

국내 다소비 식품의 비타민 K 함량 분석

이승준¹ · 최용민² · 구민주¹ · 백승주¹ · 성지혜³ · 정현상¹ · 이준수¹

¹충북대학교 식품생명공학과

²농촌진흥청 농식품자원부

³안동대학교 식품생명공학과

Analysis of Vitamin K Content in Commonly Consumed Foods in Korea

Seungjun Lee¹, Youngmin Choi², Minjoo Gu¹, Seungjoo Baik¹, Jeehye Sung³,
Heon Sang Jeong¹, and Junsoo Lee¹

¹Department of Food Science and Biotechnology, Chungbuk National University

²Department of Agrofood Resources, Rural Development Administration

³Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University

ABSTRACT Reliable analytical data of the vitamin K₁ (phylloquinone) and K₂ (menaquinone) contents of commonly consumed foods in Korea is lacking in Korean food composition databases. In this study, we determined the phylloquinone and menaquinone contents of various Korean food groups. The vitamin K content of the samples was determined by either solvent extraction or enzyme extraction, followed by reversed-phase liquid chromatography using post-column derivatization and fluorescence detection. A total number of 12 nuts, 13 eggs, 28 meats, 18 seasonings, and 65 vegetables were analyzed. Relatively higher amounts of vitamin K₁ were detected in plant-derived foods, such as seasoned pecan (13.55 µg/100 g), pepper (228.75 µg/100 g), and basil leaves (575.34 µg/100 g), among nuts, vegetables, and seasonings, respectively. Vitamin K₂ was abundant in animal-based foods such as duck egg yolk (59.58 µg/100 g) and roasted beef rectum (32.69 µg/100 g) in the groups of eggs and meats, respectively. The present study provides reliable analytical vitamin K values that can be used for the development of a Korean food composition database.

Key words: vitamin K, phylloquinone, menaquinone, HPLC, food composition database

서 론

비타민 K는 지용성 비타민의 한 종류로서 일반적으로 glutamic acid를 carboxylation 하여 α-carboxyglutamic acid로 전환하는 과정에서 필수적인 보조인자로 작용하여 응고단백질을 합성하는 데 관여한다(Koivu-Tikkanen 등, 2000). 또한 신경세포의 증식, 분화, 노화, 형질 전환 및 세포 간 상호작용과 관련된 sphingolipid의 합성을 조절한다(Ferland, 2012). 비타민 K는 자연에 비타민 K₁(phylloquinone)과 비타민 K₂(menaquinone) 2가지 형태로 존재하며, phylloquinone은 식물에 의해 합성되고 menaquinone은 미생물에 의해 생성된다(Booth, 2009). 비타민 K의 기본구조는 2-methyl-1,4-napthoquinone이며, phylloquinone은 napthoquinone 고리의 3번째 탄소 위치에 phytol side chain을 가지고 2-methyl-3-phytetyl-1,4-napthoquinone

으로 표시한다. Menaquinone은 2-methyl-3-(prenyl)n-1,4-napthoquinone의 구조로 side chains의 isoprene units 개수에 따라 2에서 16까지 번호가 정해진다(Reto 등, 2007). 비타민 K₁은 녹차, 순무, 브로콜리, 상추, 시금치와 같은 채소에 다량 함유되어 있고, 비타민 K₂는 육류, 발효식품에 미량으로 함유되어 있다(Shearer, 1990; Shearer 등, 1996).

비타민 K의 분석 방법으로는 비색법, 박층크로마토그래피, 가스크로마토그래피, 고성능액체크로마토그래피(high performance liquid chromatography, HPLC)가 이용되며 최근의 연구 동향을 살펴보면 주로 HPLC가 사용되고 있다(Suttie, 1992; Otles와 Cagindi, 2007). 이러한 검출 방법은 포스트 컬럼에 zinc powder를 충진하여 비타민 K가 컬럼을 통과할 때, 비타민 K의 나프토퀴논 그룹에 zinc ion을 결합해 형광에 대한 높은 민감성을 유도한 후 퀴논류를 하이

Received 10 August 2022; Revised 15 September 2022; Accepted 17 September 2022

Corresponding author: Junsoo Lee, Department of Food Science and Biotechnology, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea, E-mail: junsoo@chungbuk.ac.kr

© 2022 The Korean Society of Food Science and Nutrition.

This is an 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.

드로퀴논으로 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 추출용매에 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 정량한다(KFDA, 2013).

세계 각국은 만성질환 예방 및 관리를 위한 영양정책의 필요성이 증가하고, 이로 인해 영양소 섭취 수준의 평가가 중요해짐에 따라 영양소 섭취를 추정하기 위한 식품영양성분 데이터베이스(DB) 구축을 위해 노력하고 있다. 국내에서 활용할 수 있는 식품영양성분 DB로는 농촌진흥청의 국가표준식품성분표가 대표적으로, 1970년에 발간한 이후 1981년부터 5년 주기로 개정판을 발간하여 9차 개정판을 2016년에 발간하였다. 또한 2019년부터 매년 오픈 API 형태로 데이터를 갱신해 공개하고 있다. 농촌진흥청의 국가표준식품성분표는 여러 목적으로 구축되는 DB의 기초자료로 활용되어 왔으며(Kim 등, 2011), 국민건강영양조사에서도 이를 바탕으로 구축한 영양소 DB를 활용하여 영양소 섭취량을 산출하고 있다. 이러한 DB의 구축은 국가적인 자료로 많은 연구자에 의해 다양한 연구 목적에 사용되기 때문에 정확한 자료의 제공이 필요하다. 그러나 식품성분표(RDA, 2021)의 경우 비타민 K 성분의 데이터 결측률은 약 65%이며, 일부 영양성분 정보는 국외 데이터를 인용했기 때문에 국내에서 직접 분석한 DB 구축이 필요하다(Park 등, 2018). 또한 식품성분표(RDA, 2021)에는 동물성 식품에 대한 비타민 K₂ 함량이 명시되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 많이 소비되는 식품에 대하여 비타민 K₁과 K₂ 함량을 분석하였으며, 그 결과를 보고하여 비타민 K 함량의 기초데이터로 이용하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 시료는 2018년부터 2021년에 걸쳐 농촌진흥청으로부터 제공받았다. 시료는 가식부를 균질화하여 -18°C 이하의 냉동상태로 제공받았으며, 제공받은 즉시 -18°C에서 보관하면서 분석하였다. 실험실 내 분석관리 물질에 사용된 분유는 청주지역의 대형마트에서 구입하였고, 분말 형태로 사용하였다. Phylloquinone과 menaquinone은 Wako Co.(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. Butylated hydroxytoluene(BHT)과 lipase는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. Sodium acetate, acetic acid, zinc powder는 Merck KGaA (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. Methanol, *n*-hexane, dichloromethane, water는 HPLC 등급으

로 Burdick & Jackson Co.(Muskegon, MI, USA) 제품을 사용하였다.

표준용액 조제

비타민 K₁과 K₂의 표준품은 0.01 g BHT가 함유된 *n*-hexane을 이용하여 용해한 후, 1,000 µg/mL의 농도로 표준원액(stock solution)을 제조하였다. 표준원액은 *n*-hexane으로 희석하여 1.7 µg/mL의 농도로 제조하여 표준용액으로 사용하였다. 표준용액은 -20°C 이하에서 보관하면서 사용했으며, 분석 시 질소를 이용하여 *n*-hexane을 제거한 뒤 methanol에 재용해하여 분석에 사용하였다.

용매 추출법

지방 함량이 5% 미만인 시료 약 1 g을 50 mL 비커에 측정하고 dichloromethane과 methanol을 혼합한 용매(dichloromethane : methanol = 2:1, v/v)를 30 mL 첨가하였다. 2분간 homogenizer를 이용하여 추출한 후 그 액을 여과지를 통과시켜 50 mL 메스플라스크로 이동시켰다. 이때 무수황산나트륨을 여과지 안에 담아서 추출액이 탈수되도록 하였고, methanol을 이용하여 최종 50 mL로 정용하였다. 정용한 추출액 2 mL를 취해 질소를 이용하여 용매를 제거한 후 *n*-hexane 2 mL를 가하여 재용해하였다. Methanol과 water를 혼합한 용매(methanol : water = 9:1, v/v) 8 mL를 첨가하여 conical tube에 옮겨 담고 진탕한 후 2,000 rpm (816×g)으로 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, Clifton, NJ, USA)로 여과하고 HPLC를 이용하여 분석하였다.

효소 추출법

지방 함량이 5% 이상인 시료 1 g을 시험관에 취하여 water 15 mL를 첨가하고 교반기를 이용하여 혼합하였다. 인산완충용액 5 mL를 첨가하고 1 g의 lipase 분말을 넣고 교반기로 혼합하였다. 균질화될 수 있도록 30~60초간 진탕하고 37°C에서 2시간 분해했다. 분해 시 20분 간격으로 15초간 진탕하였다. 분해 후 알코올 혼합용액(ethanol : methanol = 95:5, v/v) 10 mL를 첨가한 후 1 g의 potassium carbonate를 첨가하여 혼합하였다. 시험관에 30 mL *n*-hexane을 첨가한 후 10분간 진탕하고 층이 분리되도록 암소에 방치하였다. *n*-hexane 상층액 1 mL를 취하여 질소 농축한 후 methanol 1 mL로 재용해하여 0.45 µm membrane filter로 여과하고 HPLC를 이용하여 분석하였다.

HPLC 조건

HPLC는 형광 검출기가 장착된 역상 액체크로마토그래피(reversed-phase HPLC system, Jasco Corp., Tokyo, Japan)를 이용했으며, 전치컬럼(precolumn)으로는 ZORBAX

Eclipse XDB-C18 column(5 μm, 4.6×150 mm, Agilent, Santa Clara, CA, USA), 후치컬럼(post-column)으로는 XC0502WT empty column(2×50 mm, YMC Co., Ltd., Kyoto, Japan)을 사용하였고 전치컬럼에 아연을 충진한 후 치컬럼을 연결하여 사용하였다. 이동상으로는 methanol : dichloromethane(9:1, v/v) 혼합용액을 1 L로 제조하여 zinc chloride 1.37 g, sodium acetate 0.41 g, acetic acid 300 μL를 첨가하고 혼합한 후 0.45 μm 필터로 여과하여 사용하였다. 주입량은 50 μL, 형광 검출기의 여기 광장 243 nm, 측정 광장 430 nm에서 유속은 1.0 mL/min으로 측정하였다.

분석 방법의 검증

분석법의 정확도를 검증하기 위해 미국 국립표준기술연구소(National Institute of Standards and Technology, NIST; Gaithersburg, MD, USA)에서 제공하는 표준인증물질(Standard Reference Material, SRM)을 3 반복으로 분석하고, NIST에서 제공된 참값(reference value)과 본 실험의 측정값(analysis value)을 비교한 후 회수율을 구하였다. 또한 표준물질을 이용해 검출한계와 정량한계를 측정하였으며, 실험실 내 분석판리 물질인 분유 시료를 최소 10회 이상 분석하여 상대표준편차가 10% 이내에 들어가는 10개 분석치를 얻고 이것을 기준으로 하여 관리 상·하한선의 기준을 설정하였다. 분석판리 차트의 기준값 설정 이후 검체를 분석할 때마다 분석판리 시료를 함께 분석하여 그 값을 기준으로 품질을 관리하였다(Chun 등, 2006).

결과 및 고찰

견과류의 비타민 K 함량

견과류는 효소추출법을 이용하여 총 12종을 분석했으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 분석한 견과류 중 캐슈너트, 조미된 캐슈너트, 피칸, 조미된 피칸에서 비타민 K₁이 분석되었고 함량은 2.42~13.55 μg/100 g으로 조미된 피칸이 13.55 μg/100 g으로 가장 높은 값을 나타냈다. 조미가 되지 않은 견과류보다 조미된 견과류에서 더 높은 비타민 K 함량을 보였는데, 이는 조미 시 비타민 K₁이 풍부한 말린 허브를 사용하기 때문으로 추측된다(Booth와 Suttie, 1998). Dismore 등(2003)에 따르면 아몬드, 땅콩에는 비타민 K가 검출되지 않았으며 캐슈너트, 피칸에서 각각 19.4 μg/100 g, 3.5 μg/100 g으로 본 실험의 분석치보다 높게 보고되어 있다. 이러한 차이를 보이는 이유는 같은 식품이라 할지라도 재배 환경, 생산 지역, 품종에 따라 차이를 보이는 것으로 생각된다(Claussen 등, 2015).

난류의 비타민 K 함량

난류는 효소추출법을 이용하여 총 13종을 분석했으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 분석한 난류 중 달걀, 메추리

Table 1. The contents of phylloquinone and menaquinone in nuts

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Nuts	Acorn starch jelly	ND ³⁾	ND
	Acorn starch jelly, powder	ND	ND
	Almond, raw	ND	ND
	Almond, seasoned	ND	ND
	Cashew nuts, raw	6.52±0.24 ²⁾	ND
	Cashew nuts, seasoned	11.48±0.07	ND
	Chestnut, raw	ND	ND
	Chestnut, seasoned	ND	ND
	Peanut, raw	ND	ND
	Peanut, seasoned	ND	ND
	Pecan, raw	2.42±0.05	ND
	Pecan, seasoned	13.55±0.08	ND

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

²⁾Data are the mean±standard deviation values.

³⁾ND: not detected.

알, 오리알에서 비타민 K₂가 분석되었고 함량은 20.77~59.58 μg/100 g이었다. 오리알 난황에서 59.58 μg/100 g으로 가장 높은 값을 나타냈다. 식품성분표(RDA, 2021)에 보고된 바와 같이 비타민 K₂가 분석된 시료는 모두 난황을 포함한 시료였으며, Kamao 등(2007)의 연구에 따르면 달걀 난황의 비타민 K 함량은 64±31 μg/100 g이며, 난백에서는 1±1로 존재하지 않거나 극히 소량으로 분석되어 본 연구의 결과와 유사하였다. 오리알, 메추리알, 달걀 난황의 비타민 K는 생것과 삶은 것이 크게 다르지 않았는데, 이는 비타민 K가 열에 안정하고 조리과정 후에도 그 함량이 유지된다는 보고(Ottaway, 2002; Amorim 등, 2012)와 일치한다.

Table 2. The contents of phylloquinone and menaquinone in eggs

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Eggs	Egg, duck, white, raw	ND ³⁾	ND
	Egg, duck, white, boiled	ND	ND
	Egg, duck, yolk, raw	ND	59.58±1.95 ²⁾
	Egg, duck, yolk, boiled	ND	59.35±3.08
	Egg, quail, white, raw	ND	ND
	Egg, quail, white, boiled	ND	ND
	Egg, quail, yolk, raw	ND	45.55±3.39
	Egg, quail, yolk, boiled	ND	42.75±0.62
	Egg, white, raw	ND	ND
	Egg, white, boiled	ND	ND
	Egg, yolk, raw	ND	33.54±0.07
	Egg, yolk, boiled	ND	35.53±0.06
	Egg, raw	ND	20.77±0.71

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

²⁾Data are the mean±standard deviation values.

³⁾ND: not detected.

Table 3. The contents of phylloquinone and menaquinone in meats

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Meats	Bacon, raw	ND ³⁾	4.03±0.04 ²⁾
	Bacon, roasted	ND	3.64±0.09
	Bacon, blanched	ND	1.18±0.01
	Beef edible offal, large intestine, roasted	ND	ND
	Beef edible offal, liver, boiled	ND	ND
	Beef edible offal, rectum, roasted	ND	32.69±1.02
	Beef edible offal, small intestine, roasted	ND	ND
	Ham, raw	ND	7.72±0.10
	Ham, roasted	ND	8.24±0.08
	Ham, lean, roasted	ND	10.27±0.37
	Ham, lean, blanched	ND	7.77±0.30
	Ham, sliced, raw	ND	7.90±0.02
	Ham, sliced, roasted	ND	11.60±0.08
	Ham, sliced, blanched	ND	7.67±0.44
	Meatball	ND	9.06±0.21
	Pork rind, raw	ND	8.29±0.10
	Pork rind, roasted	ND	9.52±0.01
	Pork rind, blanched	ND	4.37±0.3

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

²⁾Data are the mean±standard deviation values.

³⁾ND: not detected.

육류의 비타민 K 함량

육류는 효소추출법을 이용하여 총 18종을 분석했으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 분석한 육류 중 15종에서 비타민 K₂가 분석되었고 분석되지 않은 시료는 소 곱창, 소 대창, 소간이었다. 비타민 K가 분석된 시료 15종 중 비타민 K의 함량은 1.18~32.69 µg/100 g이었으며, 소 막창에서 32.69 µg/100 g으로 가장 높은 값을 나타냈다. USDA NRS National Nutrient Database의 보고자료(USDA, 2019)에 따르면 베이컨과 미트볼은 각각 3.5~4.9 µg/100 g, 0.9~28.1 µg/100 g으로 본 연구의 분석 결과와 유사한 결과를 보였다. 햄은 2.2 µg/100 g의 비타민 K 함량으로 본 연구의 분석치보다 낮게 보고되었으나, Elder 등(2006)의 연구에 따르면 햄의 비타민 K 함량은 1.9 µg/100 g에서 9.9 µg/100 g까지 다양한 함량을 보였다.

조미료류의 비타민 K 함량

조미료류는 용매추출법을 이용하여 총 18종을 분석했으며 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 분석한 조미료류 중 6종에서 비타민 K₁이 분석되었고 함량은 2.81~228.74 µg/100 g이었다. 후추에서 228.74 µg/100 g으로 가장 높은 값을 나타냈고 두 번째로 높은 값을 나타낸 마요네즈는 143.15 µg/100 g으로, 이는 USDA NRS National Nutrient Database의 보고자료(USDA, 2019)에 보고된 후추의 비타민 K 함량인 162 µg/100 g보다는 큰 값으로 나타났지만, 마요네즈의 비타민 K 함량인 163 µg/100 g과는 유사한 값을 나타내었다. 마요네즈의 비타민 K 함량이 높은 데 반해 저칼로리 마요네즈는 비교적 낮은 비타민 K 함량을 보였는데, 이는 칼로리를 줄이기 위해 콩기름, 카놀라유와 같은 비

타민 K가 풍부한 식물성 기름을 적게 넣었기 때문으로 생각된다(Booth와 Centurelli, 1999).

채소류의 비타민 K 함량

채소류는 용매추출법을 이용하여 총 65종을 분석했으며 그 결과는 Table 5에 나타내었다. 분석한 채소류 중 49종에서 비타민 K₁이 분석되었고 함량은 3.30~575.34 µg/100 g이었다. 바질 잎에서 575.34 µg/100 g으로 가장 높은 값을 나타내었고 아마란스 새싹 432.85 µg/100 g, 루꼴라 424.77 µg/100 g, 들깻잎 418.22 µg/100 g, 곰취 369.88 µg/100 g 등에서 높은 함량을 보였다. 이처럼 채소류의 비타민 K₁ 함량은 다른 식품군에 비해 높게 나타났는데, 이는 초록 잎을 갖는 채소류에서 높은 비타민 K₁을 나타낸다는 기준의 연구 결과와 일치하였다(Booth, 2012). 참나물의 경우 가열 처리 시 생것보다 더 높은 함량의 비타민 K₁이 검출되었다. 이는 비타민 K 함량과 조리 방법의 상관관계는 밝혀지지 않았지만, 열처리로 인해 식물 조직이 파괴되면서 더 많은 함량의 비타민 K₁이 추출될 수 있다고 보고한 Damon 등(2005)의 연구 결과와 유사했다. 비트, 당근, 우엉, 마늘, 생강, 양파, 무, 염교에서는 비타민 K₁이 검출되지 않았는데, 이는 비타민 K₁이 녹색 잎채소에서 높은 농도를 나타내기 때문에 뿌리 부분에 존재하는 채소는 비타민 K₁이 검출되지 않은 것으로 생각된다(Lee 등, 2015).

분석 방법의 검증

본 연구에서 사용된 분석 방법을 검증하기 위해 미국 국립 표준기술연구소에서 제공하는 표준인증물질을 이용하여 NIST에서 제공된 참값과 본 실험의 측정값을 비교한 후 회

Table 4. The contents of phylloquinone and menaquinone in seasoning

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Seasonings	Barbecue sauce	2.81±0.15 ²⁾	ND ³⁾
	Caramel sauce	ND	ND
	Cooking alcohol	ND	ND
	Curry, powder	ND	ND
	Garlic, powder	ND	ND
	Ginger, powder	ND	ND
	Hot sauce	ND	ND
	Jajang sauce, powder	ND	ND
	Mayonnaise	143.15±0.99	ND
	Mayonnaise, low calorie	23.13±1.26	ND
	Miwon	ND	ND
	Pepper	228.74±8.26	ND
	Salad dressing, Italian	7.05±0.22	ND
	Salad dressing, Thousand Island	10.82±0.46	ND
	Bulgogi sauce	ND	ND
	Vinegar, balsamic	ND	ND
	Vinegar, brown rice	ND	ND
	Vinegar, persimmon	ND	ND

¹⁾Concentration of phylloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.²⁾Data are the mean±standard deviation values.³⁾ND: not detected.**Table 5.** The contents of phylloquinone and menaquinone in vegetables

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Vegetables	Alpine leek, pickled	46.86±2.77 ²⁾	ND ³⁾
	Amarath sprout	432.85±39.55	ND
	Arugula, raw	424.77±12.86	ND
	Asparagus, raw	54.12±0.66	ND
	Asparagus, blanched	43.35±0.52	ND
	Basil, leaves, raw	575.34±5.38	ND
	Basil, leaves, blanched	515.12±6.17	ND
	Beet sprout	195.70±3.73	ND
	Beet, root, raw	ND	ND
	Beet, root, blanched	ND	ND
	Bracken, raw	257.24±0.23	ND
	Bracken, boiled	11.74±0.72	ND
	Broccoli, raw	63.36±0.19	ND
	Broccoli, blanched	54.53±1.19	ND
	Broccoli, steamed	56.60±1.01	ND
	Buckwheat, sprouts, raw	43.64±0.25	ND
	Burdock, raw	ND	ND
	Burdock, blanched	ND	ND
	Carrot, raw	ND	ND
	Carrot, blanched	ND	ND
	Carrot, steamed	ND	ND
	Cauliflower, raw	13.45±0.56	ND
	Cauliflower, blanched	17.89±1.48	ND
	Chamnamul, raw	261.90±2.92	ND
	Chamnamul, blanched	303.51±0.45	ND
	Chinese cabbage, dried, raw	233.84±2.34	ND
	Chinese cabbage, dried, boiled	229.10±1.09	ND
	Chinese cabbage, sprout	228.07±2.52	ND
	Common chicory, leaves, raw	203.10±1.08	ND
	Garlic, raw	ND	ND
	Garlic, blanched	ND	ND
	Ginger slices, raw	ND	ND

Table 5. Continued

Classification	Sample	Vitamin K ¹⁾	
		K ₁	K ₂
Vegetables	Green garlic, shoot, raw	71.84±2.26	ND
	Green garlic, shoot, blanched	66.40±0.40	ND
	Hot pepper, Cheongyang, green, raw	49.80±0.65	ND
	Hot pepper, Cheongyang, green, blanched	52.45±0.77	ND
	Hot pepper, gilsang, green, raw	39.53±0.25	ND
	Hot pepper, gilsang, green, blanched	32.09±0.57	ND
	Hot pepper, green, raw	17.72±0.25	ND
	Hot pepper, green, blanched	16.13±0.38	ND
	Hot pepper, green, steamed	14.25±0.49	ND
	Hot pepper, red, raw	14.32±0.03	ND
	Hot pepper, red, blanched	14.45±0.01	ND
	Kale, raw	417.49±3.33	ND
	<i>Ligularia fischeri</i> , leaves, raw	369.88±0.30	ND
	<i>Ligularia fischeri</i> , leaves, blanched	356.69±3.63	ND
	Onion, purple, raw	ND	ND
	Onion, purple, blanched	ND	ND
	Paprika, orange, raw	5.43±0.14	ND
	Paprika, orange, blanched	5.91±0.25	ND
	Paprika, orange, steamed	3.35±0.3	ND
	Paprika, red, raw	9.81±0.33	ND
	Paprika, red, blanched	8.90±0.05	ND
	Paprika, yellow, raw	3.56±0.18	ND
	Paprika, yellow, blanched	4.58±0.32	ND
	Paprika, yellow, steamed	4.13±0.01	ND
	Perilla leaves, raw	418.22±10.33	ND
	Perilla leaves, steamed	412.38±9.64	ND
	Radish, roots, raw	ND	ND
	Radish, roots, blanched	ND	ND
	Rakkkyo (scallion), tuber, raw	ND	ND
	Sweet pepper, green, raw	7.26±0.18	ND
	Sweet pepper, green, blanched	3.30±0.07	ND
	Sweet pepper, green, steamed	ND	ND
	Vitamin sprout	175.36±15.20	ND

¹⁾Concentration of phylloquinone and menaquinone was expressed as µg/100 g sample.²⁾Data are the mean±standard deviation values.³⁾ND: not detected.

수율을 측정하였다(Table 6). 그 값은 83.33~113.52%로 우수한 결과를 보였다. 특이성을 확인하기 위해 표준용액과 분유의 크로마토그램을 비교하여 비타민 K₁과 K₂ 피크가 분리되는지 확인하였다. 그 결과 다른 물질의 간섭 없이 분리됨을 확인하였다(Fig. 1). 표준물질의 경우 비타민 K₂ 피크가 5분 30초에 검출되었고 비타민 K₁의 경우 9분에 피크가 검출되었으며, 시료에서도 비타민 K₁과 K₂의 피크 검출 시간이 동일하게 나타났다. 검출한계와 정량한계는 검출기의 잡음 비율(signal-to-noise ratio, S/N ratio)로 측정하였다(Jeon과 Lee, 2009). 검출한계는 S/N ratio가 3일 때, 정량한계는 S/N ratio가 10일 때로 표준편차와 표준 검량선의 기울기를 이용하여 계산하였다. 비타민 K₁과 K₂의 검출 한계는 각각 0.0836, 0.0756 ng/injection volume(50 µL) 이었으며 정량한계는 각각 0.1884, 0.1704 ng/injection volume(50 µL)으로 측정되었다. 분석 결과를 관리하기 위해 분석관리 물질로 분유를 선정하였고 분석관리 차트를 작

성하였다(Fig. 2). 분석관리 차트의 기준값을 정하기 위해 시료를 10회 반복 분석하여 평균값을 얻었으며, 이를 기준값으로 하여 평균값의 상·하위 10%를 관리 상한선 및 하한선(upper and lower control line, UCL & LCL)으로 정하여 분석 품질관리를 진행하였다. 모든 분석 데이터가 LCL과 UCL의 범위 안에 있었으며, 분석이 관리하에 진행되었음을 확인할 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 국내에서 주로 소비되는 다양한 식품의 비타민 K 함량을 분석하여 기초데이터를 마련하고 실험에 사용한 분석법을 검증하여 결과의 신뢰도를 확보하고자 하였다. 각 식품군의 비타민 K는 식품공전법에 따라 용매추출법, 효소추출법을 이용하여 추출하였으며, 포스트 컬럼이 장착된 역상 HPLC를 통하여 분리, 정량하였다. 견과류에서는 조미

Table 6. Recovery of Standard Reference Material (SRM)

Analysis year	Run	Reference material ¹⁾	Reference value ($\mu\text{g/g}$)	Analytical value ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)
2018	1	SRM1849a	1.06±0.17 ²⁾	1.2±0.05	113.52 ³⁾
	2	SRM1849a	1.06±0.17	0.94±0.03	88.36
	3	SRM1849a	1.06±0.17	0.9±0.01	85.22
	4	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.00	100.00
2019	1	SRM1849a	1.06±0.17	1.17±0.01	110.06
	2	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.00	100.00
	3	SRM1849a	1.06±0.17	1.02±0.02	96.23
	4	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.00	100.00
2020	1	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.01	91.67
	2	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.00	100.00
	3	SRM3280	22.8±2.20	20.73±0.03	90.94
	4	SRM3280	22.8±2.20	20.77±0.14	91.08
2021	1	SRM3235	0.04±0.01	0.03±0.01	83.33
	2	SRM3280	22.8±2.20	22.15±0.10	97.13
	3	SRM3235	0.04±0.01	0.04±0.00	100.00
	4	SRM3280	22.8±2.20	22.59±0.26	99.09

¹⁾SRM1849a, infant/adult nutritional formula; SRM3235, soy milk; SRM3280, multi vitamin.

²⁾Data are the mean±standard deviation values (n=3).

³⁾Recovery (%)=100×(analysis value/reference value).

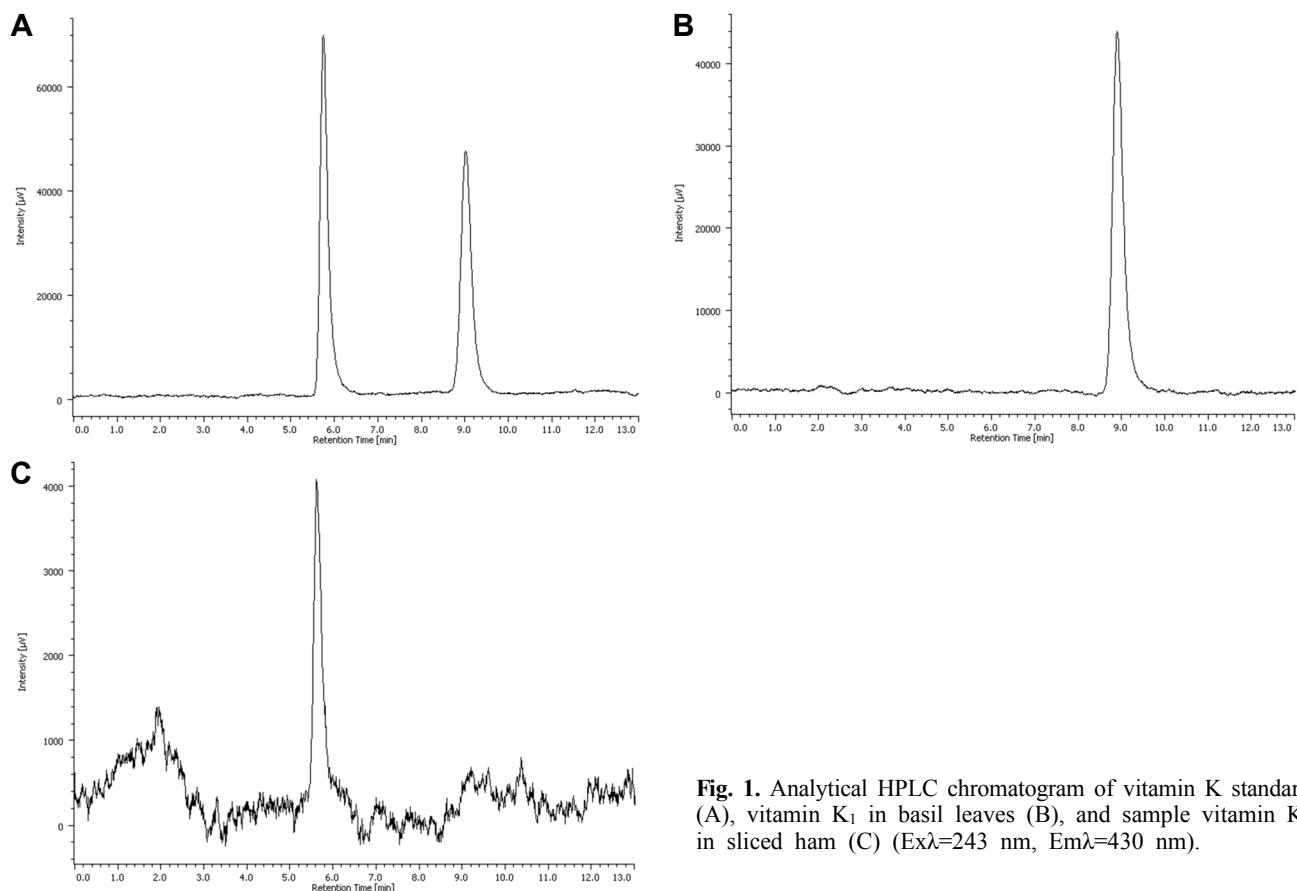


Fig. 1. Analytical HPLC chromatogram of vitamin K standard (A), vitamin K₁ in basil leaves (B), and sample vitamin K₂ in sliced ham (C) (Ex λ =243 nm, Em λ =430 nm).

된 피칸이 13.55 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 으로 가장 높았으며, 난류는 오리 알 난황이 59.58 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 으로 가장 높게 분석되었다. 육류는 소 막창이 32.69 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 조미료류는 후추가 228.74 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 채소류는 바질 잎이 575.34 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 으로 가장

높은 값을 나타내었다. 견과류, 조미료류, 채소류와 같은 식물성 식품에서는 비타민 K₁이 검출되었으며 난류, 육류와 같은 동물성 식품에서는 비타민 K₂가 확인되었다. 분석 방법의 검증을 위해 표준인증물질을 통해 측정값을 비교한 후

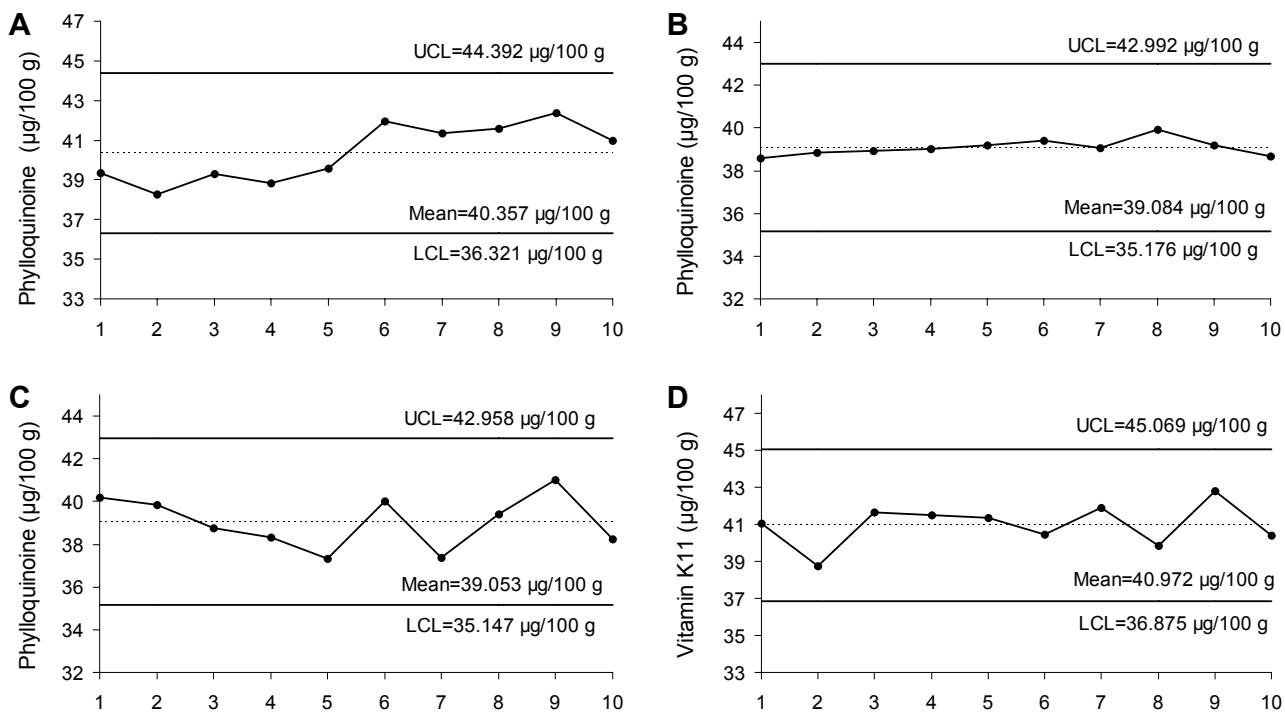


Fig. 2. Quality control chart of vitamin K₁ in infant formula in the year of 2018 (A), 2019 (B), 2020 (C), and 2021 (D). UCL, upper control line (+10% of mean); LCL, lower control line (-10% of mean). Charts repeat 10 runs.

회수율을 측정하였으며, 분석관리 차트를 작성하여 분석 결과값을 관리하였다. 본 연구에서 분석된 자료는 표준화된 식품성분표의 기초자료로 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 농촌진흥청의 연구비 지원(과제번호 PJ01339 807)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Amorim K, Lage-Yusti MA, López-Hernández J. Changes in bioactive compounds content and antioxidant activity of seaweed after cooking processing. CyTA-J Food. 2012. 10:321-324.
- Booth SL, Centurelli MA. Vitamin K: a practical guide to the dietary management of patients on warfarin. Nutr Rev. 1999. 57:288-296.
- Booth SL, Suttie JW. Dietary intake and adequacy of vitamin K. J Nutr. 1998. 128:785-788.
- Booth SL. Roles for vitamin K beyond coagulation. Annu Rev Nutr. 2009. 29:89-110.
- Booth SL. Vitamin K: food composition and dietary intakes. Food Nutr Res. 2012. 56:5505. <https://doi.org/10.3402/fnr.v56i0.5505>
- Chun J, Martin JA, Chen L, et al. A differential assay of folic acid and total folate in foods containing enriched cereal-grain products to calculate µg dietary folate equivalents (µg DFE). J Food Compos Anal. 2006. 19:182-187.
- Claussen FA, Taylor ML, Breeze ML, et al. Measurement of vitamin K₁ in commercial canola cultivars from growing locations in North and South America using high-performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry. J Agric Food Chem. 2015. 63:1076-1081.
- Damon M, Zhang NZ, Haytowitz DB, et al. Phylloquinone (vitamin K₁) content of vegetables. J Food Compos Anal. 2005. 18:751-758.
- Dismore ML, Haytowitz DB, Gebhardt SE, et al. Vitamin K content of nuts and fruits in the US diet. J Am Diet Assoc. 2003. 103:1650-1652.
- Elder SJ, Haytowitz DB, Howe J, et al. Vitamin K contents of meat, dairy, and fast food in the U.S. diet. J Agric Food Chem. 2006. 54:463-467.
- Ferland G. Vitamin K, an emerging nutrient in brain function. BioFactors. 2012. 38:151-157.
- Jeon G, Lee J. Comparison of extraction procedures for the determination of capsaicinoids in peppers. Food Sci Biotechnol. 2009. 18:1515-1518.
- Kamao M, Suhara Y, Tsugawa N, et al. Vitamin K content of foods and dietary vitamin K intake in Japanese young women. J Nutr Sci Vitaminol. 2007. 53:464-470.
- KFDA. Korean food standard codex. 2nd ed. Korea Food and Drug Administration, Osong, Korea. 2013. p 10-102.
- Kim SY, Kang MS, Kim SN, et al. Food composition tables and national information network for food nutrition in Korea. Food Sci Ind. 2011. 44(3):2-20.
- Koivu-Tikkanen TJ, Ollilainen V, Piironen VI. Determination of phylloquinone and menaquinones in animal products with fluorescence detection after postcolumn reduction with metallic zinc. J Agric Food Chem. 2000. 48:6325-6331.
- Lee S, Sung J, Choi Y, et al. Analysis of vitamin K₁ in commonly consumed foods in Korea. J Korean Soc Food Sci Nutr. 2015. 44:1194-1199.

- 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.
- Ottaway PB. The stability of vitamins during food processing. In: Henry CJK, Chapman C, editors. *The Nutrition Handbook for Food Processors*. Woodhead Publishing, Sawston, UK. 2002. p 247-264.
- Park SH, Kim SN, Lee SH, et al. Development of 9th revision Korean Food Composition Table and its major changes. *Korean J Community Nutr.* 2018; 23:352-365.
- RDA. Standard food composition table DB 9.3. 2021 [cited 2022 Jul 30]. Available from: <http://koreanfood.rda.go.kr/kfi/fct/fctIntro/list?menuId=PS03562#>
- Reto M, Figueira ME, Filipe HM, et al. Analysis of vitamin K in green tea leafs and infusions by SPME-GC-FID. *Food Chem.* 2007; 100:405-411.
- Sakano T, Nagaoka T, Morimoto A, et al. Measurement of K vitamins in human and animal feces by high-performance liquid chromatography with fluorometric detection. *Chem Pharm Bull.* 1986; 34:4322-4326.
- 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.
- Suttie JW. Vitamin K and human nutrition. *J Am Diet Assoc.* 1992; 92:585-590.
- United States Department of Agriculture (USDA). FoodData Central. 2019 [cited 2022 Jul 31]. Available from: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/?component=1183>