crimson SDS’ 품종에서 대부분의 페놀계 화합물의 함량이 높게 나타났다. 하지만 실제 단위 무게 당 함량을 확인하면 ‘Crimson SDS’와 ‘Hongju SDS’ 품종의 차이는 줄어드는데(Table 3), 이는

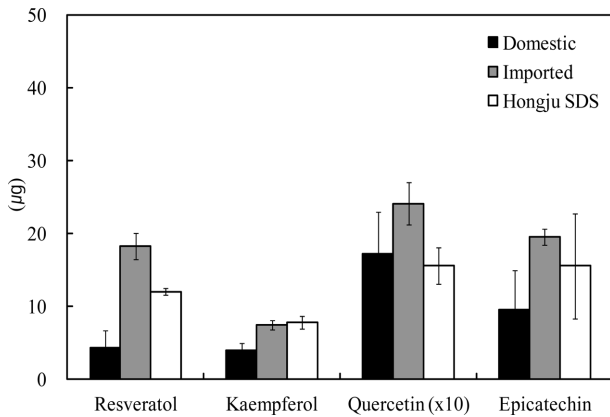


Fig 1. Phenolic compounds contents in 100 g of domestic, imported, and 'Hongju SDS' grape berry.

동일한 무게인 경우 과립중이 작아 더 많은 과피를 섭취할 수 있는 차이에 의한 것으로 보인다(Table 2). 마찬가지로 실제 포도를 먹을 때를 가정하여 anthocyanin 함량을 비교하면, Table 6과 같이 국내산 포도인 'Campbell Early', 'Kyoho', 'Heukbosuk' 품종의 과피 anthocyanin 함량이 수입산 포도보다 많다. 만약 껍질까지 먹는다면, 수입산 보다 많은 기능성 물질을 섭취할 수 있겠지만 국내산 포도품종 껍질의 섭취는 어렵기 때문에 껍질의 섭취가 가능한 수입산 포도 품종과의 섭취량을 비교하기는 힘들다. Anthocyanin 종류별 품종 별 차이는 단위 무게 당 차이와 같은 경향을 보였지만, 같은 적색 과피색을 지닌 'Crimson SDS' 품종과 비교하였을 때, 'Hongju SDS' 품종은 상대적으로 높은 적색 anthocyanin 함량을 가진 것으로 나타났다. 종합적인 관점에서 보았을 때, 수입산 포도와 유사하게 유럽종 포도로 육성된 'Hongju SDS' 품종의 경우 과피를 함께 섭취할 수 있는 특성으로 인해 과실특성 및 anthocyanin 함량을 포함한 페놀계 화합물의 함량은 다른 유럽종 수입산 포도에 뒤지지 않는 특성을 나타내었다(Fig 1). 이와 같은 수입산과 국내산 포도 품종의 페놀계 화합물 함량비교는 이들 포도품종의 가공적성 판단에 중요한 자료로 이용될 수 있으며, 더 나아가 시장의 변화에 따른 기능성 물질의 활용에도 귀중한 자료로 사용될 수 있다.

요 약

국내산 포도 품종 'Campbell Early', 'Kyoho', 'Heukbosuk', 'Hongju Seedless (SDS)'와 수입 포도 'Crimson SDS', 'Thomson SDS'의 페놀계 화합물을 비교하기 위해 LC-MS/MS와 HPLC를 이용하여 함량을 비교하였다. 수입포도 'Crimson SDS'와 'Thomson SDS' 품종은 국내산 포도 품종보다 가벼운 과피무게(300-350 mg)와 단단한 경도(5.2-5.6 kg·f)를 가진 것으로 조사되었다. 'Crimson SDS' 품종의 과피에 함유된 페놀계 화합물 함량은 다른 포도 품종에 비해 전반적으로 높았지만, resveratrol (25-29 mg/kg), quercetin (350-380 mg/kg), myricetin (31-32 mg/kg) 함량은 'Hongju SDS' 품종과 유사하였다. Anthocyanin 함량은 포도 품종에 따라 달랐는데, 'Hongju SDS' 품종은 Delphinidin-3-glucoside의 함량이 높았고, 'Crimson SDS' 품종은 Peonidin-3-glucoside의 함량이 높았다. 페놀 화합물의 함량은 포도 부위별 다른 함량을 나타냈고, catechin, epicatechin, procyanidin B1, B2는 포도 종자에서 전형적인 화합물이었다. 과피를 함께 먹을 수 있는 포도품종은 과피에 포함된 유용한 phenolic compounds를 효과적으로 이용할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2018년도 원예특작시험연구비로 수행된 연구임 (PJ012729032018).

References

- Buchanan BB, Grissem W, Jones RL. Biochemistry and molecular biology of plants. American society of plant biologist, Rockville, Maryland, USA (2000)
- Burin VM, Ferreira-Lima NE, Panceri CP, Bordignon-Luiz MT. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: Evaluation of different extraction methods. *Microchem. J.* 114: 155-163 (2014)
- Cai Y, Yu Y, Duan G, Li Y. Study on infrared-assisted extraction coupled with high performance liquid chromatography (HPLC) for determination of catechin, epicatechin, and procyanidin B2 in grape seeds. *Food Chem.* 127: 1872-1877 (2011)
- Carreno J, Almela L, Martinez A, Lopez JAF. Chemotaxonomy classification of red table grapes based on anthocyanin profile and external colour. *Food Sci. Technol.* 30: 259-265 (1997)
- Castellarin S, Gaspero G. Transcriptional control of anthocyanin biosynthesis genes in extreme phenotypes for berry pigmentation of naturally occurring grapevines. *BMC Plant Biol.* 7: 46 (2007)
- Chang EH, Jung SM, Park KS, Lim BS. Contents of phenolic compounds and trans-resveratrol in different parts of Korean new grape cultivars. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 45: 708-713 (2013)
- Chang SW, Kim HJ, Song JH, Lee KY, Kim IH, Rho YT. Determination of several phenolic compounds in cultivars of grape in Korea. *Korean J. Food Preserv.* 18: 328-334 (2011)
- Choi JY, Cho EK, Park SJ, Hur YY, Nam JC, Koh SW, Jung SM. Application of color index for red grapes (CIRG) for assessment of grape quality. *Protected Hort. Plant Fac.* 23: 244-249 (2014)
- De Rosso M, Panighel A, Vedova AD, Gardiman M, Flamini R. Characterization of non-anthocyanic flavonoids in some hybrid red grape extracts potentially interesting for industrial uses. *Molecules.* 20: 18095-18106 (2015)
- Devi KP, Rajavel T, Habtemariam S, Nabavi SF, Nabavi SM. Molecular mechanisms underlying anticancer effects of myricetin. *Life Sci.* 142: 19-25 (2015)
- Gehm BD, McAndrews JM, Chien PY, Jameson JL. Resveratrol, a polyphenolic compound found in grapes and wine, is an agonist for the estrogen receptor. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94: 14138-14143 (1997)
- Han F, Yang P, Wang H, Fernandes I, Mateus N, Liu Y. Digestion and absorption of red grape and wine anthocyanins through the gastrointestinal tract. *Trends in Food Sci. Technol.* 83: 211-224 (2019)
- Iacopini P, Baldi M, Storchi P, Sebastiani L. Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content in vitro antioxidant activity and interactions. *J. Food Compos. Anal.* 21: 589-598 (2008)
- OIV (International Organization of Vine and Wine). 2019 Statistical report on world vitiviniculture. OIV, Paris, France (2019)
- Jackson R, Wine Science. Academic Press. (2014)
- Jang M, Cai L, Udeani GO, Slowing KV, Thomas CF, Beecher CWW, Fong HHS, Farnsworth NR, Kinghorn D, Mehta RG, Moon RC, Pezzuto JM. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. *Science* 275: 218-220 (1997)
- Jung SM, Park KS, Roh JH, Lee SC, Park JM, Hur YY, Cho MA, Nam JC. Top-fruit production manual-grape. Rural Development Administration (2012)
- KCS (Korea Customs Service). Trade statistics. KCS, Daejeon, Korea (2019)
- Kim ES, Chang EH, Hur YY, Kim TW, Jung SM. Anthocyanin contents and composition of *VlmybA1-2* and *VlmybA2* genes in *Vitis labrusca* hybrid grape cultivars and cross seedlings. *Plant Omics J.* 8: 472-478 (2015)
- Lee GA, Choi KC, Hwang KA. Kaempferol, a phytoestrogen, sup-

- pressed triclosan-induced epithelial-mesenchymal transition and metastatic-related behaviors of MCF-7 breast cancer cells. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 49: 48-57 (2017)
- Perez-Navarro J, Izquierdo-Caas PM, Mena-Morales A, Martnez-Gascua J, Chacn-Vozmediano JL, Garca-Romero E, Hermosn-Gutierrez I, Gmez-Alonso S, Phenolic compounds profile of different berry parts from novel *Vitis vinifera* L. red grape genotypes and Tempranillo using HPLC-DAD-ESI-MS/MS: A varietal differentiation tool, *Food Chem.* 295: 350-360 (2019)
- Price SF, Breen PJ, Valladao M, Watson BT. Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grape and wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 46: 187-194 (1995)
- Rivero-Perez MD, Muniz P, Gonzalez-Sanjose ML. Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine. *Food Chem. Toxicol.* 46: 2815-2822 (2008)
- Rodriguez-Vaquero MJ, Alberto MR, Manca-de-Nadra MC. Antibacterial effect of phenolic compounds from different wines. *Food Control* 18: 93101 (2007)
- Roh JH, Hur YY, Jung SM, Park KS, Nam JC, Hwant HS, Im DJ, Chung KH, Yun HK. 'Hongju': A seedless table grape cultivar. *HortScience* 53: 1909-1910 (2018)
- Sarah SL, McFaland M, Niles RM. Molecular and physiological actions of quercetin: need for clinical trials to assess its benefits in human disease. *Nutr. Rev.* 72: 720-734 (2014)
- Singleton VL, Zaya J, Trousdale EK. Caftaric and coumaric acids in fruit of *Vitis*. *Phytochem.* 25: 2127-2133 (1986)
- Sun ZJ, Chen G, Hu X, Zhang W, Liu Y, Zhu LX, Zhou Q, Zhao YF. Activation of PI3K/Akt/IKK-alpha/NF-kappaB signaling pathway is required for the apoptosis-evasion in human salivary adenoid cystic carcinoma: its inhibition by quercetin. *Apoptosis*, 15: 850-863 (2010)
- Xia EQ, Deng GF, Guo YJ, Li HB. Biological activities of polyphenols from grapes. *Int. J. Mol. Sci.* 11: 622-646 (2010)