

농식품자원의 비타민 D 함량 조사

지수현 · 장미영 · 최정연 · 최용민* · †김영국

다산생명과학원(주), *농촌진흥청 국립농업과학원 농식품자원부 기능성식품과

A Study on Contents of Vitamin D in Agricultural Products and Foods

Soo-Hyun Ji, Mi-Young Jang, Jung-Yeon Choi, Young-Min Choi* and †Young-Gook Kim

Dasan Institute of Life & Science Co., Ltd., Gwangju 506-812, Korea

**Functional Food & Nutrition Division, Department of Agrofood Resources, National Academy of Agricultural Sciences (NAAS), Rural Development Administration (RDA), Jeonju 560-500, Korea*

Abstract

Vitamin D contents in agricultural products and foods were quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) with a UV/Vis detector, using external standard methods. The results were confirmed with liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). After homogenization, samples were hydrolyzed by direct alkali saponification. Thereafter, fat-soluble components were extracted with n-hexane containing 0.01% butylated hydroxytoluene (BHT). Vitamin D contents in cereals were found to be in the range of 1.882~4.856 µg/100 g. Juda's ear and oak mushroom contained high amounts of vitamin D, at 363.85 and 199.42 µg/100 g of edible portion, respectively.

Key words: vitamin D, agricultural products and foods, food composition table

서 론

비타민 D는 골격 성장 및 유지, 칼슘의 항상성 유지에 필수적인 영양소이며, 골다공증의 예방과 치료뿐만 아니라, 골격계 이외의 조직에서도 중요한 역할을 한다(Chung YS 2009). 또한 세포의 증식 및 분화의 조절, 면역에 관여하며, 비타민 D의 영양상태 불량 시 심혈관계 질환, 당뇨병, 일부 암 등 만성질환의 발병 위험이 증가하는 것으로 보고되어 비타민 D에 대한 관심이 증대되고 있다(Kim & Kang 2012). 근래에 보고된 비타민 D의 기능에는 암세포의 증식을 저하시키고, 암을 예방하며, 면역기능에 관여하는 단백질 합성을 촉진시켜서 염증관련 질병을 예방할 수 있는 기능과 심혈관계 질병을 예방할 수 있도록 단백질들의 합성을 촉진시켜서 심혈관계 질환 및 고혈압 예방을 할 수 있는 기능 그리고 항당뇨병성 기능 등 여러 연구결과들이 보고되고 있다(Shin & Kwun 2012).

그러나 비타민 D의 중요성에도 불구하고, Choi 등(2011a)의 연구에 의하면 청소년, 성인, 노인의 비타민 D 결핍 비율과 불충분 비율이 모두 높은 것으로 보고하였으며, 최근 수행된 많은 연구에서 비타민 D 부족의 우려가 제기되고 있다(Choi 등 2011b; Lee 등 2011; Kim 등 2012; Lim 등 2012; Rhee 등 2012; Nam 등 2014).

비타민 D는 식물성 식품에 존재하는 비타민 D₂(ergocalciferol)와 동물성 식품에 존재하는 비타민 D₃(cholecalciferol)의 2가지 형태가 있다. 자연식품의 경우, 극히 일부 식품에 비타민 D가 함유되어 있는데, 비타민 D의 급원식품으로는 연어, 참치, 고등어와 같은 기름기 많은 생선, 쇠고기, 달걀, 버섯(Lee 등 1997), 우유 및 유제품, 동물의 간 등이 알려져 있다. 시판되는 우유, 마가린 및 시리얼 중에는 비타민 D가 강화되어 나온 제품들도 있다(Kim & Kang 2012).

최근 국민들이 비만, 당뇨병, 고혈압, 골다공증 등과 같은

† Corresponding author: Young-Gook Kim, Dasan Institute of Life & Science Co., Ltd., Gwangju 506-812, Korea. Tel: +82-62-942-6600, Fax: +82-62-942-6691, E-mail: kyg5336@naver.com

병들이 영양 및 식습관과 매우 높은 관련성이 있음을 인식하면서 질병 예방 및 관리를 위한 식품 및 음식에 대한 관심이 점차 높아지고 있다(Jung 등 2003). 이에 따라 국내 식품 영양 성분 데이터의 활용도가 증가하고 있으나, 영양소의 종류별, 분석된 식품 종류별 정보 및 식품 성분 분석과정과 결과에 대한 상세 정보가 많이 부족한 실정이다.

식품성분표란 농·수·축산물 등 상용 식품에 대한 에너지 및 각종 영양소 함량 정보들을 모아 데이터베이스화 한 것으로 식품영양표, 식품분석표로 지칭되기도 한다. 미국 농무성(USDA)에서는 미국 내에서 소비되고 있는 식품의 영양성분 함량에 관한 데이터베이스를 제시하고 있고, 일본에서는 시중 유통 자료인 관련 학계 혹은 과학기술청 보고서 자료 등을 이용하여 실수요자 중심의 자료를 발간하고 있다. 우리나라의 경우, 농촌진흥청에서 1970년 초판이 발간된 후, 5년 주기로 개정판이 발간되고 있으며, 곡류, 두류, 과일 및 채소류를 중심으로 국내 생산량이 많은 다소비 농수산물 자원에 대한 기능성 성분 함량 정보를 직접 분석하거나, 국내외의 신뢰할 수 있는 데이터를 수집, 인용하여 지속적인 개정작업을 하고 있다(Choe 등 2001; Kim 등 2011; Lim 등 2013).

그러나 아직도 식품 중에 들어있는 비타민 D에 관한 자료는 매우 제한되어 있다. 국민의 건강한 식생활을 위하여 식품 중에 들어있는 비타민 D의 함량을 제공할 수 있다면 국민 영양조사 시 비타민 D의 섭취량을 보다 정확하게 알 수 있으며, 또한 단체 급식 시 식단 작성에 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

현재 식품성분표가 수록하고 있는 식품의 영양성분에 관한 데이터는 여러 산학연에서 산발적으로 연구가 이루어진 것이며, 이에 대한 검증이 이루어지지 않은 데이터가 대부분이다. 이를 기초 자료로 활용하는 차기 연구 결과들은 신뢰도가 저하되는 결과를 초래할 수 있어, 신뢰도 높은 국가 표준 식품성분표 개발이 선행되어야 할 것이다. 또한 한국의 지역별 다양한 기후 특성은 동일한 작물일지라도 각 지역과 계절에 따라 함유성분이 다른 식품으로 생산될 수 있기 때문에, 식품 성분의 다양성을 반영할 수 있는 시료의 샘플링 전략이 필요하다. 즉, 동일한 식품명을 가지고 있다고 하더라도 생산지역, 제조방법 등에 따라 성분 함량 차이를 나타낼 수 있으므로, 우리나라 국민이 실제 섭취하는 대표 식품에 대한 성분 함량 분석 자료를 구축할 필요가 있다고 하겠다.

본 연구에서는 국내에서 상용되는 식품 중 우리나라에서 생산량이 가장 많고 소비가 가장 많이 되는 농수산물 자원과 단순가공 단계별로 선정된 조리가공 식품에 함유되어 있는 비타민 D 함량 분석을 실시함으로써 국민영양평가의 기초 자료로 활용되고 있는 식품성분표 구축에 도움이 되고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 시료들로부터 비타민 D₂(ergocalciferol)와 비타민 D₃(cholecalciferol) 추출을 위하여 사용된 ethanol, n-hexane 및 기기분석에 사용된 methanol, acetonitrile은 특급시약(HPLC-grade)을 사용하였다. 검량선을 얻기 위한 비타민 D₂(99.0%, Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Germany)와 비타민 D₃(99.7%, Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Germany)는 각각 표준품을 구입하여 사용하였다.

2. 시료 채취 및 전 처리

본 연구에서 사용된 시료는 국민건강영양조사를 통해 생산되는 국민건강통계(2010~2012)를 참고로 하여 국내 다소비, 다빈도 이용식품과 통계청의 농림어업 총 조사 등을 활용하여 선정한 다소비 작목 중 주요 작목의 품종별로 샘플링되었고, 샘플링된 작목은 다시 단순 가공 단계별로 나누어 선정하였다. 이렇게 선정된 시료들은 2013년 농촌진흥청이 국가 표준 식품성분표 제 9개정판을 발간하기 위한 연구사업의 일환으로 선정한 것이다. 곡류 및 곡류 가공품 44종(일반 곡류 4종, 밀 가공품 7종, 과자류 17종, 면류 10종, 시리얼류 7종), 채소류 68종(달래, 돌나물, 고비, 참두릅, 참죽나물, 마늘쫑, 세발나물, 깻잎, 근대, 당근, 피망, 파프리카, 고구마 줄기, 고구마잎, 브로콜리, 삼채, 양파, 흙토마토, 적겨자잎, 콜라비, 브루셀스트라우트, 고추잎, 깻기름나물, 호박, 보리순의 생것, 데친 것, 찢은 것 등의 가공단계별 선정), 과일류 24종(포도, 키위, 살구, 블루베리, 수박, 사과, 파파야, 패션프르트, 후르츠 각테일), 서류 24종(돼지감자, 감자, 고구마, 토란의 생것, 찢은 것, 삶은 것, 구운 것 등의 가공단계별 선정), 견과류 및 종실류 11종(아몬드, 밤, 흰깨, 검정깨, 들깨의 마른 것, 볶은 것 등의 가공단계별 선정), 버섯류 6종(표고, 느타리, 느티만가닥 버섯)을 농산물 대형마트, 일반 대형마트, 농산물 시장의 순서로 확보하였다. 확보된 시료는 국립농업과학원 기능성식품과에서 전 처리 및 단순 가공 처리하여 균질화 과정을 거쳐 동결 후 배송되면, 배송된 시료는 -20°C 냉동고에서 저장하여 분석에 사용하였다.

3. 알칼리 비누화법을 이용한 추출

비타민 D₂와 비타민 D₃의 함량분석을 위하여 알칼리 비누화법을 수행한 후 동시 추출하였다(Ministry of Food and Drug Safety 2014). 먼저 균질화된 시료 1~3 g을 갈색 비누화플라스크에 정밀히 취한 후, 피로갈롤·에탄올(1→10) 용액 40 mL를 첨가하여 약하게 sonication을 수행하였다. 알칼리 비누화를 위하여 플라스크에 수산화칼륨(9→10) 10 mL를 첨가하고,

sonication으로 1분간 혼합한 후, 공기를 질소로 치환하였다. 환류냉각관을 부착하여 75°C 비등수욕 중에서 60분간 가열하여 비누화하고, 비누화 완료 후 즉시 찬물로 냉각하여 갈색 분액깔대기로 옮겼다. 다음 0.01% butylated hydroxytoluene (BHT)을 첨가한 추출용매 n-hexane 50 mL를 가하여 강하게 진탕 혼합한 후 방치하여 층분리 하였다. 여기에서 얻은 상등액은 다른 분액깔대기에 모으고, 남은 하층에 추출용매 50 mL를 넣어 2회 더 반복 추출하였다. 300 mL 분액깔대기에 추출한 상등액을 합하고, 1 N 수산화칼륨용액 100 mL를 가하여 15초간 강하게 진탕한 후 방치하여 분리하고, 혼탁한 물층은 버렸다. 핵산층에 0.5 N 수산화칼륨용액 40 mL를 가하여 진탕한 후 물층을 다시 버리고, 핵산층을 물로 세척하여 세척액이 페놀프탈레인시액으로 알칼리반응을 나타내지 않을 때까지 수회 세척한다. 수세한 핵산층을 무수황산나트륨으로 탈수하여 갈색 농축플라스크로 옮기고 무수황산나트륨을 핵산 10 mL로 2회 세척한 후, 탈수한 핵산용매와 합하고, 이를 40°C 이하에서 감압 농축한다. 잔류물에 메탄올 2 mL를 가하여 녹여 이를 0.45 µm syringe filter(Nylon, GE water & process Technologies)로 여과한 후, LC-MS/MS와 6-way switching system HPLC/UVD 분석을 통하여 비타민 D₂와 비타민 D₃ 함량을 각각 정량하였다.

4. 비타민 D의 검출 유무 확인

비타민 D₂와 비타민 D₃의 검출 유무를 판단하기 위하여 고속 액체 크로마토그래프/질량분석기(Liquid chromatography/tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)를 이용하였다. 고속 액체 크로마토그래프는 Agilent Technologies의 1290 Infinity series를 사용하였고, 질량분석기로는 동사의 6430 Triple Quad MS를 사용하였다. 컬럼은 Phenomenex의 Kinetex C₁₈(4.6 mm×250 mm,

Table 1. LC/MS/MS conditions for the determination of vitamin D

		Condition
LC conditions	Column	Kinetex C ₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 µm), Phenomenex
	Mobile phase	5 mM Amonium Acetate : MeOH = 5 : 95
	Flow rate	0.7 mL/min
	Injection volume	20 µL
	Column temperature	40°C
MS/MS conditions	Ionization mode	ESI (positive)
	Capillary voltage	4,000 V
	Gas temperature	350°C
	Gas flow	11 L/min
	Gas type	N ₂

Table 2. Optimized MS parameters for vitamin D

Compound	Precursor ion(m/z)	Product ion(m/z)	Fragmentor (V)	Collision energy(eV)
Vitamin D ₂	397	107	70	15
		105		40
		69		25
Vitamin D ₃	385	107	70	15
		105		50
		79		50

5 µm)을 분석에 사용하였고, 이동상은 5 mM amonium acetate와 methanol을 5:95의 비율로 혼합한 용액을 유속 0.7 mL/min으로 흘려주었다. MS/MS는 양이온 모드에서 검출하였는데, 최적의 검출을 위하여 4,000 V의 capillary voltage, 350°C의 gas temperature, 11 L/min의 gas flow 등(Table 1)과 비타민 D₂와 비타민 D₃의 precursor ion, product ion, fragmentor, collision energy 등에 대한 최적의 조건을 Table 2와 같이 설정하여 다중반응탐색법(multiple reaction monitoring; MRM) 모드를 적용하여 정성을 실시하였다.

5. 비타민 D 함량 분석

정량은 자외부 검출기가 장착되어 있는 high performance liquid chromatograph(HPLC, 1100 series, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 분석을 수행하였다. 분석에 사용된 6-way switching valve는 Agilent Technologies의 1200 series이고, 컬럼은 전 처리, 농축, 분석 컬럼으로 C₈(4.6×150

Table 3. Analysis instrument condition of vitamin D by switching system HPLC

Description	Condition
Column	Pretreatment column : Luna C ₈ (4.6×150 mm, 5 µm), Phenomenex
	Concentration column : Kinetex C ₁₈ (2.1×100 mm, 2.6 µm), Phenomenex
	Analytical column : Synergi Hydro-RP C ₁₈ (4.6×250 mm, 4 µm), Phenomenex
Detection	UV 264 nm
Mobile phase	Pretreatment column : MeOH/Acetonitrile=1/9 (v/v)
	Analytical column : MeOH/H ₂ O=98/2 (v/v)
Flow rate	Pretreatment column : 0.5 mL/min
	Analytical column : 0.4 mL/min
Injection volume	200 µL
Oven temperature	40°C
Detection	UV 264 nm

mm, 5 μm), C₁₈(2.1×100 mm, 2.6 μm), C₁₈(4.6×250 mm, 4 μm)을 사용하여 분석하였다(Table 3). 표준물질을 전 처리 컬럼에 주입하여 비타민 D₂와 D₃가 검출되는 시간을 측정하고, 검출기에 도달하는 전/후 1분 동안을 분취 시간으로 설정하였다. 시험용액 200 μL를 HPLC에 주입하여, 전 처리 컬럼에서 1차 분리하고, 8.5~10.5분 동안의 이동상을 농축 컬럼에 농축하였으며, 농축된 용액이 분석용 컬럼에 주입되어, UV/Vis detector 264 nm에서 검출된 비타민 D₂와 D₃의 피크의 면적으로 비타민 D 함량을 구하였다. 표준품은 비타민 D₂와 비타민 D₃를 10 mg씩 메탄올에 녹이고, 이를 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL의 농도가 되도록 희석하여 검량선을 작성하였다.

6. 분석법 검증

본 실험의 유효성 검증은 CODEX guideline에 따라 직선성(linearity), 정확성(accuracy), 정밀성(precision), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantitation, LOQ) 및 회수율(recovery)을 측정하였다(Codex Alimentarius Commission 1993). 직선성은 비타민 D₂와 D₃ 표준용액을 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL의 농도가 되도록 메탄올로 희석한 후, 6-way switching system HPLC/UV/D에 주입하여 얻어진 피크면적으로부터 검량선을 작성하고, 직선성(R²>0.98)을 구하였다. 정확성과 정밀성은 시판되고 있는 SRM 1849a(infant/adult nutritional formula)를 3회 반복 분석한 분석치와 NIST에서 제시한 인증값(vitamin D₃ reference value=11.1±1.7 μg/100 g)을 비교하여 회수율과 상대표준편차로 나타내었고, 검출한계는 각 분석물질 주변 피크의 신호/잡음(signal/noise, S/N)의 비율이 3.3에 해당하는 각각의 농도를 검출한계로 하였으며, S/N의 비율이 10에 해당하는 각각의 농도를 정량한계로 계산하였다.

결과 및 고찰

1. 분석법 검증

비타민 D₂와 D₃ 표준용액 10, 20, 50, 100, 200, 500 ng/mL 농도 범위에서 검량선을 작성한 결과, 상관계수(R²)는 1.0000으로 우수한 직선성을 나타내었다. 비타민 D₂와 D₃의 LOD 및 LOQ는 비타민 D₂의 경우 각각 0.467 μg/100 g 및 1.415 μg/100 g이었고, 비타민 D₃는 각각 0.468 μg/100 g 및 1.417 μg/100 g이었다. 표준참고물질 SRM 1849a(vitamin D₃ reference value=11.1±1.7 μg/100 g)를 반복 분석한 결과, 회수율은 92.79%

이었으며, 반복측정에 따른 C.V.(coefficient variation)는 10% 미만이었다(Table 4).

2. LC-MS/MS를 이용한 정성확인

지금까지 비타민 D 분석은 시료를 검화하고, n-hexane으로 추출하여 6-way switching system HPLC를 이용하여 분석하여 왔다. 6-way switching system HPLC를 이용하여 주입량이 늘어나고, 이에 따라 HPLC의 검출 감도가 높아져 식품 속에 미량으로 함유되어 있는 비타민 D의 정량이 용이해졌다. 그러나 식품에 따라 matrix가 다양하여 HPLC 정량 시 비타민 D₂ 및 D₃와 동일한 검출시간을 갖는 피크 또한 검출되는 감도가 높아져, 비타민 D가 아닐 것으로 사료되는 시료에서도 동 시간에 피크가 검출됨에 따라 이를 확인할 새로운 방법이 요구되었다. 이에 비타민 D를 정성함에 있어 선택성과 감도가 우수한 LC-MS/MS 방법을 이용하여 분석을 실시하였다. 채소류(참두릅, 참죽나물 등)의 비타민 D 분석 시 HPLC chromatogram 상에는 비타민 D₂와 동일한 검출시간을 갖는 피크가 관찰되었다(Fig. 1). 그러나 LC-MS/MS 확인 결과, 비타민

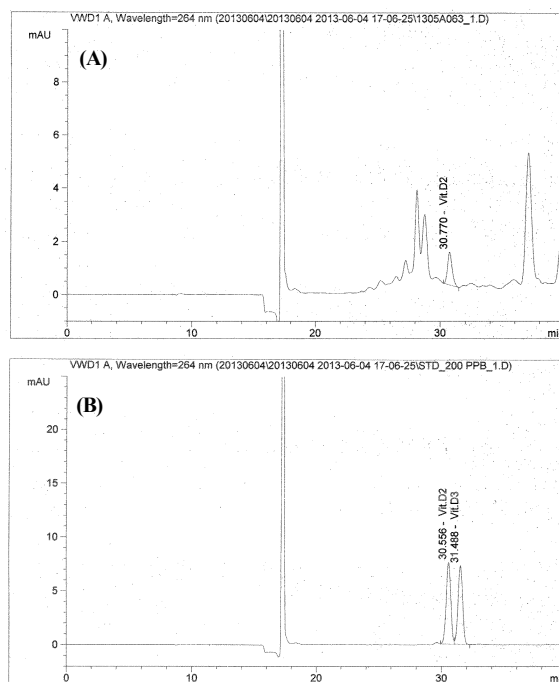


Fig. 1. Chromatogram of vitamin D standard (A) and vegetables (B) by 6-way switching HPLC.

Table 4. Recovery and coefficient variation of vitamin D₃

Sample	Vitamin D ₃ content(μg/100 g)		Recovery(%)	Coefficient variation(%)
	Reference value	Analysis value		
SRM 1849a	11.1±1.7	10.3±0.8	92.79	7.36

D₂ 표준품과 Product ion 비율 불일치로 비타민 D₂가 아닌 것으로 판단되었다(Fig. 2). 감자류(수미, 대지, 보라, 로즈)에서는 HPLC chromatogram 상에서 비타민 D₃와 동일한 검출시간을 갖는 피크가 관찰되었으나(Fig. 3), 이 또한 LC-MS/MS 확인 결과, 비타민 D₃ 표준품과 Product ion 비율 불일치로 비타민 D₃가 아닌 것으로 판단되었다(Fig. 4). 이처럼 다양한 식품군의 matrix에 따라 비타민 D와 동일한 검출시간을 갖는 위 피크가 관찰될 때 LC-MS/MS 방법이 검출과 불검출을 판별해 내는 유효한 분석법으로 사료된다.

3. 곡류 및 곡류 가공품의 비타민 D 함량

일반 곡류 4종, 밀 가공품 7종, 과자류 17종, 면류 10종, 시리얼류 7종을 대상으로 2회 반복 분석한 비타민 D₂ 및 D₃ 함량의 평균값은 Table 5와 같다. 곡류 중 찰기장쌀(생것)과 메조(생것), 메조(찐것)는 비타민 D₂와 D₃ 모두 불검출로 나타났고, 밀 가공품 중 도정한 밀, 밀가루(강력, 중력, 박력), 부침가루, 튀김가루, 빵가루 모두 비타민 D₂와 D₃가 불검출로 나타났다. 시중 판매되는 다소비 과자류 17종도 비타민 D₂와 D₃가 모두 불검출이었고, 소면, 국수, 칼국수, 당면의 면류도 모두 불검출로 나타났다. 반면에 시리얼류에서는 7종 모두에서

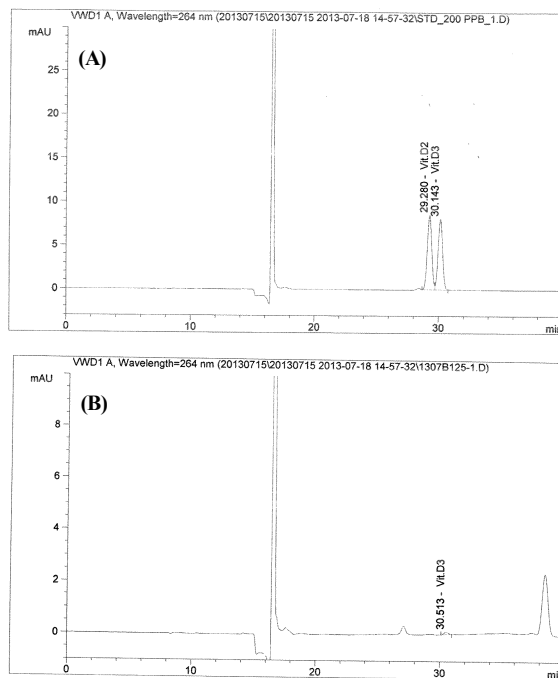


Fig. 3. Chromatogram of vitamin D standard (A) and potatoes (B) by 6-way switching HPLC.

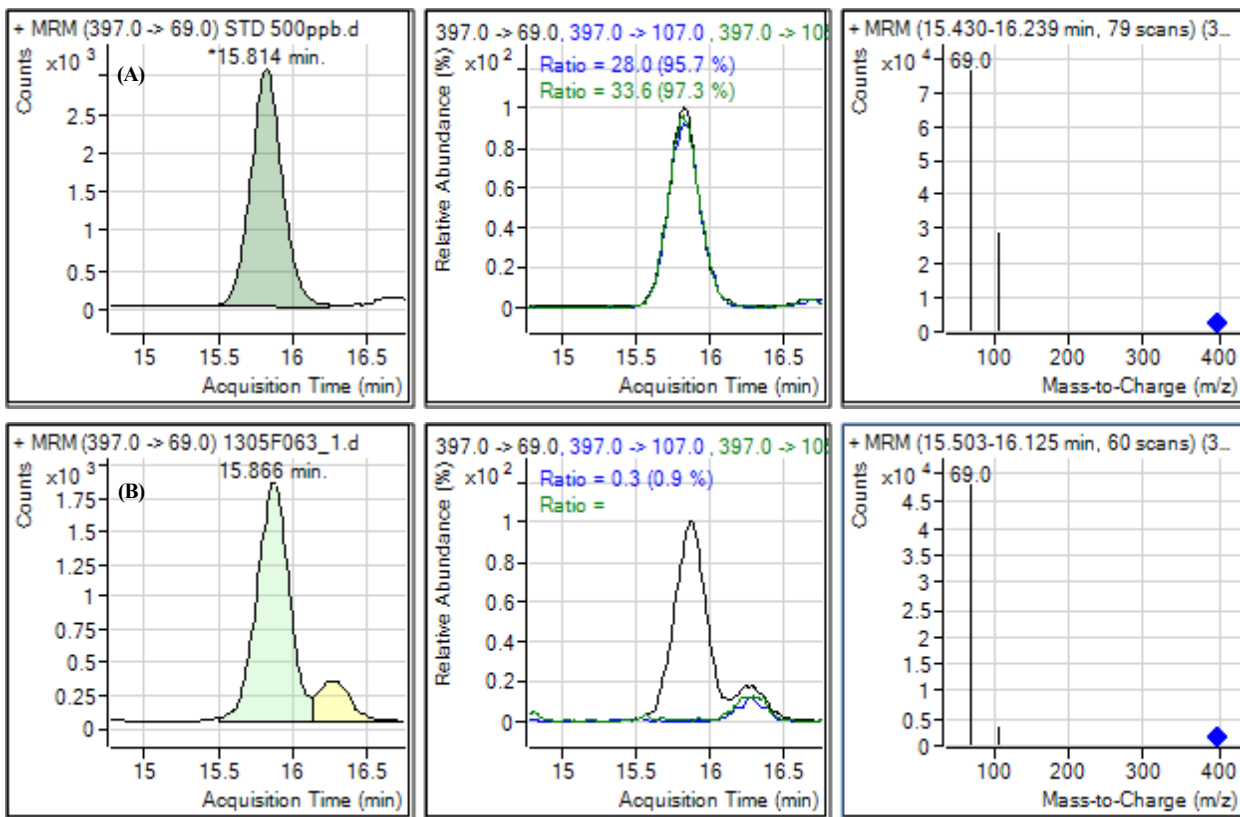


Fig. 2. Chromatogram of vitamin D₂ standard (A) and vegetables (B) by LC-MS/MS.

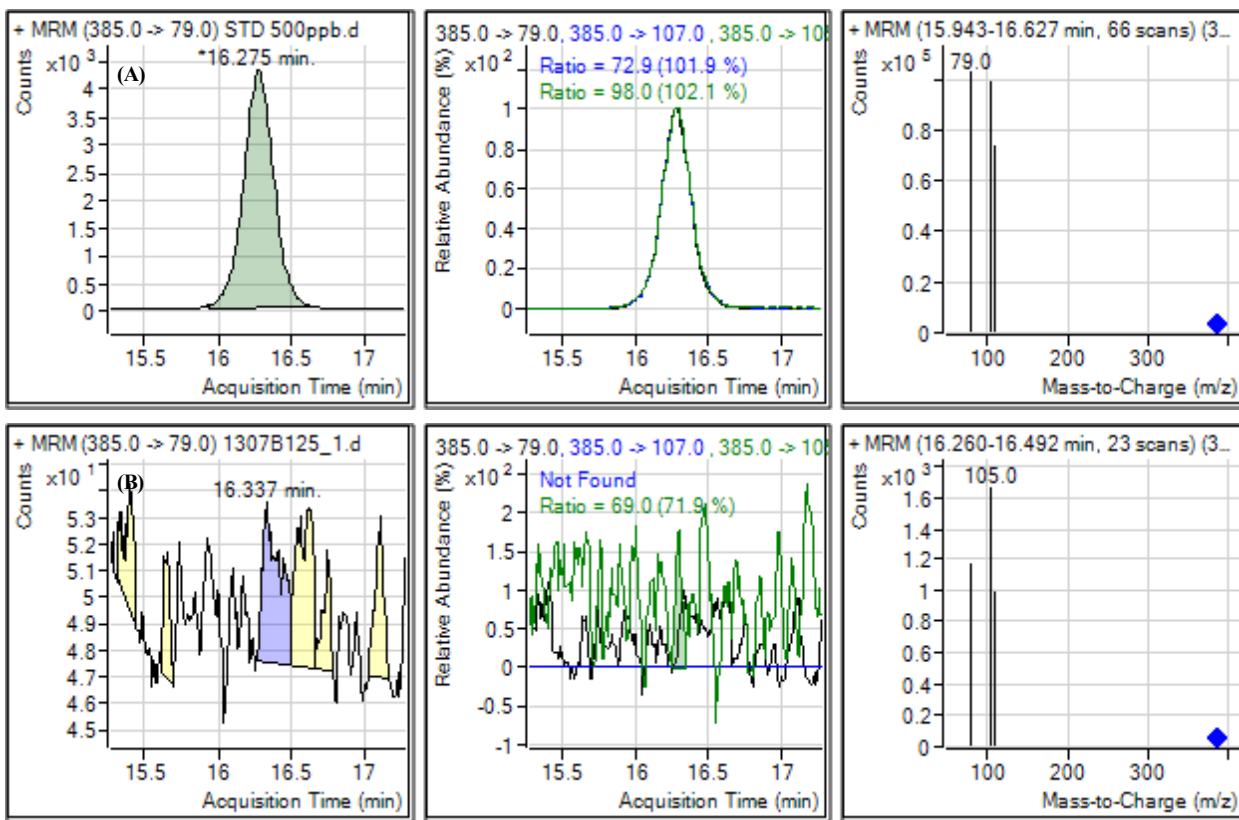


Fig. 4. Chromatogram of vitamin D₃ standard (A) and potatoes (B) by LC-MS/MS.

Table 5. Vitamin D contents (µg/100 g) in cereals and product of cereals

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃	
Cereals	Waxy proso millet	Raw	ND	ND
	Regular millet, polished grain	Raw	ND	ND
	Wheat, polished grain		ND	ND
		Strong wheat flour	ND	ND
Wheat products	Wheat products (powder)	Medium wheat flour	ND	ND
		Soft wheat flour	ND	ND
	Flour for pan-frying		ND	ND
	Frying flour		ND	ND
	Bread crumbs		ND	ND
Cookies	Yukwa		ND	ND
	Military type biscuit		ND	ND
	Monaka		ND	ND
	Manju		ND	ND
	Biscuits	Soft type		ND
Hard type			ND	ND

Table 5. Continued

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃
Cookie	Peanut butter	ND	ND
	Butter	ND	ND
	Chocolate	ND	ND
Snack	Potato	ND	ND
	Shrimp	ND	ND
Cookies	Corn	ND	ND
	Peanut butter filling	ND	ND
Cracker	Cheese filling	ND	ND
	Vegetable filling	ND	ND
	Choco pie	ND	ND
Pie	Apple pie	ND	ND
	Wet form	ND	ND
Somyeon	Dry form	ND	ND
	Dry form, boiled	ND	ND
Noodles	Wet form	ND	ND
	Dry form	ND	ND
Noodle	Dry form, boiled	ND	ND

Table 5. Continued

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃	
Noodles	Kalguksu	Wet form	ND	ND
		Wet form, boiled	ND	ND
	Starch vermicelli	Dry form	ND	ND
		Dry form, boiled	ND	ND
Cereals	Cereals	ND	4.013	
	Cereals, fruit juice	ND	3.752	
	Cereals, chocolate	ND	4.652	
	Cereals, almond	ND	1.882	
	Cereals, coconut	ND	2.874	
	Cereals, brown rice	ND	3.992	
	Cereals, rice	ND	4.856	

ND: Not detected.

비타민 D₃가 검출되었는데, 그 범위는 1.882~4.856 µg/100 g 이었다. 비타민 D는 지용성 비타민으로 일반적인 곡류와 곡류가공품에서는 함유되어 있지 않으나, 시리얼에서는 혼합비타민이 인위적으로 첨가되기 때문에 비타민 D₃가 검출된 것으로 생각된다.

4. 과일류 및 채소류의 비타민 D 함량

과일류 중 살구, 블루베리, 수박, 패션프루트, 키위(골드, 그린), 사과, 파파야, 포도(캠벨얼리, 거봉, 청포도) 및 과일이 가공품 후르츠 카테일의 비타민 D₂ 및 D₃ 함량을 2반복하여 분석하였다. 가식부에 따라 사과와 포도는 껍질을 포함한 것과 포함하지 않은 것으로 나누어서, 파파야는 미숙, 적숙, 완숙 등으로 나누어 분석을 실시하였다. 채소류 중 달래, 들나물, 고비, 참두릅, 참죽나물, 마늘쫑, 세발나물, 깻잎, 근대, 당근, 피망, 파프리카, 고구마 줄기, 고구마잎, 브로콜리, 삼채, 양파, 흙토마토, 적겨자잎, 콜라비, 브루셀스트라우트, 고추잎, 깻기름나물, 호박, 보리순을 섭취 방법에 따른 단순가공처리 단계별로 생것, 데친 것, 찢 것, 삶은 것, 말린 것, 숙건 등으로 나누어서 2반복하여 비타민 D₂ 및 D₃ 함량을 분석하였다. 과일류와 채소류 모두에서 비타민 D는 검출되지 않았다(Table 6).

5. 서류, 견과류 및 종실류의 비타민 D 함량

서류 중 돼지감자, 감자(수미, 대지, 보라, 로즈), 고구마(밤, 호박), 토란과 견과류 및 종실류 중 아몬드, 밤, 흰깨, 검정깨, 들깨의 비타민 D₂ 및 D₃ 함량을 2회 반복하여 분석하였다. 이들은 섭취 방법에 따른 단순가공처리 단계별로 생것, 마른것, 삶은것, 찢것, 구운것, 볶은것 등으로 나누어 분석하였다. 이들 식품 모두에서 비타민 D는 검출되지 않았다(Table 7).

Table 6. Vitamin D contents (µg/100 g) in fruits and vegetables

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃		
Fruits	Apricot	ND	ND		
	Blueberry	ND	ND		
	Watermelon	ND	ND		
	Passion fruit	ND	ND		
	Kiwi	Green	ND	ND	
		Gold	ND	ND	
	Apple	Raw, with skin	ND	ND	
		Raw, without skin	ND	ND	
	Papaya	Immature	ND	ND	
		Proper ripening	ND	ND	
		Ripened	ND	ND	
	Grape	Green	ND	ND	
		Campbell early	ND	ND	
		Campbell early, with skin		ND	ND
			and seed	ND	ND
Kyoho(large)			ND	ND	
		with skin	ND	ND	
Green variety			ND	ND	
		with skin	ND	ND	
Grape products		Fruit juice drink	ND	ND	
		Canned	ND	ND	
	Raisin	ND	ND		
Jam	ND	ND			
Fruit cocktail	Canned	ND	ND		
Wild garlic	Raw	ND	ND		
Sedum	Raw	ND	ND		
Royal fern	Raw	ND	ND		
	Blanched	ND	ND		
	Dried	ND	ND		
Vegetables	Aralia elats	Raw	ND	ND	
		Blanched	ND	ND	
	Chamjuk Na Mul	Raw	ND	ND	
		Blanched	ND	ND	
	Garlic flower stalk	Raw	ND	ND	
		Blanched	ND	ND	
	Sebalnamul	Raw	ND	ND	
		Blanched	ND	ND	

Table 6. Continued

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃	
Perilla leaves	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
	Steamed	ND	ND	
Leaf beet (chard)	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
Carrot	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
Sweet pepper	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
Paprika	Red, raw	ND	ND	
	Red, blanched	ND	ND	
	Orange, raw	ND	ND	
	Orange, blanched	ND	ND	
	Yellow, raw	ND	ND	
	Yellow, blanched	ND	ND	
Vegetables	Raw	ND	ND	
	Raw, with skin	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
	Sweet potato, stalks	Blanched, with skin	ND	ND
		Dried	ND	ND
		Boiled	ND	ND
		Dry form, boiled, with skin	ND	ND
	Sweet potato, leaves	Dry form, boiled, without skin	ND	ND
		Raw	ND	ND
	Broccoli	Blanched	ND	ND
Raw		ND	ND	
<i>Allium hookeri</i>	Blanched	ND	ND	
	Raw	ND	ND	
Onion	Raw	ND	ND	
Black tomato	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
Red mustard, leaves	Raw	ND	ND	
Kohlrabi	Raw	ND	ND	
Brussels sprouts	Raw	ND	ND	

Table 6. Continued

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃	
Hot peper, leaves	Raw	ND	ND	
	Blanched	ND	ND	
	Dried	ND	ND	
	Dry form, boiled	ND	ND	
Vegetables <i>Peucedanum japonicum</i>	Young leaves, house cultivation, raw	ND	ND	
	Young leaves, house cultivation, blanched	ND	ND	
	Young leaves, open field, raw	ND	ND	
	Young leaves, open field, blanched	ND	ND	
	Mature leaves, house cultivation, raw	ND	ND	
	Mature leaves, house cultivation, blanched	ND	ND	
	Mature leaves, open field, raw	ND	ND	
	Mature leaves, open field, blanched	ND	ND	
	Pumpkin, mature	Raw	ND	ND
		Steamed	ND	ND
Young barley	Keunalbori, raw	ND	ND	
	Keunalbori, powder	ND	ND	

6. 버섯류의 vitamin D 함량

버섯류 중 표고버섯, 상황버섯, 느타리버섯, 느티만가닥버섯의 비타민 D₂ 및 D₃ 함량을 분석하였다(Table 8). 목이버섯과 표고버섯 마른 것에서 D₂가 검출되었는데, 건목이버섯에서는 363.85 µg/100 g이, 건표고버섯에서는 199.42 µg/100 g이 각각 검출되었다. 생목이버섯에서도 11.58 µg/100 g의 비타민 D₂가 검출되었다. 버섯에는 비타민 D₂의 전구체인 ergosterol이 많이 존재하는데, 버섯이 적당량의 햇빛을 받아 건조되면 즉, 자외선을 받게 되면 비타민 D₂(ergocalciferol)로 전환된다. 이렇게 전환된 비타민 D₂가 표고버섯보다는 목이버섯에서 그 함량이 더 높은 것으로 확인되었다. 국가표준식품성분표(Rural Development Administration 2006)에는 느타리버섯의 경우에도 비타민 D₂가 소량 존재하는 것으로 보고되었으나, 본 연구에서 불검출된 것은 버섯의 수확시기, 재배 조건, 건조 조건 등에 영향을 받은 것으로 생각된다. 또한 목이버섯 등은 비타민 D의 좋은 급원식품이 될 수 있을 것으로 판단된다.

Table 7. Vitamin D contents ($\mu\text{g}/100\text{ g}$) in potatoes, nuts and seeds

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃
Jerusalem artichoke (<i>Helianthus tuberosus</i>)	Raw	ND	ND
	Dried	ND	ND
	Boiled	ND	ND
Potato(Sumi)	Raw	ND	ND
	Boiled	ND	ND
	Steamed	ND	ND
	Baked	ND	ND
Potato(Daeji)	Raw	ND	ND
	Boiled	ND	ND
	Steamed	ND	ND
	Baked	ND	ND
Potatoes Potato(purple, flesh)	Raw	ND	ND
	Boiled	ND	ND
Potato(yellow, rose)	Raw	ND	ND
	Boiled	ND	ND
Chestnut-sweet potato	Raw	ND	ND
	Steamed	ND	ND
	Baked	ND	ND
	Raw	ND	ND
Pumpkin-sweet potato	Steamed	ND	ND
	Baked	ND	ND
Taro	Raw	ND	ND
	Steamed	ND	ND
	Boiled	ND	ND
Almond	Dried	ND	ND
	Roasted	ND	ND
	Roasted with salt	ND	ND
Nuts and seeds Sesame seed (white sesame)	Dried	ND	ND
	Roasted	ND	ND
Sesame seed (black sesame)	Dried	ND	ND
	Roasted	ND	ND
Perilla seed	Dried	ND	ND
Chestnut	Raw	ND	ND
	Boiled	ND	ND
	Broiled	ND	ND

요약 및 결론

본 연구는 국가 식품 영양성분 자료구축을 위하여 국내 다 소비, 다빈도 이용식품과 단순 가공단계별로 선정된 조리가

Table 8. Vitamin D contents ($\mu\text{g}/100\text{ g}$) in mushrooms

Samples		Vit. D ₂	Vit. D ₃
Oak mushroom	Dried	199.42	ND
	<i>Phellinus linteus</i>	ND	ND
Juda's ear	Raw	11.58	ND
	Dried	363.85	ND
Mushrooms Oyster mushroom	Raw	ND	ND
	Blanched	ND	ND
<i>Hypsizygus marmoreus</i>	Raw	ND	ND
	Blanched	ND	ND

공식품 등의 비타민 D 함량을 조사하고자 하였다. 비타민 D 함량 분석은 external standard 방법을 이용하여 6-way switching system HPLC/UVD 및 LC-MS/MS로 분석하였다. 곡류 및 곡류가공품 44종, 채소류 68종, 과일류 24종, 서류 24종, 견과류 및 종실류 11종, 버섯류 6종을 분석한 결과, 곡류 가공품 중 시리얼류의 경우 7종 모두에서 비타민 D₃가 검출되었는데, 그 범위는 1.882~4.856 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 의 수준이었으며, 건목이버섯에서는 363.85 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 건표고버섯에서는 199.42 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 이 각각 검출되었다. 생목이버섯에서도 11.58 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 의 비타민 D₂가 검출되었다. 그 외 다른 시료에서는 비타민 D가 검출되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ00959308)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Choe JS, Chun HK, Park HJ. 2001. International composition of food composition table. *Korean J Community Living Sci* 12:119-135
- Choi HS, Kim KA, Lim CY, Rhee SY, Hwang YC, Kim KM, Kim KJ, Rhee Y, Lim SK. 2011a. Low serum vitamin D is associated with high risk of diabetes in Korean adults. *J Nutr* 141:1524-1528
- Choi HS, Oh HJ, Choi H, Choi WH, Kim JG, Kim KM, Kim KJ, Rhee Y, Lim SK. 2011b. Vitamin D insufficiency in Korea-a greater threat to younger generation: the Korea National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES) 2008. *J Clin Endocrinol Metab* 96:643-651
- Chung YS. 2009. The relationship between vitamin D. Ph.D. Thesis, Soonchunhyang Univ. Asan. Korea

- Codex Alimentarius Commission. 1993. Codex guidelines for the establishment of a regulatory programme for control of veterinary drug residues in foods. *CAC/GL* 16:1-46
- Jung IK, Han GI, Choe JS, Lee JW. 2003. A study on the development of food nutrient data base by portion commonly used. *Rural Life Sci* 24:175-193
- Kim JI, Kang MJ. 2012. Recent consumption and physiological status of vitamin D in Korean population. *Food Industry and Nutrition* 17:7-10
- Kim S, Lim J, Kye S, Joung H. 2012. Association between vitamin D status and metabolic syndrome risk among Korean population: Based on the Korean National Health Nutrition Examination Survey IV-2, 2008. *Diabetes Res Clin Pract* 96:230-236
- Kim SY, Kang MS, Kim SN, Kim JB, Cho YS, Park HJ, Kim JH. 2011. Food composition tables and national information network for food nutrition in Korea. *Food Science and Industry* 44:2-20
- Lee JS, Ahn RM, Choi HS. 1997. Determinations of ergocalciferol and cholecalciferol in mushrooms. *Korean J Soc Food Sci* 13:173-178
- Lee MK, Yoon BK, Chung HY, Park HM. 2011. The serum vitamin D nutritional status and its relationship with skeletal status in Korean postmenopausal women. *Korean J Obstet Gynecol* 54:241-246
- Lim S, Shin H, Kim MJ, Ahn HY, Kang SM, Yoon JW, Choi SH, Kim KW, Song JH, Chun EJ, Shin CS, Park KS, Jang HC. 2012. Vitamin D inadequacy is associated with significant coronary artery stenosis in a community-based elderly cohort: The Korean longitudinal study on health and aging. *J Clin Endocrinol Metab* 97:169-178
- Lim SH, Kim JB, Cho YS, Choi YM, Park HJ, Kim SN. 2013. National standard food composition tables provide the infrastructure for food and nutrition research according to policy and industry. *Korean J Food & Nutr* 26:886-894
- Ministry of Food and Drug Safety. 2014. Food Code II. pp. 104-107
- Nam GE, Kim DH, Cho KH, Park YG, Han KD, Kim SM, Lee SH, Ko BJ, Kim MJ. 2014. 25-Hydroxyvitamin D insufficiency is associated with cardiometabolic risk in Korean adolescents: the 2008-2009 Korea National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES). *Public Health Nutr* 17:186-194
- Rhee SY, Hwang YC, Chung HY, Woo JT. 2012. Vitamin D and diabetes in Koreans: analyses based on the Fourth Korea National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES) 2008-2009. *Diabet Med* 29:1003-1010
- Rural Development Administration. 2006. Food Composition Table 7th Revision. pp.1-95
- Shin MY, Kwun IS. 2012. Vitamin D: Is a vitamin or a hormone? *Food Industry and Nutrition* 17:1-6

Received 20 November, 2014

Revised 16 February, 2015

Accepted 20 February, 2015