국내 주요 외식 및 가공식품의 비타민 K 함량 분석

김예진¹ · 김건오¹ · 김급래¹ · 김준호¹ · 이동희² · 권시용² · 이준수³ · 장금일³ · 김병희⁴ · 성지혜¹

¹안동대학교 식품생명공학과, ²안동대학교 산학협력단
³충북대학교 식품생명공학과, ⁴숙명여자대학교 식품영양학과

Determination of Vitamin K in Korean Processed Food and Restaurant Meal

Yejin Kim¹, Keono Kim¹, Keup-rae Kim¹, Jun Ho Kim¹, Donghui Lee², Siyong Kwon²,
Junsoo Lee³, Keum-Il Jang³, Byung Hee Kim⁴, and Jeehye Sung¹

¹Department of Food Science and Biotechnology and
²Industry-Academy Cooperation Foundation, Andong National University
³Division of Food and Animal Sciences, Chungbuk National University
⁴Department of Food and Nutrition, Sookmyung Women's University

ABSTRACT In the Korean food composition database, there is a lack of reliable analytical data on vitamin K₁ (phylloquinone) and vitamin K₂ (menaquinone). This study sought to investigate the phylloquinone and menaquinone contents of commonly consumed foods in Korea. The vitamin K content of the sample was determined by solvent extraction and enzyme extraction, followed by reversed-phase liquid chromatography using post-column derivatization and fluorescence detection. The analytical method validation parameters, including quality control charts, a reference material, and precision, were determined to ensure the validity of the vitamin K analysis. A total of 46 key foods and 45 latest food consumption trends for commonly consumed Korean foods were selected based on dietary records. A relatively higher amount of vitamin K₁ was found in plant-derived foods such as grilled seaweed (913.87 µg/100 g), Korean lettuce kimchi (228.23 µg/100 g), gom-chewi pickle (488.57 µg/100 g), leaf mustard kimchi (128.78 µg/100 g), and green laver (745.12 µg/100 g) compared to other foods. On the other hand, vitamin K₂ was abundant in animal-based foods including gizzard (18.23 µg/100 g), boiled egg yolk (18.28 µg/100 g), grilled pork belly (127.29 µg/100 g), and beef rectum (14.79 µg/100 g). The present study provides reliable nutritional information for the development of a Korean food composition database.

Key words: key food, vitamin K, phylloquinone, menaquinone, HPLC

서 론

최근 소득증대와 1인 가구를 포함한 핵가족화, 맞벌이 가구 증가 등 경제적 및 사회적인 환경변화로 인해 우리나라 국민의 식생활 습관도 변화하여 외식과 가공식품에 대한 의존도가 크게 증가하는 추세이다. 하지만 현재까지 외식 및 가공식품의 영양성분에 대한 정보가 충분하지 않아 영양과잉 또는 영양불균형으로 인한 비만, 당뇨, 고혈압, 심혈관계 질환 등의 만성질환의 위험도가 증가하고 있다(Kim, 2011).

전문가들뿐만 아니라 일반소비자들도 식품영양성분 데이터베이스(database, DB)를 검색하고 활용하는 빈도가 크게 증가하고 있으며, 우리나라 국민이 자주 섭취하는 외식 및 가공식품의 신뢰성 있는 영양성분 DB 구축에 대한 중요성이 강조되고 있다.

자연계에 존재하는 비타민 K는 식물성 식품에 함유된 비타민 K₁(phylloquinone)과 동물성 식품에 함유되어 있으며, 사람의 장내 박테리아에 의해서 합성이 가능한 비타민 K₂ (menaquinone)로 분류된다(Kim 등, 2015; Shearer, 1990).

Received 15 September 2021; Revised 19 October 2021; Accepted 20 October 2021

Corresponding author: Jeehye Sung, Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, 1375, Gyeongdong-ro, Andong-si, Gyeongbuk 36729, Korea, E-mail: jeehye@andong.ac.kr

Author information: Yejin Kim (Graduate student), Keono Kim (Graduate student), Geub rae Kim (Graduate student), Jun Ho Kim (Professor), Donghui Lee (Professor), Siyong Kwon (Researcher), Junsoo Lee (Professor), Keum-Il Jang (Professor), Byung Hee Kim (Professor), Jeehye Sung (Professor)

© 2022 The Korean Society of Food Science and Nutrition.

This is Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

비타민 K는 지용성 비타민의 한 종류로서 혈액 응고와 골대사와 관련된 많은 단백질의 합성에 참여하며(Institute of Medicine, 2001), 혈액응고 인자인 prothrombin, 전구체인 glutamic acid의 carboxylation 반응에 중요한 조효소로써 작용한다(Sadowski 등, 1989). 또한 뼈에 존재하는 osteocalcin인 bone Gla(γ -carboxyl glutamic acid) protein의 glutamic acid가 carboxylation 반응에 조효소로 작용하여 칼슘 결합 역할을 한다(Hauschka 등, 1989; Vermeer, 1990). 현재 비타민 K는 총 3,000점의 식품에 대한 영양소 분석 자료가 있는 국가식품표준성분표 중 외식 및 가공식품의 1%에 대해서만 함량에 관한 정보가 수록되어 있다(RDA, 2016; Choe 등, 2001). 외식 및 가공식품의 경우 조리 또는 가공 중에 발생하는 다양한 이화학적 변화로 인해 원재료의 영양성분과 많은 차이를 나타낸다(Park 등, 2017). 따라서 원재료의 조리 또는 가공공정을 거친 외식 및 가공식품을 대상으로 비타민 K 함량에 대한 분석자료 확보가 필요한 상황이다.

비타민 K는 비색계(colorimetry), 얇은층 크로마토그래피(thin-layer chromatography), 가스 크로마토그래피(gas chromatography), 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC) 등의 방법으로 분석이 가능하다(Damon 등, 2005; Otles와 Cagindi, 2007). 최근 발표되는 연구들은 다양한 식품소재에서 비타민 K를 주로 HPLC 형광검출법을 활용하여 분석하고 있다(Damon 등, 2005; Otles와 Cagindi, 2007). 이러한 검출방법은 포스트 컬럼에 zinc powder를 충전하여 비타민 K가 컬럼을 통과할 때, 비타민 K의 나프토크논 그룹에 zinc ion을 결합시켜 형광에 대한 높은 민감성을 유도한 후 퀴논류를 하이드로 퀴논으로 환원하는 과정을 통해 분석이 이루어진다(Sakano 등, 1986). 또한, 식품공전법에 따른 비타민 K의 추출은 지방 함량에 따라 추출 효율이 다르게 나타나므로, 지방 함량이 낮은(지방 함량 5% 미만) 식품인 경우 추출 용매에 의해 변성된 단백질이나 전분 등의 방해 물질을 침전시켜 제거한 후 비극성 용매로 추출하여 그 시험용액을 정량하고, 지방 함량이 높은(지방 함량 5% 이상) 식품인 경우 지방을 효소적으로 분해하여 침전시킨 후 헥산으로 추출하여 정량되어진다(KFDA, 2013).

본 연구에서는 식품공전 및 AOAC에 기재된 비타민 K 분석법을 이용하여 우리나라 국민의 식습관과 섭취량을 고려하여 선정된 주요 식품(key food)과 최근 소비 트렌드를 반영하여 선정된 외식 및 가공식품의 비타민 K 함량을 분석하였다.

재료 및 방법

재료 및 시약

본 연구에서 분석한 외식 및 가공식품은 국민건강영양조사에서 제공하는 국내 다빈도 가공식품 등의 자료에 의해

선정되었다(Lee 등, 2021). 외식시료는 서울 소재의 6개 음식점에서 수거하였다. 가공식품 시료는 대형마트에서 구입한 다음 숙명여대에서 조리하였다. 식품 전체를 균질화하여 -20°C 이하의 냉동상태로 공급받아 사용하였다. 시료는 제공받은 직후 -20°C 의 냉동상태로 보관하면서 분석하기 전에 냉장고로 옮겨 해동한 다음 사용하였다.

표준용액으로 사용되는 phyllloquinone은 Wako Co. (Osaka, Japan)로부터 구입하여 사용하였다. Menaquinone, butylated hydroxytoluene(BHT), lipase, sodium acetate, acetic acid, zinc power는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Potassium hydroxide, potassium carbonate, zinc chloride는 SAMCHUN(Pyeongtaek, Korea)에서 구입하였고 분석에 사용된 dichloromethane, methanol, *n*-hexane, water는 HPLC 등급으로 Honeywell(Charlotte, NC, USA) 제품을 사용하였다.

조지방 분석

조지방 측정은 식품공전법에 따라 Soxhlet 추출장치로 에테르를 순환시켜 검체 중의 지방을 추출하여 정량시키는 Soxhlet법으로 측정하였다(MFDS, 2018).

표준용액 조제

비타민 K 표준품은 0.05 g BHT가 함유된 *n*-hexane을 이용하여 용해한 후, 1 mg/mL의 농도로 표준원액(stock solution)을 제조하였다. 표준원액을 *n*-hexane으로 희석하여 표준용액을 제조한 후 -20°C 에 보관하며 사용하였다. 분석 시 질소 하에 *n*-hexane을 제거한 후 methanol에 재용해한 뒤 단계별 희석하여 사용하였다.

효소 추출법

지방 함량이 5% 이상인 시료 중 고체시료는 1 g, 액체시료는 10 g을 시험관에 취하여 40°C 이하의 HPLC water 15 mL를 첨가하고 교반기를 이용하여 혼합하였다. Lipase 1 g과 인산완충용액 5 mL를 첨가하여 균질화될 수 있도록 30~60초간 진탕하고 $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 반응시켰다. 분해시 20분 간격으로 15초간 진탕하였다. 반응 후 알코올 혼합용액(ethanol : methanol=95:5, v/v) 10 mL, 1 g의 potassium carbonate 및 30 mL *n*-hexane을 첨가한 후 10분간 진탕하고 층이 분리되도록 암소에 방치하였다. 상층액을 취한 후 $157\times\text{g}$ 로 10분간 원심분리를 하였다. Hexane 상층액 10 mL를 취하여 질소 농축한 후 methanol 1 mL로 재용해하여 $0.45\ \mu\text{m}$ PTFE membrane filter(Whatman, Clifton, NJ, USA)로 여과하고 HPLC를 이용하여 분석하였다.

용매 추출법

지방 함량이 5% 이하인 시료 1 g을 50 mL 비커에 측정하고 dichloromethane과 methanol을 혼합한 용매(dichloromethane : methanol=2:1, v/v) 30 mL를 첨가하였다. Ho-

mogenizer(DAIHAN Scientific Co., Ltd., Andong, Korea)를 이용하여 2분간 균질화한 후 sodium sulfate를 여과지 안에 담아서 추출액이 탈수되도록 하였고, methanol을 이용하여 50 mL로 정용하였다. 정용한 추출액 중 2 mL를 취해 질소를 이용하여 용매를 완전히 제거한 후 *n*-hexane 2 mL로 재용해하였다. Methanol과 water를 혼합한 용매(methanol : water = 9:1, v/v) 5 mL를 첨가한 후 재용해한 hexane을 옮겨 담고 혼합용매 3 mL를 첨가한 후 2,000 rpm으로 5분간 원심분리하였다. 상층액 1 mL를 취하여 질소 하에서 용매를 완전히 제거한 다음, methanol 1 mL를 이용하여 재용해한 후 0.45 µm PTFE membrane filter(Whatman)로 여과하고 HPLC를 이용하여 분석하였다.

기기 및 분석조건

HPLC(Nanospace SI 2, OSAKA SODA Co., Ltd., Osaka, Japan)는 형광검출기가 장착된 고속액체크로마토그래피를 이용하였으며, 분석컬럼은 Eclipse XDB-C18(150 mm×4.6 mm, 5 µm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)에 zinc powder를 충전한 포스트 컬럼을 연결하여 컬럼온도를 35°C로 유지하며 사용하였다. 이동상으로는 methanol과 dichloromethane이 혼합된 용매(methanol : dichloromethane = 9:1, v/v) 1 L를 제조하여 zinc chloride 1.37 g, sodium acetate 0.41 g, acetic acid 300 µL를 첨가한 뒤 혼합하여 0.45 µm 필터로 여과하여 사용하였다. 형광검출기의 파장은 excitation 파장 243 nm, emission 파장 430 nm를 이용하였으며, 유속은 1.0 mL/min, 시료 1회 주입량은 50 µL였다.

분석 방법의 검증

분석법의 정확도를 검증하기 위해 미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology, NIST)에서 제공하는 표준인증물질(Standard Reference Material, SRM) 1869(Infant/Adult Nutritional Formula II)를 3 반복으로 분석하고, NIST에서 제공된 참값(reference value)과 본 실험의 측정값(analysis value)을 비교한 후 상대표준편차(coefficient of variation)를 구하였다. 또한 분석품질관리(in-house control)를 위해 분유를 사용하여 분석품질관리차트(quality control chart)를 작성하여 매회 분석 값에 대한 신뢰도를 확인하였다(Park 등, 2018). 분유를 10회 이상 분석하여 상대표준편차가 20% 이내에 들어가는 10개 분석치를 얻고 이것을 기준으로 설정하였으며, 비타민 K 분석 시마다 내부표준물질로 활용하였다. 비타민 K₁, K₂ 표준용액을 methanol로 희석하여 5개 농도(0.2, 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125 µg/mL)의 희석된 표준용액을 만들었다. 희석된 5개 농도의 표준용액을 50 µL씩 주입하여 얻은 크로마토그램에서 각각의 농도에 따른 면적을 작성하였다. 분석법의 반복성(repeatability)을 평가하기 위하여 하루 5 반복 실험을 진행하였으며, 재현성(reproducibility)은 5일간 동일한 실험을 반복하여서 진행하였다(Haroon 등, 1986).

결과 및 고찰

주요 식품의 비타민 K 함량

주요 식품은 사람들의 건강에 영향을 미치는 필수 영양소

Table 1. The contents of phylloquinone and menaquinone in restaurant meal of key food

Classification	Samples	Vitamin K ¹⁾		Total vitamin K	Fat content ²⁾
		K ₁	K ₂		
Bread and snack	Cheese burger	3.18±0.03 ³⁾	2.27±0.12	5.45±0.12	15.35±0.98
	Sausage sandwich	2.60±0.14	3.79±0.21	6.39±0.26	15.57±0.13
Fried	Cheese stick	6.73±0.68	1.79±0.15	8.53±0.83	21.85±0.18
	Pollack gangjeong	26.22±0.29	ND ⁴⁾	26.22±0.29	22.07±0.60
	Fried puffer fish	29.98±0.62	ND	29.98±0.62	19.27±0.22
	Shrimp pancake	16.40±0.88	2.22±0.01	18.63±0.88	11.33±0.25
Restaurant meal	Corn cheese	8.18±0.13	1.76±0.03	9.94±0.12	12.85±0.30
	Grilled pork cheek meat	ND	9.16±0.37	9.16±0.37	22.60±0.29
	Grilled Salmon	ND	ND	ND	14.94±0.70
	Salad	<i>Spergularia marina</i> Griseb	176.17±7.73	176.17±7.73	4.25±0.71
Meat	Stir-fried gizzard	ND	18.23±0.07	18.23±0.07	5.80±0.19
	Streamed pork liver	ND	2.12±0.07	2.12±0.07	4.44±0.23
	Streamed pork lung	ND	3.00±0.04	3.00±0.04	2.41±0.07
Noodle	Spaghetti alla carbonara	4.56±0.08	1.63±0.05	6.20±0.12	14.82±0.42
	Rose pasta	4.39±0.04	ND	4.39±0.04	8.99±0.09
Steam	Steamed egg	3.25±0.08	6.64±0.23	9.89±0.30	5.77±0.41

¹⁾Concentration of phylloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.

²⁾Concentration of fat content was expressed as g/100 g sample.

³⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

⁴⁾ND: not detected.

를 많이 함유하고 있으면서 사람들의 섭취량도 많아서 국민의 영양소 섭취에 기여도가 높은 식품을 의미한다. 국가 차원의 식품영양성분 데이터베이스를 만들면서 우선적으로 분석이 시급한 식품의 순위를 결정할 때 최신의 국가영양조사데이터 자료를 바탕으로 주요 식품을 산출해낸다(Lee 등, 2021). 주요 식품 중 외식 16종에 대해 비타민 K 함량을 분석한 결과는 Table 1과 같다. 외식 식품의 비타민 K는 세발나물에서 가장 높은 함량인 176.17 µg/100 g으로 분석됐다. 다음으로는 튀김류 중 복어튀김에서 29.98 µg/100 g, 복어강정에서 26.22 µg/100 g, 새우전에서 18.63 µg/100 g으로 비교적 높은 함량을 보였다. 빵 및 과자류는 비타민 K 함량이 치즈버거에서 5.45 µg/100 g, 소시지 샌드위치에서 6.39 µg/100 g으로 검출되었다. 그 외 콘치즈(9.94 µg/100 g), 갈매기살 구이(9.16 µg/100 g), 닭 모래주머니 볶음(18.23 µg/100 g), 까르보나라(6.20 µg/100 g), 달걀찜(9.89 µg/100 g)에서 비타민 K가 분석되었다.

주요 가공식품 30종에 대한 비타민 K 함량 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 가공 식품의 비타민 K는 해조류인 김구이가 913.87 µg/100 g으로 가장 높은 함량을 나타냈다. 열무김치(102.58 µg/100 g), 갓김치(128.78 µg/100 g), 고들빼기김치(228.23 µg/100 g)를 포함한 김치류에서도 비교적 높은 비타민 K가 함유되어 있었으며 주로 비타민 K₁의 형태로 존재했다. 이외 주요 가공식품의 비타민 K 함량은 삼각김밥이 29.85 µg/100 g, 크로와상이 5.91 µg/100 g, 훈제연어가 8.05 µg/100 g, 치즈스틱이 4.36 µg/100 g, 아이스크림이 1.99 µg/100 g으로 분석되었다.

비타민 K₁은 세발나물, 배추김치, 과김치, 곰취장아찌 등과 같은 식물성 식품에서 검출되었으며, 비타민 K₂는 달걀찜, 닭 모래 주머니볶음, 훈제연어 등과 같은 동물성 식품에서 주로 분석되었다. 이러한 연구 결과는 비타민 K 유도체가 식품 내 존재할 때 식물성 식품에서는 비타민 K₁의 형태로, 동물성 식품에서는 비타민 K₂의 형태로 존재한다는 기존의

Table 2. The contents of phyloquinone and menaquinone in processed food of key food

Classification	Samples	Vitamin K ¹⁾		Total vitamin K	Fat content ²⁾
		K ₁	K ₂		
Processed food	Beverage and tea				
	Soymilk	2.71±0.40 ³⁾	ND ⁴⁾	2.71±0.40	2.64±0.42
	White pan bread	1.07±0.06	ND	1.07±0.06	9.25±0.13
	Butter cream bread	2.63±0.38	0.47±0.06	3.11±0.43	21.80±0.77
	Creampuff bread	6.74±0.26	0.57±0.02	7.31±0.28	8.76±0.54
	Croissant	1.81±0.32	4.11±0.69	5.91±1.01	32.21±1.45
	Bread and snack				
	Jam bread	3.95±0.11	ND	3.95±0.11	19.08±0.35
	Muffin	18.30±1.24	3.17±0.07	21.47±1.18	24.93±0.45
	Popcorn	4.22±0.11	ND	4.22±0.11	31.55±0.51
	Rye bread	2.30±0.06	ND	2.30±0.06	8.27±0.78
	Snack cookie	8.54±0.25	2.54±0.07	11.08±0.32	37.02±0.02
	Dairy product				
	Frozen dessert	ND	ND	ND	5.43±0.06
	Ice cream	1.28±0.04	0.71±0.02	1.99±0.04	11.95±0.14
	Sherbet	ND	ND	ND	5.76±0.16
	Yakult	ND	ND	ND	0.24±0.03
	Yogurt	ND	ND	ND	2.35±0.26
	Fish				
	Smoked salmon	1.36±0.16	6.69±0.73	8.05±0.89	12.08±0.68
	Grilled seaweed	913.87±33.67	ND	913.87±33.67	45.49±0.63
	Fried				
	Cheese stick	4.36±0.05	ND	4.36±0.05	18.38±3.02
	Squid and pork belly bulgogi	ND	2.10±0.06	2.10±0.06	12.28±0.55
	Kimchi				
	Cabbage kimchi	22.22±0.48	ND	22.22±0.48	0.86±0.06
	Green onion kimchi	86.11±4.46	ND	86.11±4.46	1.00±0.11
	Korean lettuce kimchi	228.23±9.63	ND	228.23±9.63	1.22±0.08
	Leaf mustard kimchi	128.78±6.87	ND	128.78±6.87	1.56±0.05
	Young radish water kimchi	102.58±0.54	ND	102.58±0.54	0.80±0.09
	Rice				
	Five-grain rice	ND	ND	ND	0.32±0.04
	Triangle gimbap	29.85±1.93	ND	29.85±1.93	5.64±0.42
	Cirsium setidens rice	13.53±0.32	ND	13.53±0.32	4.47±0.27
	Nurungji	ND	ND	ND	0.56±0.11
	Pickles				
	Gom-chewi pickle	488.57±18.84	ND	488.57±18.84	1.18±0.16
	Soup				
	Beef tripe hot pot	3.09±0.18	ND	3.09±0.18	2.18±0.08

¹⁾Concentration of phyloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.

²⁾Concentration of fat content was expressed as g/100 g sample.

³⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

⁴⁾ND: not detected.

연구 결과와 일치한다(Shearer, 1990; Shearer 등, 1996). 본 실험에서 연어구이, 오곡밥, 요구르트 등에서는 비타민 K가 검출되지 않았다. 이러한 식품들은 국내식품성분표(RDA, 2016)와 미국 USDA NRS National Nutrient Database의 보고자료(USDA, 2019)에서도 비타민 K가 보고되지 않았다.

최신 소비트렌드 식품의 비타민 K 함량

최신 소비트렌드 식품 중 외식 33종에 대해 비타민 K 함량을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 외식 식품의 비타민 K는 오겹살 구이에서 127.29 µg/100 g으로 가장 높은 함량을 보였다. 삶은 계란은 9.61 µg/100 g, 덴보샤는 27.95 µg/

100 g, 고구마 돈까스는 29.13 µg/100 g으로 비타민 K 함량이 비교적 높게 분석되었다. 이외에도 치즈볼에서 9.43 µg/100 g, 핫도그에서 10.95 µg/100 g, 차돌박이 찜빵에서 6.77 µg/100 g, 동파육에서 18.63 µg/100 g으로 비타민 K가 검출되었다. 카라멜 팝콘, 맘모스빵, 삶은 계란 흰자, 만두전골에서는 비타민 K가 분석되지 않았다.

최신 소비트렌드 식품 중 가공식품 12종에 대한 비타민 K 함량 분석 결과는 Table 4에 나타내었다. 가공식품의 비타민 K 함량은 해조류인 파래김에서 745.12 µg/100 g으로 가장 높게 나타났다. 단호박 샐러드는 32.34 µg/100 g, 또띠아는 15.40 µg/100 g, 채소만두는 12.40 µg/100 g으로 비교적 높은 비타민 K 분석값을 보였다. 볶음우동은 4.56 µg/

Table 3. The contents of phylloquinone and menaquinone in restaurant meal of food latest consumption trend

Classification	Samples	Vitamin K ¹⁾		Total vitamin K	Fat content ²⁾
		K ₁	K ₂		
Bread and snack	Caramel popcorn	ND ⁴⁾	ND	ND	19.56±0.21 ³⁾
	Cheesy puffs	6.81±0.12	2.62±0.05	9.43±0.17	20.00±0.44
	Hot dog	6.89±0.48	4.06±0.13	10.95±0.44	23.23±0.91
	Mozzarella hot dog	7.88±1.50	ND	7.88±1.50	17.83±1.31
	Potato hot dog	18.94±1.76	ND	18.94±1.76	23.17±0.93
	Mammoth bread	ND	ND	ND	13.65±0.16
	Popcorn original	12.93±0.11	ND	12.93±0.11	27.34±0.30
Dairy product	Injeolmi shaved ice	2.27±0.39	1.03±0.15	3.30±0.54	4.35±0.12
	Red bean sherbet	0.76±0.05	ND	0.76±0.05	0.79±0.01
Egg	Boiled egg	ND	9.61±0.38	9.61±0.38	10.65±0.11
	Boiled egg white	ND	ND	ND	0.29±0.02
	Boiled egg yolk	ND	18.28±1.13	18.28±1.13	32.31±0.12
Restaurant meal	Fried shrimp sandwich	27.95±0.57	ND	27.95±0.57	21.60±0.3
	Pork cutlet with sweet potato	22.92±1.05	6.21±0.29	29.13±1.31	19.51±0.40
	Spicy fried shrimp	23.63±0.40	ND	23.63±0.40	13.86±0.19
	Stir-fried pork belly and webfoot octopus	9.20±1.76	ND	9.20±1.76	8.66±0.17
	Stir-fried Baksundae	17.13±3.29	ND	17.13±3.29	10.23±1.55
	White champon	4.15±0.09	ND	4.15±0.09	1.54±0.13
	Grilled Pork rind	ND	7.16±1.92	7.16±1.92	26.64±1.12
Meat	Beef brisket	ND	14.84±1.37	14.84±1.37	46.75±4.90
	Grilled pork belly	ND	127.29±12.81	127.29±12.81	35.14±0.27
	Beef rectum	ND	18.59±0.70	18.59±0.70	32.73±0.81
	Beef large intestine	ND	14.79±1.63	14.79±1.63	60.25±3.15
Noodle	Beef brisket champon	4.64±0.15	2.13±0.05	6.77±0.14	3.42±0.09
	Japan donkatsu ramen	0.88±0.02	1.03±0.02	1.91±0.03	6.42±0.69
	Japan miso ramen	2.61±0.87	ND	2.61±0.87	2.77±0.10
Roast	Dongpayuek	16.27±0.36	2.36±0.08	18.63±0.41	15.41±0.35
Salad	Seasoned cockles	12.41±0.04	ND	12.41±0.04	4.72±0.13
	Sweet potato salad	12.08±0.13	ND	12.08±0.13	7.79±0.04
Soup	Dumpling hot pot	ND	ND	ND	2.23±0.20
	Hot pot	9.24±1.53	ND	9.24±1.53	5.11±0.23
	Potato soup	0.96±0.06	2.83±0.15	3.79±0.20	6.54±0.73
	Spicy hot pot	7.51±0.27	ND	7.51±0.27	3.27±0.13

¹⁾Concentration of phylloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.

²⁾Concentration of fat content was expressed as g/100 g sample.

³⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

⁴⁾ND: not detected.

Table 4. The contents of phyloquinone and menaquinone in processed food of food latest consumption trend

Classification	Samples	Vitamin K ¹⁾		Total vitamin K	Fat content ²⁾
		K ₁	K ₂		
Processed food	Fruit	Lime juice	ND ⁴⁾	ND	0.04±0.00 ³⁾
	Noodle	Farfalle	0.77±0.02	ND	0.56±0.07
		Stir-fried Udon	4.56±0.19	ND	4.60±0.00
	Dumpling	Vegetable dumplings	12.40±0.31	ND	11.94±0.10
	Oil	Sesame oil	ND	ND	98.82±0.69
	Salad	Sweet pumpkin salad	29.46±0.36	2.87±0.46	32.34±0.35
		Sweet potato mousse	9.11±1.21	ND	9.11±1.21
	Seaweed	Green laver	745.12±2.96	ND	745.12±2.96
	Snack	Corn	ND	ND	4.03±0.35
		Ppeongtuigi	ND	ND	1.66±0.01
		Tortilla	15.40±0.72	ND	9.20±0.02
	The other	Tapioca pearl	ND	ND	0.20±0.02

¹⁾Concentration of phyloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.

²⁾Concentration of fat content was expressed as g/100 g sample.

³⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

⁴⁾ND: not detected.

100 g, 고구마 무스는 9.11 µg/100 g, 파르펠레는 0.77 µg/100 g으로 비타민 K가 검출되었다. 파르펠레의 비타민 K 함량은 미국 USDA NRS National Nutrient Database에 0.5 µg/100 g으로 보고되어 있으며 본 연구 결과와 유사하였다. 라임 과즙, 참기름, 강냉이 및 뽕튀기, 타피오카 펄에 서는 비타민 K가 분석되지 않았다.

최신 소비트렌드 식품에서도 식물성 식품인 고구마 샐러드, 단호박 샐러드, 파래김 등에서 비타민 K₁이 검출되었으며, 삶은 달걀노른자, 오겹살 구이, 소 막창 구이 등과 같은 동물성 식품에서는 주로 비타민 K₂가 확인되었다. 동물성 식품군인 꼬막무침에서 비타민 K₁이 12.41 µg/100 g으로 분석되었으며, 이는 꼬막무침을 조리할 때 첨가되는 쪽파와 같은 부재료로부터 기인되는 것으로 생각된다(RDA, 2016).

비타민 K는 혈액 응고 및 골대사와 관련된 많은 단백질의 합성에 관여할 뿐만 아니라 최근 연구에 의하면 비타민 K가 제2형 당뇨, 비만, 심혈관계 질환 등의 만성질환을 예방한다고 보고되었다(Yoshida 등, 2008; Ibarrola-Jurado 등, 2012; Shea 등, 2008; Erkkila 등, 2007). 전 세계적으로 비타민 K의 섭취가 점점 중요하게 인식되고 있으며, 영국의 비타민 K 섭취 권장량은 체중 1 kg당 1 µg이고 일본은 18~29세 남성은 75 µg, 여성은 60 µg, 30세 이상의 여성은 65 µg의 비타민 K 섭취를 권장하고 있다(Shearer 등, 1996; Kamao 등, 2007). 본 연구 결과 김구이, 파래김과 같은 해조류, 열무김치, 갓김치, 고들빼기김치와 같은 김치류, 세발나물에서 비타민 K₁ 함량이 높게 검출되었고 동물성 식품인 오겹살 구이에서 비타민 K₂ 함량이 높게 확인되었다. 이러한 외식 및 가공식품들은 한국인의 비타민 K 섭취를 위한 좋은 급원식품이 될 수 있을 것으로 사료된다.

Table 5. Coefficient of variation of vitamin K content for SRM 1869

Component	Reference value (µg/100 g)	Analysis value (µg/100 g)	Coefficient of variation (%)
Vitamin K	122.00±18.00 ¹⁾	116.3±2.26	1.93 ²⁾

¹⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

²⁾Coefficient of variation (%) = 100 × (SD/mean).

분석 방법의 검증

본 연구에 사용된 분석 방법을 검증하기 위해 미국 국립표준기술연구소에서 제공하는 표준인증물질 1869를 이용하여 NIST에서 제공된 참값과 본 실험의 측정값을 비교한 후 상대표준편차를 측정하였다(Table 5). 측정값의 오차 정도를 판단하는 정밀성(precision)은 반복성과 재현성을 이용하여 검증하였다. 반복성과 재현성의 변동계수(coefficient of variation, CV) 값은 각각 6.76%, 1.94%로 나타났으며, 본 연구에서 사용한 분석 방법에 대한 우수한 정밀성을 확인할 수 있었다(Table 6). 특이성을 확인하기 위하여 크로마토그램에서 비타민 K₁과 비타민 K₂의 피크가 분리되었는지 표준품 및 시료에서 확인하였으며 다른 물질의 간섭 없이 분리되었다(Fig. 1). 표준물질의 경우 비타민 K₂ 피크가 5분

Table 6. Precision for vitamin K analysis

Parameter	Precision	
	Repeatability ¹⁾	Reproducibility ²⁾
Mean (µg/100 g)	43.03	45.255
Standard deviation	3.65	4.64
Coefficient of variation	6.76	1.94

¹⁾Repeatability was evaluated using five independent analysis of replicate sample performed on a given day.

²⁾Reproducibility was evaluated using five independent analyses of replicate sample performed on a different day.

Fig. 1. Analytical HPLC chromatogram of vitamin K standard (A) and sample (B) ($Ex\lambda=243$ nm, $Em\lambda=430$ nm).

Fig. 2. The quality control charts for phylloquinone in infant formula. UPL=upper control line, LCL=lower control line, Charts repeat 10 runs.

30초에 검출되었으며 비타민 K_1 의 경우 8분에 피크가 검출되었다. 분유 시료에서도 비타민 K_1 과 비타민 K_2 의 피크 검출 시간이 동일하게 나타났다. 분석 결과를 관리하기 위해 분석품질관리 물질로 분유를 선정하여 분석관리 차트를 작성하였다(Fig. 2). 분유를 10회 이상 분석하여 상대표준편차가 20% 이내에 들어가는 10개 분석치에 대한 평균값을 분석 관리 기준값으로 설정하였으며, 매회 비타민 K 분석 시 분유를 분석하여 분석관리 기준값과 비교를 통해 분석값에 대한 신뢰도를 확인하였다(Park 등, 2018). 분석관리 차트의 기준 값은 $36.053 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 을 얻었으며, 이를 기준 값으로 하여 평균값의 상·하위 20%를 관리 상한선 및 하한선(upper and lower control line, UCL & LCL)으로 정하여 분석품질관리를 진행하였다. 모든 분석 데이터가 LCL과 UCL의 범위 안에 있었으며, 분석이 관리하에 진행되었음을 확인할 수 있다. 본 연구를 통해 국내에서 유통되는 주요

외식 및 가공식품의 비타민 K 함량에 대해 이해할 수 있었으며, 분석 결과는 향후 국가 식품영양성분 DB를 구축하기 위한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

요 약

본 연구는 국내에서 소비되고 있는 우리 국민의 식습관과 섭취량을 고려한 주요 식품(key food)을 선정하여 비타민 K 함량을 분석하여 기초데이터를 마련하고, 실험에 사용한 분석법을 검증하여 결과의 신뢰도를 확보하고자 하였다. 조리된 외식 및 가공식품의 비타민 K는 식품공전법에 따라 분석을 진행하였다. 분석 방법의 검증은 반복성, 재현성, 특이성을 고려하였으며 분석 품질이 우수하게 나타났다. 해조류인 김구이에서 $913.87 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 파래김에서 $745.12 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 으로 비타민 K 함량이 높게 분석되었다. 나물류($176.17 \mu\text{g}/100 \text{ g}$), 김치류($22.22 \sim 228.23 \mu\text{g}/100 \text{ g}$) 등 식물성 식품에서는 비타민 K_1 이 주로 검출되었고 달걀노른자($18.28 \mu\text{g}/100 \text{ g}$), 오겹살 구이($127.29 \mu\text{g}/100 \text{ g}$) 등 동물성 식품에서는 비타민 K_2 가 주로 확인되었다. 이러한 주요 외식 및 가공식품은 한국인의 비타민 K 섭취를 위한 좋은 급원식품이 될 수 있다. 본 연구에서 분석된 자료는 국내 주요 외식 및 가공식품의 비타민 K 기초데이터로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 식품의약품안전처의 연구개발비(20162 식생안087)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Choe JS, Chun HK, Park HJ. International composition of food composition table. Korea J Community Living Sci. 2001. 12:119-135.
- Damon M, Zhang NZ, Haytowitz DB, Booth SL. Phylloquinone (vitamin K₁) content of vegetables. J Food Comp Anal. 2005. 18:751-758.
- Erkkila AT, Booth SL, Hu FB, Jacques PF, Lichtenstein AH. Phylloquinone intake and risk of cardiovascular diseases in men. Nutr Metab Cardiovasc Dis. 2007. 17:58-62.
- Haroon Y, Bacon DS, Sadowski JA. Liquid-chromatographic determination of vitamin K₁ in plasma, with fluorometric detection. Clin Chem. 1986. 32:1925-1929.
- Hauschka P, Lian JB, Cole DE, Gundberg CM. Osteocalcin and matrix Gla protein: Vitamin K-dependent proteins in bone. Physiol Rev. 1989. 69:990-1047.
- Ibarrola-Jurado N, Salas-Salvado J, Martinez-Gonzalez MA, Bullo M. Dietary phylloquinone intake and risk of type 2 diabetes in elderly subjects at high risk of cardiovascular disease. Am J Clin Nutr. 2012. 96:1113-1118.
- Institute of Medicine. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. National Academy Press, Washington, DC, USA. 2001. p 169-196.
- Kamao M, Suhara Y, Tsugawa N, Uwano M, Yamaguchi N, Uenishi K, et al. Vitamin K content of foods and dietary vitamin K intake in Japanese young women. J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo). 2007. 53:464-470.
- KFDA. Korean Food Standard Codex. 2nd ed. Korea Food and Drug Administration, Osong, Korea. 2013. p 10-102.
- Kim H, Choi Y, Sung J, Kim Y, Jeong HS, Lee J. Comparison of extraction methods for the determination of phylloquinone content in legumes and nuts. Food Sci Biotechnol. 2015. 24:1603-1607.
- Kim HY. Activation of nutrition labeling in food and restaurant industry for sodium reduction. Food Sci Ind. 2011. 44:28-38.
- Lee JS, Shim JS, Kim KN, Lee HS, Chang MJ, Kim HY. Key Food selection using data from the 7th Korea National Health and Nutrition Examination Survey (2016-2018). J Nutr Health. 2021. 54:10-22.
- MFDS (Ministry of Food and Drug Safety). Korea Food Code. 2018 [cited 2021 Aug 25]. Available from: <https://www.foodsafetykorea.go.kr/portal/safefoodlife/food/foodRvltv/foodRvltv.do>
- Otles S, Cagindi O. Determination of vitamin K₁ content in olive oil, chard and human plasma by RP-HPLC method with UV-Vis detection. Food Chem. 2007. 100:1220-1222.
- Park SH, Song W, Chun J. Analyses of cholesterol, retinol, β -carotene and vitamin E contents in regional food South Korea. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2018. 47:429-439.
- Park SY, Jang HL, Lee JH, Hwang MJ, Lee J, Choi Y, et al. Changes in fat-soluble components (fatty acids, vitamin A, and vitamin E) of different parts of chicken by different cooking methods. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2017. 46:1258-1264.
- RDA. Food Composition Table. 9th ed. Rural Development Administration, Wanju, Korea. 2016. p 1-570.
- Sadowski JA, Hood SJ, Dallal GE, Garry PJ. Phylloquinone in plasma from elderly and young adults: factors influencing its concentration. Am J Clin Nutr. 1989. 50:100-108.
- Sakano T, Nagaoka T, Morimoto A, Hirauchi K. Measurement of K vitamins in human and animal feces by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. Chem Pharm Bull. 1986. 34:4322-4326.
- Shea MK, Booth SL, Massaro JM, Jacques PF, D'Agostino RB, Dawson-Hughes B, et al. Vitamin K and vitamin D status: associations with inflammatory markers in the framingham offspring study. Am J Epidemiol. 2008. 167:313-320.
- Shearer MJ, Bach A, Kohlmeier M. Chemistry, nutritional sources, tissue distribution and metabolism of vitamin K with special reference to bone health. J Nutr. 1996. 126:1181S-1186S.
- Shearer MJ. Vitamin K and vitamin K-dependent proteins. Br J Haematol. 1990. 75:156-162.
- USDA (United States Department of Agriculture). Food Data Central. 2019 [cited 2020 May 02]. Available from: <https://fdc.nal.usda.gov>
- Vermeer C. γ -Carboxyglutamate-containing proteins and the vitamin K-dependent carboxylase. Biochem J. 1990. 266:625-636.
- Yoshida M, Booth SL, Meigs JB, Saltzman E, Jacques PF. Phylloquinone intake, insulin sensitivity, and glycemic status in men and women. Am J Clin Nutr. 2008. 88:210-215.