

수산물 조리 식품에 함유된 수용성 비타민 함량

김 나 은 · *김 영 화*

경성대학교 식품생명공학과 석사과정생, *경성대학교 식품응용공학부 조교수

Water-Soluble Vitamins Contents in Seafood-Based Dishes

Naeun Kim and *Younghwa Kim*

Master's Student, Dept. of Food Science and Biotechnology, Kyungsoong University, Busan 48434, Korea

**Assistant Professor, School of Food Biotechnology and Nutrition, Kyungsoong University, Busan 48434, Korea*

Abstract

The purpose of this study was to determine the contents of water-soluble vitamins B₁ (thiamine), B₂ (riboflavin), B₃ (niacin) and B₁₂ (cyanocobalamin) in seafood-based dishes by using the high-performance liquid chromatography with the ultra violet and fluorescence detector. The vitamin B₁, B₂, B₃ and B₁₂ contents were analyzed in 29 seafood-based dishes. The method validation was performed on the method to determine the linearity, accuracy, limits of quantification, limits of detection and precision for vitamin B₁, B₂, B₃ and B₁₂. An excellent linearity range ($R^2=0.999\sim 1.000$) in the calibration curve for the water-soluble vitamins was observed. All analytical methods for the water-soluble vitamins showed the acceptable accuracy (89.4~119.7% recovery) and the precision (0.6~4.8% repeatability and 1.0~4.2% reproducibility). The highest content of vitamin B₁ was 2.646 mg/100 g in the kkongchi-jorim, and the highest contents of vitamin B₂, B₃ and B₁₂ were 0.370 mg/100 g, 10.971 mg/100 g, and 17.193 µg/100 g, respectively, in the kkongchi-gui. Our results provide reliable data on the contents of the water-soluble vitamins of seafood-based dishes in Korea.

Key words: water-soluble vitamins, high-performance liquid chromatography, seafood-based dish, analytical quality control

서 론

최근 우리나라의 수산물 소비량은 지속적으로 증가하여 2016년도 기준 한국인의 1인당 연간 수산물 평균 섭취량은 58.4 kg으로 전 세계 평균 섭취량인 20.2 kg보다 월등히 높은 수치를 기록하였다(FAO 2016). 우리나라에서 수산물은 생식, 국, 찌개, 조림 및 구이 등의 조리방법을 통해 부식으로서 섭취하거나 염장, 건어물 등과 같은 보조식품으로도 이용한다(Han BH 1997; Yun OH 2008). 어패류는 단백질의 영양적 가치가 우수하고 오메가-3 지방산 함량이 높아 심혈관질환 예방에 효능을 나타낸다고 보고되어 있다(Kris-Etherton 등 2002). 이외에도 수산물은 DHA(docosahexaenoic acid) 및 EPA(eicosapentaenoic acid) 등의 고도불포화 지방산, 필수 아미노산, 무기질 등 필수 영양성분뿐만 아니라, 키

틴, 타우린 등의 다양한 기능성 물질이 함유되어 있어 영양적 가치가 높은 식품 자원으로 전망된다(Lyu 등 2009).

비타민은 신진 대사 및 성장에 있어서 필수적인 물질로 인체 내에서 합성되지 않는 물질이므로 식품을 섭취함으로써 공급받아야 할 필수성분이다(Lee 등 2005). 체내에서 중요한 역할을 수행하는 미량성분으로 용해도에 따라서 수용성과 지용성 비타민으로 나뉜다. 일반적으로 지용성 비타민에 비해 수용성 비타민은 열에 불안정한 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 식품의 조리 및 저장 과정을 거쳐 많은 양의 수용성 비타민이 손실되어 조리된 식품 중에는 수용성 비타민의 함량이 소량 존재한다(Kim 등 2018). 수용성 비타민 중 비타민 B₁(thiamine)은 pyruvate dehydrogenase, transketolase 등의 효소 활성화에 관여하여 탄수화물 대사에서 주요 역할을 수행하고, 신경기능 조절과 에너지 대사에 영향을

* Corresponding author: Younghwa Kim, Assistant Professor, School of Food Biotechnology and Nutrition, Kyungsoong University, Busan 48434, Korea. Tel: +82-51-663-4652, Fax: +82-51-622-4986, E-mail: younghwakim@ks.ac.kr

준다(Kwak 등 2006). 비타민 B₂(riboflavin)는 체내의 여러 가지 대사에서 효소들의 조효소로 작용하고, 산화·환원 반응에 관여하여 촉매 작용을 하며(Wilhelm F 1988), 동맥경화, 고혈압 등의 질병 예방에 효과적인 것으로 보고되어 있다(Powers HJ 2003). 나이아신(niacin)으로 불리는 비타민 B₃는 설사, 피부병, 치매 증상을 띠는 펠라그라 예방 및 치료에 효과적이고, 말초혈관을 확장시켜 혈액 순환을 원활하게 하며, 저밀도콜레스테롤 수치를 감소시키는 등의 기능을 갖고 있다고 알려져 있다(Jackson & Burns 1974; Canner 등 1986; Suh & Kim 2011). 비타민 B₁₂의 경우, 엽산과 함께 적혈구의 합성을 도와 빈혈 예방을 비롯하여 인체 내의 여러 대사과정 중 메티오닌의 합성에 관여하여 신경계 손상을 방지한다. 호모시스테인과 같은 비필수 아미노산을 필수 아미노산인 메티오닌으로 메틸화시켜 호모시스테인의 농도를 낮추어 심혈관계 질환 등의 발병을 감소시킬 수 있다(Kim 등 2011). 현재 국내에 보고된 자료에는 원재료에 대한 정보는 알려진 바 있으나, 수산물 조리 식품에 대한 자료는 미흡한 실정이다. 게다가 우리나라 국민들의 식생활이 반영된 조리 식품에 함유되어 있는 영양성분에 대한 데이터베이스 구축이 필요하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 섭취되는 수산물 조리 식품 29종을 선정하여 비타민 B₁, B₂, B₃ 및 B₁₂의 함량을 분석하였다. 아울러 본 연구에서는 각 수용성 비타민의 분석법에 대한 검증 및 내부분석 품질관리를 수행하여 분석결과의 신뢰성을 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 시약

본 실험에서 사용된 시료 29종은 숙명여자대학교의 National Laboratory System(NLS, Seoul, Korea) 센터로부터 제공받아 -20℃의 냉동상태로 보관하며 실험에 사용하였다. 비타민 B₁의 분석에 사용된 표준물질은 thiamine hydrochloride이며 비타민 B₂는 riboflavin-5'-adenosyldiphosphate (FAD), riboflavin-5'-phosphate(FMN), riboflavin이고, 비타민 B₃는 nicotinic acid와 nicotinamide, 비타민 B₁₂는 cyanocobalamin을 Sigma-Aldrich Co.(St. Louis, MO, USA)로부터 구입하여 사용하였다. HPLC 분석 시 이동상으로 사용된 3차 증류수, acetonitrile 및 methanol은 Honeywell Burdick & Jackson(Muskegon, MI, USA)로부터 구입하였다. 내부분석 품질관리로 사용된 시료는 시판 중인 영아용 분유(Imperial dream XO, Namyang, Seoul, Korea)를 구입하여 -20℃에서 냉동 보관해 사용하였다.

2. 비타민 B₁ 및 B₃ 분석

수산물 조리 식품 29종의 비타민 B₁ 및 B₃의 추출은 동시 분석법을 이용하여 진행하였고, Kim 등(2014)의 방법에 따라 분석하였다. 시료 약 5 g에 5 mM sodium 1-hexanesulfonate 용액 50 mL를 첨가하여 초음파 추출기(SD-350H, Sungdong Ultrasonic Co., Seoul, Korea)로 40℃에서 30분간 처리하였다. 그 후 10분간 15,000 rpm으로 원심분리하여 상등액을 취하고 0.45 µm 실린지 필터(Whatman Inc., Maidstone, UK)로 여과한 후 HPLC(Hitachi 5000 Chromaster, Hitachi Ltd, Tokyo, Japan) 분석에 사용하였다. 분석에 사용된 column은 YMC-Pack ODS AM(250 mm×4.6 mm, 5 µm, YMC-Korea Co., Seongnam, Korea)이며, column oven 온도는 40℃로 유지하였다. 검출기는 ultra violet detector를 사용하여 270 nm에서 검출하였다.

3. 비타민 B₂ 분석

비타민 B₂의 추출은 Kim 등(2014)과 식품공전(MFDS 2018)에 등재되어 있는 분석법을 이용하였다. 즉, 약 5 g의 균질화된 검체에 3차 증류수 50 mL를 첨가한 후 80℃ 조건의 항온수조(HB-205SW, Hanbaek scientific Co., Bucheon, Korea)에서 30분간 환류 추출하였다. 추출액을 10분간 15,000 rpm으로 원심분리하고, 상등액을 0.45 µm 실린지 필터로 여과하여 HPLC 분석 시료로 사용하였다. 사용된 column은 YMC-Pack Pro RS C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 µm, YMC-Korea Co., Seongnam, Korea)이며, column oven 온도는 40℃로 설정하였다. 검출기는 fluorescence detector를 이용하였고, 여기파장(excitation)은 445 nm, 방출파장(emission)은 530 nm에서 측정되었다.

4. 비타민 B₁₂ 분석

비타민 B₁₂ 분석은 이전에 보고된 방법을 응용하여 실험에 사용하였다(Jang 등 2014). 시료(5 g)에 0.5 mL의 1% sodium cyanide 용액을 가하고, 0.2 M sodium acetate buffer를 이용하여 50 mL로 정용한 후 10분간 초음파 추출을 하였다. 그리고 95℃ 조건의 항온수조에 1시간 동안 진탕 추출하였다. 방랭한 추출액은 여과지(Qualitative filter paper No.2, Advantec, Tokyo, Japan)로 여과하여 immunoaffinity column(Easi-extract vitamin B₁₂ r-biopharm, Glasgow, UK)을 사용해 추출액의 비타민 B₁₂를 농축하였다. 비타민 B₁₂ 기기 분석에 사용된 column은 C₁₈ ACE 3 AQ(3 mm×150 mm, ACE, Scotland, UK)이었으며, column oven의 온도는 35℃로 유지하였다. 검출기는 ultra violet detector를 이용하여 361 nm에서 비타민 B₁₂를 검출하였다.

5. 수용성 비타민의 분석법 검증

본 연구에서 진행한 분석법을 검증하기 위해서 AOAC 분석법 검증 가이드라인(AOAC 2016)에 준하여 직선성(linearity), 정확성(accuracy), 반복성(repeatability) 및 재현성(reproducibility)을 확인하였다. 각 수용성 비타민의 표준물질을 단계적으로 희석하여 검량선을 작성한 후 직선성을 구하였다. 본 연구에서 사용된 분석방법의 정확성 및 회수율을 평가하기 위하여 미국 국립표준기술소(National Institute of Standards and Technology, NIST)의 표준인증물질 SRM 1849a(infant/adult nutritional formula)를 사용하여 제시된 인증값과 비교하여 회수율(%)을 구했다. 또한, 반복성 및 재현성을 검증하기 위해 시판 중인 영아용 분유(Imperial dream XO)를 분석품질관리(quality control, QC) 시료로 사용하였고, 하루에 5반복 및 5일 동안 하루에 3반복의 실험을 진행하였다. 검출한계(limit of detection, LOD)와 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 신호/잡음(signal/noise, S/N)의 비율을 이용하여 HPLC로 분석하여 얻어지는 각 수용성 비타민 표준물질 chromatogram의 S/N 값의 평균값과 표준편차를 사용하여 구했다.

6. 수용성 비타민의 분석품질관리

내부분석품질관리는 AOAC 분석법 검증 가이드라인(AOAC 2016)에 준수하여 분석품질관리도표(quality control chart, QC chart)를 작성하여 관리하였다. 각 수용성 비타민 성분마다 QC 시료를 10회 이상 반복 분석하여 분석값을 얻은 후 평균값을 이용하여 관리 상한선 및 하한선(upper and lower control line, UCL and LCL)과 조치 상한선 및 하한선(upper and lower action line, UAL and LAL)을 설정하였다. 본 연구가 진행되는 모든 기간 동안 분석품질관리 물질을 분석하여 QC chart를 작성하였고, 분석값에 대한 신뢰도를 확인하였다.

$$UCL \text{ and } LCL = \text{Mean of analyte content} \pm 2 \times \text{Standard deviation}$$

$$UAL \text{ and } LAL = \text{Mean of analyte content} \pm 3 \times \text{Standard deviation}$$

7. 통계 처리

각 수용성 비타민의 분석 값은 평균값과 표준편차로 나타내었고, SAS 9.4(Statistical Analysis System, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)를 이용하여 통계분석을 하였다. 유의성 검증은 일원분산분석(one-way ANOVA)과 다중범위검정법(Duncan's multiple range test)으로 시료간의 차이를 분석하였다($p < 0.05$).

결과 및 고찰

1. 수산물 조리식품의 비타민 B₁ 및 B₃ 함량

국내에서 소비되는 수산물 조리 식품 29종의 비타민 B₁ 및 B₃ 함량의 결과는 Table 1과 같다. 총 29종의 수산물 조리 식품에 함유된 비타민 B₁ 함량은 0.055~2.646 mg/100 g의 범위였고, 비타민 B₃는 0.098~10.971 mg/100 g의 범위를 나타내었다. 비타민 B₁은 꽃게탕(0.055 mg/100 g)에서 가장 낮은 값을 나타내었고, 콩치조림(2.646 mg/100 g)에서 가장 높게 나타났다. 콩치와 고등어의 경우, 구이류에 비해 조림류에서 비타민 B₁의 함량이 높게 나타났는데, 이는 비타민 B₁은 소량의 조리수와 짧은 조리 시간으로써 잔존율을 증가시킬 수 있다는 보고가 있어 조리 방법에 따른 영향인 것으로 판단된다(Chung 등 2016). 본 실험에서는 갈치구이와 갈치조림에서 비타민 B₁이 검출되지 않았다. 일본 문부과학성의 MEXT(2015)에는 갈치 생것의 함량이 0.01 mg/100 g으로 매우 낮은 함량인 것으로 나타나 있으며, Chung 등(2016)은 비타민 B₁이 열에 약하여 조리 중 손실되기 쉬운 비타민이라고 하였다. 이는 원재료인 갈치가 함유하고 있는 비타민 B₁의 함량이 낮을 뿐만 아니라, 열에 의한 조리 과정 중 손실되었을 것으로 보여진다. 비타민 B₃ 함량이 가장 낮은 식품은 새우볶음(0.098 mg/100 g)이었으며, 높은 식품은 콩치구이(10.971 mg/100 g), 고등어구이(10.427 mg/100 g) 순으로 나타났다. 비타민 B₁의 결과와 상반되게 비타민 B₃의 결과에서는 조림류에 비해 구이류의 함량이 높게 나타났다. Lešková 등(2006)은 건열조리 동안 육류의 비타민 B₃는 상당히 안정적이지만, 다른 조리방법을 사용할 경우 조리용수로 침출되어 손실될 수 있다고 하였다. 이러한 이유로 동일한 원재료를 이용한 조리 식품일지라도 영양성분에 따라 잔존율이 다른 것으로 생각된다. 국가표준식품성분표(RDA 2016)에서는 콩치, 고등어, 정어리 등과 같은 등푸른 생선 생것의 비타민 B₃ 함량은 각각 6.4 mg/100 g, 8.2 mg/100 g, 8.1 mg/100 g으로 제시하였으며, 콩치구이 및 고등어구이의 함량은 각각 9.8 mg/100 g과 13.4 mg/100 g으로 보고하였다. 등푸른 생선은 DHA 및 EPA와 같은 고도불포화 지방산과 아미노산을 다량 함유하고 있어서 영양 기능성이 매우 우수한 어종으로 알려져 있다(Lee 등 2012). 등푸른 생선의 종류인 콩치 및 고등어는 구이를 하였을 때 비타민 B₃의 함량이 높게 검출되는 것을 확인할 수 있었으며, 갈치에서도 구이(4.149 mg/100 g)가 조림(2.568 mg/100 g)에 비해 높은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 등푸른 생선은 비타민 B₃의 좋은 급원 식품이 될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 1. Comparison on vitamin B₁ and B₃ contents of seafood-based dishes

Food group	Sample	Vitamin B ₁ (mg/100 g)	Vitamin B ₃ (mg/100 g)		
			Nicotinic acid	Nicotinamide	Total vitamin B ₃
Braised fish	Galchi-jorim	ND ¹⁾	ND	2.568±0.039 ²⁾	2.568±0.039 ^d
	Godeungeo-jorim	0.678±0.034 ^b	1.338±0.027	3.905±0.033	5.243±0.030 ^b
	Jwipo-jorim	0.294±0.023 ^{cd}	ND	ND	ND
	Kkongchi-jorim	2.646±0.031 ^a	2.625±0.037	5.148±0.022	7.773±0.040 ^a
	Kodari-jorim	ND	2.954±0.062	0.483±0.003	3.436±0.063 ^c
	Ojingeo-jorim	ND	ND	0.309±0.011	0.309±0.011 ^f
	Ojingeopo-jorim	0.378±0.069 ^c	ND	0.501±0.074	0.501±0.074 ^e
	Samchi-jorim	0.233±0.007 ^d	ND	2.599±0.021	2.599±0.021 ^d
Grilled fish	Baengeopo-gui	0.432±0.009 ^b	ND	3.352±0.037	3.352±0.037 ^e
	Chamchimeori-gui	ND	4.329±0.135	ND	4.329±0.135 ^c
	Gajami-gui	ND	ND	1.461±0.027	1.461±0.027 ^f
	Galchi-gui	ND	ND	4.149±0.057	4.149±0.057 ^d
	Godeungeo-gui	0.156±0.006 ^c	1.627±0.011	8.800±0.019	10.427±0.012 ^b
	Gulbi-gui	0.106±0.001 ^d	ND	0.237±0.010	0.237±0.010 ^b
	Jogi-gui	0.093±0.007 ^d	ND	0.720±0.036	0.720±0.036 ^e
	Kkongchi-gui	1.431±0.035 ^a	2.605±0.018	8.366±0.034	10.971±0.052 ^a
Salt-fermented fish	Gajami-sikhae	0.267±0.023 ^a	ND	ND	ND
	Ojingeo-jeot	0.118±0.003 ^c	ND	ND	ND
	Yangnyeom-myeolchi-jeot	ND	ND	ND	ND
	Yangnyeom-saeu-jeot	0.253±0.001 ^b	ND	ND	ND
Soup and stew	Galchi-jjigae	ND	0.047±0.001	0.612±0.011	0.659±0.011 ^d
	Jangeo-tang	0.564±0.012 ^a	0.632±0.027	0.283±0.026	0.915±0.027 ^c
	Jogae-guk	0.378±0.009 ^b	0.086±0.004	0.034±0.000	0.120±0.004 ^e
	Kkotge-tang	0.055±0.002 ^c	5.664±0.236	0.220±0.007	5.884±0.242 ^b
	Ojingeo-mulhoe	0.063±0.006 ^c	9.511±0.075	ND	9.511±0.075 ^a
Stir-fried and steamed fish	Agwi-jjim	1.390±0.005 ^a	0.539±0.010	0.617±0.005	1.156±0.008 ^a
	Munco-bokkeum	0.083±0.004 ^d	ND	0.946±0.042	0.946±0.042 ^b
	Nakji-bokkeum	0.300±0.006 ^c	0.865±0.015	0.333±0.003	1.198±0.012 ^a
	Saeu-bokkeum	0.385±0.004 ^b	ND	0.098±0.019	0.098±0.019 ^c

¹⁾ ND: not detected.

²⁾ All values are expressed as the mean±S.D. of triplicate determinations.

^{a-h)} Means with different superscripts within a each same food group under vitamin B₁ or B₃ are significantly different by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

2. 수산물 조리식품의 비타민 B₂ 및 B₁₂ 함량

국내에서 소비되는 수산물 조리 식품 29종의 비타민 B₂ 및 B₁₂ 함량은 Table 2에 나타내었다. 비타민 B₂의 함량은 0.029~0.370 mg/100 g의 범위를 나타냈으며, 비타민 B₁₂는 0.207~17.193 µg/100 g의 범위를 나타내었다. 비타민 B₂의 함량에서 가장 낮은 것은 오징어 물회(0.029 mg/100 g)였고, 가장 높은 것은 콩치구이(0.370 mg/100 g)였다. 국가표준식

품성분표(RDA 2016)에 제시된 콩치구이의 비타민 B₂ 함량은 0.30 mg/100 g으로 본 연구 결과와 유사한 수치를 나타냈다. Chung 등(2016)에 따르면 안전성에 있어서 비타민 B₂는 산화 및 고온에서 비교적 안정적인 것으로 알려져 있으나, 자외선 및 가시광선 노출 등에 의해 쉽게 분해될 수 있다고 보고되어 있다. 이와 같은 비타민 B₂의 화학적 안정성으로 인해 조리 중 비타민 B₂의 손실은 거의 없는 것으로

Table 2. Comparison on vitamin B₂ and B₁₂ contents of seafood-based dishes

Food group	Sample	Vitamin B ₂ (mg/100 g)				Vitamin B ₁₂ (µg/100 g)
		FAD	FMN	Riboflavin	Total vitamin B ₂ ¹⁾	
Braised fish	Galchi-jorim	0.065±0.001 ²⁾	0.016±0.002	0.033±0.002	0.075±0.004 ^f	1.785±0.085 ^{de}
	Godeungeo-jorim	0.165±0.002	0.048±0.001	0.057±0.000	0.169±0.000 ^c	3.500±0.085 ^b
	Jwipo-jorim	0.027±0.002	0.021±0.001	0.049±0.003	0.077±0.005 ^f	0.974±0.073 ^c
	Kkongchi-jorim	0.362±0.002	0.061±0.000	0.036±0.000	0.248±0.001 ^a	9.469±0.396 ^a
	Kodari-jorim	0.115±0.002	0.114±0.001	0.075±0.001	0.217±0.003 ^b	1.770±0.039 ^{cd}
	Ojingeo-jorim	0.049±0.001	0.061±0.001	0.029±0.000	0.100±0.002 ^c	3.185±0.041 ^b
	Ojingeopo-jorim	0.012±0.001	0.007±0.000	0.021±0.002	0.032±0.003 ^e	2.302±0.032 ^c
	Samchi-jorim	0.113±0.014	0.080±0.003	0.041±0.003	0.155±0.001 ^d	3.039±0.074 ^b
Grilled fish	Baengeopo-gui	0.031±0.004	0.044±0.003	0.069±0.007	0.118±0.011 ^f	4.906±0.124 ^c
	Chamchimeori-gui	0.087±0.005	0.051±0.002	0.041±0.002	0.120±0.006 ^f	4.049±0.109 ^d
	Gajami-gui	0.147±0.003	0.033±0.003	0.198±0.005	0.291±0.006 ^c	2.587±0.078 ^e
	Galchi-gui	0.104±0.002	0.017±0.000	0.019±0.000	0.080±0.001 ^e	3.029±0.020 ^c
	Godeungeo-gui	0.394±0.001	0.068±0.001	0.077±0.000	0.309±0.001 ^b	7.852±0.247 ^b
	Gulbi-gui	0.019±0.000	0.009±0.001	0.175±0.003	0.202±0.004 ^d	4.551±0.244 ^{cd}
	Jogi-gui	0.061±0.001	0.062±0.001	0.101±0.002	0.177±0.003 ^c	4.230±0.186 ^d
	Kkongchi-gui	0.482±0.007	0.159±0.001	0.026±0.000	0.370±0.004 ^a	17.193±0.035 ^a
Salt-fermented fish	Gajami-sikhae	ND ³⁾	0.012±0.001	0.123±0.004	0.133±0.005 ^b	0.743±0.053 ^c
	Ojingeo-jeot	ND	0.009±0.001	0.045±0.001	0.052±0.001 ^d	2.261±0.014 ^b
	Yangyeom-myeolchi-jeot	0.009±0.001	0.016±0.002	0.150±0.019	0.168±0.002 ^a	3.323±0.047 ^a
	Yangnyeom-saeu-jeot	0.006±0.000	0.011±0.000	0.069±0.001	0.080±0.001 ^c	2.274±0.096 ^b
Soup and stew	Galchi-jjigae	0.058±0.001	0.025±0.000	0.015±0.000	0.061±0.001 ^b	0.341±0.015 ^c
	Jangeo-tang	0.052±0.000	0.019±0.000	0.041±0.000	0.079±0.000 ^a	0.207±0.018 ^d
	Jogae-guk	0.056±0.000	0.015±0.000	0.007±0.000	0.044±0.000 ^c	8.644±0.084 ^a
	Kkotge-tang	0.012±0.000	0.011±0.000	0.021±0.000	0.045±0.001 ^c	0.251±0.017 ^{cd}
	Ojingeo-mulhoe	0.026±0.000	ND	0.017±0.000	0.029±0.000 ^d	1.199±0.117 ^b
Stir-fried and steamed fish	Agwi-jjim	ND	0.043±0.001	0.100±0.001	0.134±0.002 ^a	1.455±0.004 ^a
	Muneo-bokkeum	0.014±0.000	0.076±0.001	0.029±0.000	0.095±0.001 ^b	0.685±0.063 ^b
	Nakji-bokkeum	ND	0.018±0.001	0.065±0.001	0.078±0.001 ^c	0.348±0.035 ^c
	Saeu-bokkeum	0.053±0.000	0.020±0.002	0.009±0.000	0.049±0.001 ^d	0.388±0.068 ^c

¹⁾ Total vitamin B₂ = {(FAD×0.4537)+(FMN×0.7869)+riboflavin}.

²⁾ All values are expressed as the mean±S.D. of triplicate determinations.

³⁾ ND: not detected.

^{a-e)} Means with different superscripts within a each same food group under total vitamin B₂ or B₁₂ are significantly different by Duncan's multiple range test at $p < 0.05$.

보여진다. 비타민 B₁₂의 함량은 장어탕(0.207 µg/100 g)이 가장 낮은 함량을 보였으며, 콩치구이(17.193 µg/100 g)가 가장 높은 함량으로 나타났다. 비타민 B₁₂는 일부 박테리아에 의해서만 합성이 가능하여 먹이사슬을 통해 포식자의 체내에 축적되어, 일반적으로 동물의 근육 및 내장과 같은 동물성 식품이 주요 급원식품이다(Kwak 등 2012). 본 실험에

서 분석한 시료들은 모두 동물성 식품이었기 때문에 모든 시료에서 비타민 B₁₂가 검출된 것으로 사료된다. Kwak 등 (2012)은 콩치구이의 비타민 B₁₂ 함량을 12.22 µg/100 g으로 보고하여 본 연구에서 분석한 함량보다 낮은 수치를 보였으나, MEXT(2015)에서 제시한 16.3 µg/100 g과는 유사했다. 한편, 장어탕은 장어를 주재료로 사용하였지만, 조리 중 부

재료로 고사리, 숙주, 토란대, 어린배추 등의 식물성 식품을 많이 사용하였기에 소량 검출되었다고 판단된다. 비타민 B₁₂의 일일 권장 섭취량은 성인 기준 2.4 µg으로, 콩치구이 100 g을 섭취하게 되면 1일 권장량을 충분히 충족시키는 양이기에 콩치구이는 비타민 B₁₂의 우수한 급원식품으로 보여진다.

3. 수용성 비타민의 분석법 검증 및 분석품질관리

본 실험에서 분석한 수용성 비타민의 유효성 검증은 AOAC 분석법 검증 가이드라인(AOAC 2016)에 따라 직선성, LOD, LOQ, 정확성, 반복성 및 재현성을 검토하였다. 수용성 비타민의 직선성, LOD 및 LOQ는 Table 3에 나타났다. 직선성을 확인하기 위해 사용된 검량선은 비타민 B₁, B₂, B₃ 및 B₁₂ 표준물질을 단계적으로 희석하여 7개 농도에 대해 작성하였다. 모든 성분의 검량선에서 상관계수(R^2)값은 0.9997~1.0000으로 본 실험에서 사용된 분석법은 모두 우수한 직선성을 나타내었다. 또한, 본 연구에서는 수용성 비타민 분석에 대한 검출이 가능한 최저 농도인 LOD와 정량이 가능한 최저 농도인 LOQ를 알아보았다. HPLC 또는 GC 등을 이용한 분석법의 LOD와 LOQ 값은 낮을수록 분석하고자 하는 물질의 검출 감도가 우수한 것으로 알려져 있다 (Macdougall & Crummett 1980). 비타민 B₁의 LOD 및 LOQ는 각각 0.037 mg/kg, 0.052 mg/kg이었다. 비타민 B₂ 중 FAD의 LOD와 LOQ는 각각 0.061 mg/kg, 0.181 mg/kg이었고, FMN은 0.041 mg/kg, 0.128 mg/kg이었으며, riboflavin은 0.009 mg/kg, 0.017 mg/kg이었다. 이전 연구에서 FAD의 LOD와 LOQ는 0.189 mg/kg, 0.203 mg/kg, FMN은 각각 0.177 mg/kg, 0.388 mg/kg이었고, riboflavin은 0.087 mg/kg, 0.314 mg/kg으로 보고되어 있다(Yoon 등 2019). 또한, nicotinic acid의 LOD와 LOQ는 각각 0.029 mg/kg과 0.063

mg/kg이었으며, nicotinamide는 각각 0.043 mg/kg 및 0.091 mg/kg으로 나타났다. Kim 등(2015)은 HPLC를 이용한 nicotinic acid 분석에서 LOD 및 LOQ 값을 각각 0.044 µg/mL와 0.148 µg/mL로 보고하였고, 본 연구는 이와 유사한 수치로 나타났다. 본 연구의 비타민 B₁₂의 LOD 및 LOQ는 0.004 mg/kg과 0.014 mg/kg이었고, Amidžić 등(2005)은 0.063 µg/mL 및 0.125 µg/mL로 보고하였다. 이와 같이, 본 실험에서 사용한 수용성 비타민의 각 분석법은 우수한 감도를 보여주었고, 식품 내 함유된 미량의 수용성 비타민을 정량하기에 적합하다고 판단하였다. 정확성 및 정밀성은 동일한 분석방법일지라도 분석하고자 하는 물질의 농도에 따라 영향을 받을 수 있다. AOAC 가이드 라인에서 물질의 농도에 따라 정확성과 정밀성의 수용범위를 각각 제시하고 있다 (AOAC 2016). 분석하려는 물질의 농도가 1 mg/100 g인 경우의 허용하는 회수율의 범위는 80~115%이며, 1 µg/100 g인 경우에는 70~125%로 제시되어 있다. 본 연구에서 정확성을 검증하기 위해서 표준인증물질 SRM 1849a(infant/adult nutritional formula)를 분석하고, 분석값을 NIST가 제시한 인증값과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 비타민 B₁, B₂ 및 B₃는 89.4~105.0%의 회수율 범위를 나타내었고, 비타민 B₁₂는 119.7%의 회수율을 보여 AOAC 가이드라인에서 제시한 수용 가능 범위에 충족하는 것을 확인하였다. 정밀성을 확인하기 위해서 반복성과 재현성을 구해 Table 5에 나타내었다. 모든 수용성 비타민에서 반복성과 재현성의 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 각각 0.607~4.827%, 1.003~4.218%로 우수한 결과를 나타내었다. 분석 데이터는 분석 기간 동안 다양한 변수에 의해 영향을 받을 수 있어, 분석을 품질관리하기 위해 시판 중인 분유를 사용하여 QC chart를 작성하여 내부분석품질관리를 실시하였다(Fig. 1).

Table 3. The linearity, LOD, and LOQ of vitamin B₁, B₂, B₃ and B₁₂

Components	Calibration curve equation (Y=aX+b) ¹⁾	Correlation coefficient (R^2)	LOD ²⁾	LOQ ³⁾	
Vitamin B ₁ (mg/kg)	Thiamine	Y=0.0001X+0.0087	1.0000	0.037	0.052
	FAD ⁴⁾	Y=0.0000X+0.0083	0.9999	0.061	0.181
Vitamin B ₂ (mg/kg)	FMN ⁵⁾	Y=0.0000X+0.0034	0.9997	0.041	0.128
	Riboflavin	Y=0.0000X+0.0093	0.9997	0.009	0.017
Vitamin B ₃ (mg/kg)	Nicotinic acid	Y=0.0000X+0.0083	0.9999	0.029	0.063
	Nicotinamide	Y=0.0001X+0.0036	1.0000	0.043	0.091
Vitamin B ₁₂ (mg/kg)	Cyanocobalamin	Y=0.0000X+0.0007	1.0000	0.004	0.014

¹⁾ Y and X indicate peak area (mAU) and concentration, respectively.

²⁾ LOD: limit of detection.

³⁾ LOQ: limit of quantification.

⁴⁾ FAD: flavin adenine dinucleotide.

⁵⁾ FMN: flavin mononucleotid.

Table 4. Accuracy of vitamin B₁, B₂, B₃ and B₁₂ contents for SRM 1849a (infant/adult nutritional formula)

Components	Reference value	Analysis value	Recovery (%)	RSD (%) ¹⁾
Vitamin B ₁ (mg/100 g)	1.257±0.098 ²⁾	1.264±0.059	100.6±4.7	4.7
Vitamin B ₂ ³⁾ (mg/100 g)	2.037±0.052	2.139±0.006	105.0±0.3	0.3
Vitamin B ₃ ⁴⁾ (mg/100 g)	10.8±0.1	9.656±0.025	89.4±0.2	0.3
Vitamin B ₁₂ (µg/100 g)	4.82±0.85	5.772±0.010	119.7±0.2	0.2

¹⁾ RSD (%): relative standard deviation.
²⁾ All values are expressed as the mean±S.D. of triplicate determinations.
³⁾ Vitamin B₂={FAD×0.4537}+(FMN×0.7869)+Riboflavin}.
⁴⁾ Vitamin B₃=Nicotinic acid+Nicotinamide.

Table 5. Precision of vitamin B₁, B₂, B₃ and B₁₂ contents for quality control sample

Components	Repeatability ¹⁾		Reproducibility ²⁾	
	Mean±S.D. ³⁾	RSD (%) ⁴⁾	Mean±S.D.	RSD (%)
Vitamin B ₁ (mg/100 g)	1.043±0.050	4.827	1.046±0.044	4.218
Vitamin B ₂ ⁵⁾ (mg/100 g)	2.034±0.017	0.827	1.950±0.057	2.919
Vitamin B ₃ ⁶⁾ (mg/100 g)	7.112±0.043	0.607	7.109±0.071	1.003
Vitamin B ₁₂ (µg/100 g)	5.728±0.079	1.375	5.698±0.092	1.620

¹⁾ Refers to the results of independent determinations carried out on a sample by analyzing 5 replicates of sample on the same day.
²⁾ Refers to the results of independent determinations carried out on a sample by analyzing 3 replicates of the sample at different periods of time.
³⁾ S.D.: standard deviation.
⁴⁾ RSD (%): relative standard deviation.
⁵⁾ Vitamin B₂={FAD×0.4537}+(FMN×0.7869)+Riboflavin}
⁶⁾ Vitamin B₃=Nicotinic acid+Nicotinamide.

전 기간에 걸쳐 모든 성분에서 분석한 QC 시료의 분석값이 관리 상·하한선 범위 내에 들어가는 것을 확인함으로써, 이와 같은 내부분석품질관리를 통해 모든 분석에 대한 관리가 제대로 이행되었다는 것을 확인하였다.

요약 및 결론

본 연구는 국내에서 소비되는 수산물 조리 식품 29종의

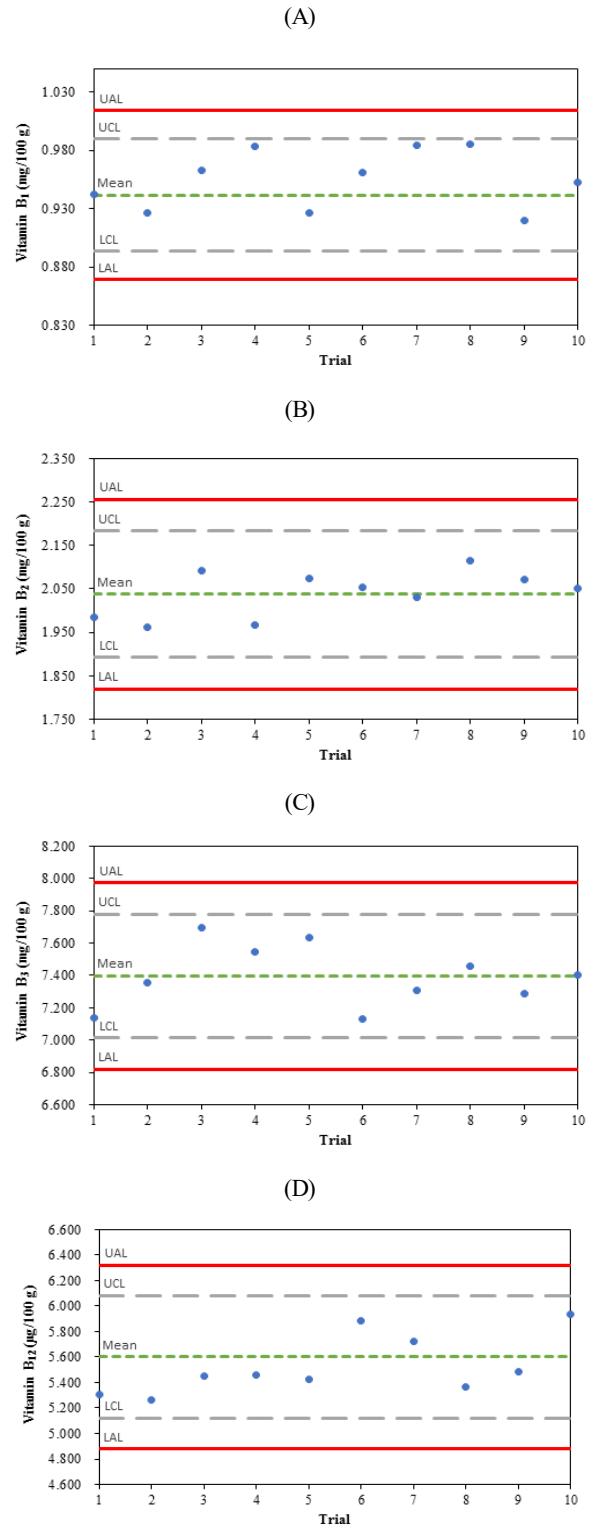


Fig. 1. Quality control charts of vitamin B₁ (A), B₂ (B), B₃ (C), and B₁₂ (D) analysis for quality control sample. Upper and lower control lines (UCL, LCL)=mean±2S.D., upper and lower action lines (UAL, LAL)=mean±3S.D..

수용성 비타민 B₁, B₂, B₃ 및 B₁₂의 함량을 분석하고, 분석한 데이터의 신뢰성 확보를 위하여 각 성분의 분석법 검증 및 내부분석품질관리를 실시하였다. 본 연구에 사용된 분석법의 직선성, LOD, LOQ, 정확성, 정밀성을 알아본 결과, 모든 성분의 검량선에서 상관계수(R²)값은 0.9997~1.0000 사이를 보여 우수한 직선성을 보여주었다. 각 수용성 비타민 성분의 LOD, LOQ, 정확성 및 정밀성은 AOAC 가이드라인에서 제시한 기준에 충족되었으며, 또한 QC chart를 작성함으로써 전 연구 기간 동안 얻은 분석값의 신뢰성을 확보하였다. 수산물 조리 식품 중 비타민 B₁은 콩치조림(2.646 mg/100 g)에서 가장 높게 나타났고, 비타민 B₂(0.370 mg/100 g), 비타민 B₃(10.971 mg/100 g) 및 비타민 B₁₂(17.193 µg/100 g)의 함량은 콩치구이에서 가장 높게 나타났다. 이와 같이 콩치를 이용한 조리 식품은 비타민 B₁, B₂, B₃ 및 B₁₂의 우수한 급원 식품으로 판단된다. 또한 수산물의 소비 증대에 따른 수산물을 활용한 각종 식품의 수용성 비타민 함량에 대한 정보는 더욱 확충되어야 할 것으로 생각되며, 본 연구 결과는 국가 식품 영양성분 데이터베이스 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2019학년도 경성대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었고, 2019년도 식품의약품안전처의 연구개발비(17162식생활082)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Amidžić R, Brborić J, Čudina O, Vladimirov S. 2005. RP-HPLC determination of vitamins, folic acid and B₁₂ in multivitamin tablets. *J Serb Chem Soc* 70:1229-1235
- AOAC. 2016. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. AOAC International
- Canner PL, Berge KG, Wenger NK, Stamler J, Friedman L, Prineas RJ, Friedewald W, Coronary Drug Project Research Group. 1986. Fifteen year mortality in coronary drug project patients: Long-term benefit with niacin. *J Am Coll Cardiol* 8:1245-1255
- Chung HK, Yoon K, Woo N. 2016. Effects of cooking method on the vitamin and mineral contents in frequently used vegetables. *Korean J Food Cookery Sci* 32:270-278
- Food and Agriculture Organization of the United Nations [FAO]. 2016. The state of world fisheries and aquaculture. Available from <http://www.fao.org/3/a-i5555e.pdf> [cited 7 May 2020]
- Han BH. 1997. Processing of seafood. *Korean J Food Cookery Sci* 13:519-529
- Jackson JA, Burns MJ. 1974. 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* 48:61-68
- Jang DE, Choung MG, Chun J. 2014. Immunoaffinity-HPLC/DAD assay and validation for vitamin B₁₂ in snacks and cereals. *J Agric Life Sci* 48:351-364
- Kim DS, Kim HS, Hong SJ, Cho JJ, Choi M, Heo SU, Lee J, Chung H, Shin EC. 2018. Investigation of water-soluble vitamin (B₁, B₂, and B₃) content in various rice, soups, and stews produced in Korea. *Korean J Food Sci Technol* 50:362-370
- Kim GP, Lee J, Ahn KG, Hwang YS, Choi Y, Chun J, Chang WS, Choung MG. 2014. Differential responses of B vitamins in black soybean seeds. *Food Chem* 153:101-108
- Kim HS, Jung JY, Kim HK, Ku KM, Suh JK, Park YM, Kang YH. 2011. Influences of meteorological conditions of harvest time on water-soluble vitamin contents and quality attributes of oriental melon. *J Bio-Environ Control* 20:290-296
- Kim SH, Kim JH, Lee HJ, Oh JM, Lee SH, Bahn KN, Seo IW, Lee YJ, Lee JH, Kang TS. 2015. Simultaneous determination of water soluble vitamin B group in health functional foods etc. by HPLC. *J Food Hyg Saf* 30:143-149
- Kris-Etherton PM, Harris WS, Appel LJ. 2002. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation* 106:2747-2757
- Kwak BM, Kim SH, Kim KS, Lee KW, Ahn JH, Jang CH. 2006. Composition of vitamin A, E, B₁ and B₂ contents in Korean cow's raw milk in Korea. *Korean J Food Sci Anim Resour* 26:245-251
- Kwak CS, Park JH, Cho JH. 2012. Vitamin B₁₂ content using modified microbioassay in some Korean popular seaweeds, fish, shellfish and its products. *Korean J Nutr* 45:94-102
- Lee JH, Kim SG, Lee DU, Park SJ, Lee JH, Lee KP, Kim DS, Choi SW, Baik MY. 2005. Effects of temperature

- and relative humidity on water soluble vitamin contents in commercial vitamin tablet. *Korean J Food Sci Technol* 37:1028-1034
- Lee SJ, Shim KB, Lim CW, Hong YM, Kim JD, Yoon HD. 2012. Effect of various washing methods on the quality of semi-dried pacific saury *Cololabis saira Guamegi*. *Korean J Fish Aquat Sci* 45:224-231
- Lešková E, Kubíková J, Kováčiková E, Košická M, Porubská J, Holčíková K. 2006. Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. *J Food Compos Anal* 19:252-276
- Lyu E, Lee H, Shin E. 2009. Middle school students' perceptions of seafood and its use in foodservice in Busan. *Korean J Food Cookery Sci* 25:189-198
- Macdougall D, Crummett WB. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. *Anal Chem* 52:2242-2249
- Ministry of Education, Culture, Science, and Technology [MEXT]. 2015. Standard tables of food composition in Japan seventh revised version. Available from http://www.mext.go.jp/en/policy/science_technology/policy/titl_e01/detail01/1374030.htm [cited 02 June 2020]
- Ministry of Food and Drug Safety [MFDS]. 2018. Korea food code. Available from <https://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRv1v/foodRv1v.do> [cited 16 May 2020]
- Powers HJ. 2003. Riboflavin (vitamin B₂) and health. *Am J Clin Nutr* 77:1352-1360
- Rural Development Administration [RDA]. 2016. Korean Food Composition Table. 9th rev. Rural Development Administration
- Suh HJ, Kim SH. 2011. Simultaneous determination of water-soluble vitamins (vitamin B₁, B₂, B₃, B₆ and C) in dietary supplements by high-performance liquid chromatography. *Korean J Food Nutr* 24:414-421
- Wilhelm F. 1988. Vitamins. pp.403-474. Walter de Gruyter.
- Yoon J, Chung H, Kim Y. 2019. Analysis of selected water-soluble vitamin B₁, B₂, B₃, and B₁₂ contents in namul (wild greens) consumed in Korea. *Korean J Food Nutr* 32:61-68
- Yun OH. 2008. A review on marine products use of the Chosun Dynasty (1600s~1800s) refer to the documents. Master's Thesis, Kongju National Univ. Kongju. Korea

Received 13 July, 2020
Revised 20 July, 2020
Accepted 24 July, 2020