

## 조리에 의한 곡류와 두류의 비타민 E 및 K 함량 변화와 영양소 보존율

— 연구노트 —

심 웅<sup>1</sup> · 이성웅<sup>1</sup> · 이상훈<sup>2</sup> · 최용민<sup>2</sup> · 이준수<sup>1</sup>

<sup>1</sup>충북대학교 식품생명·축산과학부

<sup>2</sup>국립농업과학원 농식품자원부 식생활영양과

### Change in Vitamin E and K Contents and True Retention of Cereal and Legume by Cooking

Ung Sim<sup>1</sup>, Seongeung Lee<sup>1</sup>, Sang Hoon Lee<sup>2</sup>, Youngmin Choi<sup>2</sup>, and Junsoo Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Division of Food and Animal Sciences, Chungbuk National University

<sup>2</sup>Food and Nutrition Division, Department of Agrofood Resources, National Institute of Agricultural Sciences

**ABSTRACT** This study examined the changes in the vitamin E and K contents of cereals and legumes according to the cooking process. True retention was assessed using a formula that compensated for the loss or gain of moisture and soluble solids. The true retention of vitamin E in cereals and legumes by cooking ranged from 73.5 to 104.9% and from 88.8 to 125.3%, respectively. The highest true retention of cereals was observed in boiled brown rice, whereas the lowest retention was in boiled oats. In the case of legumes, the highest true retention was found in boiled red bean while the lowest true retention was found in boiled mung bean. Vitamin K was detected in all legumes but not in cereals. The true retention of vitamin K in legumes ranged from 69.5 to 107.2%. The results of the validation parameters showed that the analytical methods were reliable and reproducible for determining the vitamin E and K levels. These results can be used to develop appropriate cooking methods for cereals and legumes.

**Key words:** cereal, legume, vitamin E, vitamin K, true retention

## 서 론

곡류와 두류는 고대부터 널리 재배되어 왔으며 최근 영양학적 우수성이 강조되면서 많은 관심을 받고 있다. 우리나라를 비롯한 동양권에서 곡류는 식생활의 주식으로서 탄수화물, 단백질, 지방질, 미네랄과 비타민 등의 영양소를 함유하고 phenolic compounds, flavonoids, phytic acid, lignan 등의 기능성 성분을 함유하고 있다(1). 두류는 곡류보다 식물성 단백질 함량이 높으며 무기질, 비타민 및 생체활성 물질인 phenolic compounds의 훌륭한 공급원이기 때문에 인간의 식단에 필수적인 요소다(2,3).

비타민 E는 토코페롤(tocopherol)과 토코트리엔올(tocotrienol)로 구성된 지용성 비타민을 의미하며  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -의 이성체가 존재한다(4). 토코페롤은 모든 광합성 식물, 특히 식물성 오일과 견과류에 많이 존재하며 토코트리엔올은 주로 보리나 벼와 같은 외떡잎식물의 종자에 많이 존재한다(5). 비타민 E의 기능은 체내에서 자유 라디칼을 제거하고

지질 과산화를 감소시키는 항산화 작용으로 잘 알려져 있다(6). 비타민 K는 지용성 비타민으로 자연에는 비타민 K<sub>1</sub>(phylloquinone)과 비타민 K<sub>2</sub>(menaquinone) 2가지 형태가 존재하고 있다(7). Phylloquinone은 짙은 녹색의 잎을 가진 채소와 카놀라, 콩, 올리브를 포함한 특정 식물 기름이 주요 공급원이며(8), menaquinone은 미생물에 의해 생성되고 육류, 발효식품에 미량 함유되어 있다. 비타민 K는 신경세포의 증식, 분화, 노화, 형질 전환 및 세포 간 상호작용과 관련된 sphingolipid의 합성을 조절한다(9).

우리나라에서 곡류나 두류는 주로 조리된 형태로 섭취된다. 조리과정은 식품의 화학적 조성 및 물리적 구조를 변화시키며(10), 지질 산화에 의해 미네랄과 비타민 손실 및 지방산 구성의 변화를 일으킬 수 있다고 보고되어 있다(11). 이러한 영양 손실 및 구성의 변화는 소비자들의 주요 관심사이기 때문에 조리에 따른 식품의 영양소 보존량을 결정하는 것은 매우 중요하다(12). 이에 본 연구에서는 우리나라에서 주로 소비되는 곡류 5종과 두류 5종을 선정하여 30~60분 동안 조리를 수행하였다. 각 시료에 대하여 조리 전후의 비타민 E와 K의 함량 변화를 확인하였고, 시료들의 중량 변화를 고려하여 조리가 곡류와 두류의 비타민 보존율에 미치는 영향을 확인하였다.

Received 9 April 2018; Accepted 28 May 2018

Corresponding author: Junsoo Lee, Division of Food and Animal Sciences, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

E-mail: junsoo@chungbuk.ac.kr, Phone: +82-43-261-2566

## 재료 및 방법

### 재료 및 시약

본 연구에 사용한 곡류(보리, 현미, 울무, 옥수수, 귀리)와 두류(검정콩, 강낭콩, 녹두, 팥, 대두)는 대형마트(청주, 한국)에서 구입하여 분석용 시료로 사용하였다. Phylloquinone은 Wako Co.(Tokyo, Japan)에서 구입하였고, 토코페롤과 토코트리엔놀, sodium acetate, acetic acid, zinc powder는 Merck Co.(Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다. Anhydrous magnesium sulfate는 Junsei (Tokyo, Japan)에서 구입하였으며, potassium hydroxide와 sodium chloride는 Samchun(Pyeongtaek, Korea)에서 구입하였다. 메탄올, *n*-헥산, 디클로로메탄, 물, 이소프로판올, 에틸아세테이트는 HPLC 등급으로 Burdick & Jackson Co.(Muskegon, MI, USA) 제품을 사용하였다.

### 시료의 조리

곡류와 두류의 이물질을 제거하고 깨끗이 수세한 후 증류수에 16시간 동안 불리고 10분간 건조시켰다. 불린 곡류와 두류에 증류수 500 mL를 첨가한 후 끓여 주었으며, 끓인 시간은 Table 1에 나타내었다. 조리 시간은 기존의 문헌을 참고하였으며 모든 시료는 조리 후 동결건조 하여 분석하였다(13-15).

### 비타민 E 분석

비타민 E의 분석은 검화 방법으로 추출 후 HPLC를 이용하여 측정하였다(16). 검화는 시료 약 1 g을 취하여 6% pyrogallol을 포함한 에탄올 20 mL를 가한 후 5분간 sonication 시킨 다음 8 mL의 60% KOH를 첨가하여 1분간 질소가스로 충전하여 냉각관을 연결하였다. 이를 70°C 수욕상에서 50분 동안 검화시킨 후 식혀주었다. 그 후 2% NaCl 수용액 20 mL를 가하여 잘 흔들어 주고 추출 용매(헥산:에틸아세테이트=85:15, v/v, 0.01% BHT 함유) 20 mL를 검화된 시료에 가하여 3회 반복 추출하였으며, 추출액은 무수 MgSO<sub>4</sub>를 거쳐 추출액의 수분을 제거하고 50 mL로 정용하였다. 정용한 추출액 2 mL를 취하여 질소를 통해 용매를

제거한 후 시험액의 농도에 따라 일정량의 헥산에 재용해한 다음 0.45 µm PTFE membrane filter(Whatman, Clifton, NJ, USA)로 여과하여 HPLC로 분석하였다. 분석에 이용된 HPLC는 solvent delivery pump(PU-2089, Jasco Corporation, Tokyo, Japan)와 형광검출기(FP-2020, Jasco Corporation)를 이용하였으며, 분석 칼럼은 Merck Co.로부터 LiChrospher Diol 100 column(5 µm, 4.6×125 mm)을 구입하여 사용하였다. 칼럼 온도는 column oven(CO-2060, Jasco Corporation)을 이용하여 25°C로 유지하였다. 이동상으로는 1.1% 이소프로판올을 함유한 *n*-헥산을 사용하였다. 형광검출기의 파장은 excitation 파장 290 nm, emission 파장 320 nm를 이용하였으며, 유속은 1.0 mL/min이고 시료 주입량은 20 µL였다.

### 비타민 K 분석

비타민 K<sub>1</sub>의 분석은 용매 추출법을 통해 추출 후 HPLC를 이용하여 측정하였다(17). 용매 추출법은 시료 약 1 g을 취하여 50 mL 비커에 취하고 디클로로메탄과 메탄올을 혼합한 추출용매(디클로로메탄:메탄올=2:1, v/v)를 30 mL 첨가하였다. 2분간 homogenizer를 이용하여 추출한 후 그 액을 여과지로 걸러 메탄올을 이용해 50 mL에 정용하였다. 이때 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 여과지 안에 담아서 추출액의 수분을 제거하였다. 정용한 추출액 2 mL를 취하여 질소를 통해 용매를 제거한 후 *n*-헥산 2 mL를 가하여 재용해하였다. 메탄올과 물을 혼합한 용매(메탄올:물=9:1, v/v) 8 mL를 가하여 conical tube에 옮겨 담고 혼합한 후 2,000 rpm(361 g)으로 5분간 원심분리 하였다. 상층액 1 mL를 취하여 질소를 이용해 용매를 완전히 제거한 후 메탄올 1 mL로 재용해한 다음 0.45 µm PTFE membrane filter(Whatman)로 여과하여 HPLC로 분석하였다. 분석에 이용된 HPLC는 형광검출기(FP-2020, Jasco Corporation)와 solvent delivery pump(PU-2089, Jasco Corporation)로 이루어졌다. 분석칼럼으로는 ZORBAX Eclipse XDB-C18 column(5 µm, 4.6×150 mm, Agilent, Santa Clara, CA, USA)과 함께 zinc powder로 충전된 포스트칼럼으로 구성되었다. 칼럼 온도는 column oven(CO-2060, Jasco Corporation)을 통해 35°C로

**Table 1.** Information of cereals and legumes samples with cooking conditions

|         | Common name | Scientific name                    | Cooking time <sup>1)</sup> |
|---------|-------------|------------------------------------|----------------------------|
| Cereals | Barley      | <i>Hordeum vulgare</i>             | 60 min                     |
|         | Brown rice  | <i>Oryza sativa</i>                | 60 min                     |
|         | Job's tear  | <i>Coix lacryma-jobi</i>           | 60 min                     |
|         | Maize       | <i>Zea mays</i> subsp. <i>mays</i> | 50 min                     |
|         | Oat         | <i>Avena sativa</i>                | 50 min                     |
| Legumes | Black bean  | <i>Glycine max</i>                 | 45 min                     |
|         | Kidney bean | <i>Phaseolus vulgaris</i>          | 45 min                     |
|         | Mung bean   | <i>Vigna radiata</i>               | 45 min                     |
|         | Red bean    | <i>Phaseolus angularis</i>         | 30 min                     |
|         | Soybean     | <i>Glycine max</i>                 | 45 min                     |

<sup>1)</sup>All samples were soaked in distilled water 400 mL for 16 h before cooking.

유지하였다. 이동상은 메탄올과 디클로로메탄이 혼합된 용매(메탄올 : 디클로로메탄=9:1, v/v)에 1 L 기준 zinc chloride 1.37 g, sodium acetate 0.41 g, acetic acid 300  $\mu$ L를 첨가한 후 혼합하여 사용하였다. 형광검출기의 파장은 excitation 파장 243 nm, emission 파장 430 nm를 사용하였으며, 유속은 1.0 mL/min이고 시료의 주입량은 50  $\mu$ L였다.

### 영양소 보존율(true retention, %) 계산

영양소 보존율(TR)을 계산하기 위하여 조리 전후의 시료 중량과 비타민의 함량을 이용하였으며 계산식은 아래와 같다(18).

$$\%TR = (Nc \times Gc) / (Nr \times Gr) \times 100$$

Nc: nutrient contents per g of cooked food

Gc: gram of cooked food

Nr: nutrient contents per g of raw food

Gr: gram of food before cooking

### 분석방법의 검증

이번 실험에서 이용된 분석방법을 검증하기 위해 정확성(accuracy), 특이성(peak purity), 반복성(repeatability) 및 재현성(reproducibility)을 측정하였다. 정확성은 비타민 표준용액을 시료에 첨가하고, 시료 전처리 과정에 따라 추출한 후 HPLC 분석을 통하여 회수율(recovery)을 구하였으며 계산식은 아래와 같다.

$$\text{Recovery (\%)} = \{(\text{sample} + \text{spike area} - \text{sample area}) \div \text{spike area} \times 100\}$$

Peak purity의 경우 3가지 excitation 파장과 1가지 emission 파장을 이용하여 얻어진 표준용액의 면적과 시료의 면적 비를 이용하여 확인하였다(16). 분석법의 반복성을 평가하기 위하여 하루 5반복 실험을 진행하였으며, 재현성은 5일간 동일한 실험을 반복해서 진행하였다(19,20).

### 통계처리

통계처리는 SAS ver. 9.4(SAS Institute, Cary, NC, USA) 소프트웨어를 사용하여 실시하였다. 데이터 간의 유의적인 차이는 one-way ANOVA의 Duncan's multiple range test를 통해  $P < 0.05$  수준에서 검증하였다.

## 결과 및 고찰

### 곡류 및 두류의 비타민 E 함량과 영양소 보존율

본 연구에 사용한 곡류 및 두류의 조리 전후 비타민 E 함량과 영양소 보존율을 Table 2에 나타내었다. 곡류의 경우 조리 후 중량이 크게 증가하였으며 율무를 제외한 모든 곡류에서  $\alpha$ -토코페롤과  $\gamma$ -토코페롤이 검출되었다. 곡류의 총 비타민 E의 TR은 73.5~104.9%였으며 현미를 제외한 보리, 율무, 옥수수, 귀리의 경우 조리 후 비타민 E의 함량이

**Table 2.** The contents and true retention of vitamin E and K in raw and boiled samples

| Samples    | Sample weight (g) | $\alpha$ -Tocopherol        |                  |                      | $\delta$ -Tocopherol        |                  |        | $\gamma$ -Tocotrienol       |                 |        | $\beta$ -Tocotrienol       |                |        | $\delta$ -Tocotrienol      |                 |                 | Total vitamin E             |                 |        | Vitamin K |        |        |
|------------|-------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|------------------|--------|-----------------------------|-----------------|--------|----------------------------|----------------|--------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|--------|-----------|--------|--------|
|            |                   | $\mu$ g/g                   | TR (%)           | TR <sup>1)</sup> (%) | $\mu$ g/g                   | TR (%)           | TR (%) | $\mu$ g/g                   | TR (%)          | TR (%) | $\mu$ g/g                  | TR (%)         | TR (%) | $\mu$ g/g                  | TR (%)          | TR (%)          | $\mu$ g/g                   | TR (%)          | TR (%) | $\mu$ g/g | TR (%) | TR (%) |
| Barley     | Raw               | 2.1 $\pm$ 0.1 <sup>ab</sup> | -                | -                    | 1.6 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup>  | -                | -      | 10.2 $\pm$ 0.2 <sup>a</sup> | -               | -      | 4.4 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup> | -              | -      | 2.3 $\pm$ 0.1 <sup>a</sup> | -               | -               | 20.6 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup> | -               | -      | ND        | -      | -      |
|            | Boiled            | 0.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>  | 85.8 $\pm$ 5.0   | -                    | 0.3 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup>  | 59.0 $\pm$ 13.2  | -      | 2.9 $\pm$ 0.4 <sup>b</sup>  | 88.7 $\pm$ 8.3  | -      | 1.4 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup> | 96.9 $\pm$ 5.6 | -      | 0.6 $\pm$ 0.1 <sup>b</sup> | 84.4 $\pm$ 5.3  | -               | 5.9 $\pm$ 0.4 <sup>b</sup>  | 87.4 $\pm$ 3.5  | -      | ND        | -      | -      |
| Brown rice | Raw               | 9.4 $\pm$ 0.7 <sup>a</sup>  | -                | -                    | 2.6 $\pm$ 0.6 <sup>a</sup>  | -                | -      | 6.2 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup>  | -               | -      | ND                         | -              | -      | 6.6 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup> | -               | -               | 25.9 $\pm$ 1.3 <sup>a</sup> | -               | -      | ND        | -      | -      |
|            | Boiled            | 5.7 $\pm$ 0.8 <sup>b</sup>  | 116.0 $\pm$ 10.6 | -                    | 1.6 $\pm$ 0.4 <sup>b</sup>  | 110.8 $\pm$ 16.7 | -      | 3.6 $\pm$ 0.5 <sup>b</sup>  | 104.5 $\pm$ 7.4 | -      | ND                         | -              | -      | 3.7 $\pm$ 0.5 <sup>b</sup> | 99.8 $\pm$ 15.3 | 97.4 $\pm$ 19.1 | 15.1 $\pm$ 1.8 <sup>b</sup> | 104.9 $\pm$ 6.2 | -      | ND        | -      | -      |
| Job's tear | Raw               | ND                          | -                | -                    | 24.8 $\pm$ 2.1 <sup>a</sup> | -                | -      | ND                          | -               | -      | ND                         | -              | -      | 3.4 $\pm$ 0.4 <sup>a</sup> | -               | -               | 30.0 $\pm$ 2.1 <sup>a</sup> | -               | -      | ND        | -      | -      |
|            | Boiled            | ND                          | -                | -                    | 8.1 $\pm$ 0.2 <sup>b</sup>  | 87.0 $\pm$ 5.5   | -      | ND                          | -               | -      | ND                         | -              | -      | 1.2 $\pm$ 0.0 <sup>b</sup> | 93.9 $\pm$ 8.1  | 91.5 $\pm$ 11.7 | 9.9 $\pm$ 0.2 <sup>b</sup>  | 87.7 $\pm$ 4.4  | -      | ND        | -      | -      |

Table 2. Continued

| Samples     | Sample weight (g) | $\alpha$ -Tocopherol  |                      | $\gamma$ -Tocopherol  |            | $\delta$ -Tocopherol  |            | $\alpha$ -Tocotrienol |          | $\beta$ -Tocotrienol |          | $\gamma$ -Tocotrienol |          | $\delta$ -Tocotrienol |        | Total vitamin E         |            | Vitamin K              |            |
|-------------|-------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|----------|----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|--------|-------------------------|------------|------------------------|------------|
|             |                   | $\mu\text{g/g}$       | TR <sup>1)</sup> (%) | $\mu\text{g/g}$       | TR (%)     | $\mu\text{g/g}$       | TR (%)     | $\mu\text{g/g}$       | TR (%)   | $\mu\text{g/g}$      | TR (%)   | $\mu\text{g/g}$       | TR (%)   | $\mu\text{g/g}$       | TR (%) | $\mu\text{g/g}$         | TR (%)     | $\mu\text{g/g}$        | TR (%)     |
| Maize       | Raw               | 0.80±0.1 <sup>a</sup> | —                    | 16.0±0.2 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —          | 0.8±0.0 <sup>a</sup>  | —        | ND                   | —        | 2.8±0.2 <sup>a</sup>  | —        | ND                    | —      | 20.4±0.3 <sup>a</sup>   | —          | ND                     | —          |
|             | Boiled            | 0.3±0.0 <sup>b</sup>  | 71.1±2.4             | 7.1±0.5 <sup>b</sup>  | 96.7±2.7   | ND                    | —          | 0.3±0.0 <sup>b</sup>  | 76.8±2.4 | ND                   | —        | 1.2±0.1 <sup>b</sup>  | 92.6±7.2 | ND                    | —      | 8.9±0.6 <sup>b</sup>    | 94.3±2.6   | ND                     | —          |
| Oat         | Raw               | 2.8±0.2 <sup>a</sup>  | —                    | ND                    | —          | ND                    | —          | 11.8±1.1 <sup>a</sup> | —        | 2.2±0.2 <sup>a</sup> | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 16.9±1.4 <sup>a</sup>   | —          | ND                     | —          |
|             | Boiled            | 0.3±0.0 <sup>b</sup>  | 39.9±3.0             | ND                    | —          | ND                    | —          | 2.8±0.2 <sup>b</sup>  | 79.4±5.8 | 0.6±0.0 <sup>b</sup> | 84.5±9.1 | ND                    | —        | ND                    | —      | 3.7±0.2 <sup>b</sup>    | 73.5±4.8   | ND                     | —          |
| Black bean  | Raw               | 10.0±0.5 <sup>a</sup> | —                    | 91.8±5.6 <sup>a</sup> | —          | 41.2±3.2 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 143.0±9.2 <sup>a</sup>  | —          | 0.10±0.02 <sup>a</sup> | —          |
|             | Boiled            | 5.8±0.3 <sup>b</sup>  | 124.4±10.7           | 45.7±1.0 <sup>b</sup> | 108.0±7.1  | 19.5±1.2 <sup>b</sup> | 103.0±13.4 | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 71.0±2.1 <sup>b</sup>   | 107.7±9.1  | 0.05±0.01 <sup>b</sup> | 107.2±14.2 |
| Kidney bean | Raw               | 0.5±0.1 <sup>a</sup>  | —                    | 25.3±1.6 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 25.9±1.5 <sup>a</sup>   | —          | 0.17±0.02 <sup>a</sup> | —          |
|             | Boiled            | 0.3±0.0 <sup>b</sup>  | 158.3±46.7           | 9.0±0.4 <sup>b</sup>  | 87.8±5.4   | ND                    | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 9.4±0.4 <sup>b</sup>    | 89.0±4.8   | 0.07±0.01 <sup>b</sup> | 104.8±19.4 |
| Mung bean   | Raw               | 1.1±0.0 <sup>a</sup>  | —                    | 70.5±3.2 <sup>a</sup> | —          | 4.5±0.18 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 79.0±3.3 <sup>a</sup>   | —          | 0.26±0.03 <sup>a</sup> | —          |
|             | Boiled            | 0.3±0.0 <sup>b</sup>  | 90.1±9.7             | 19.7±0.7 <sup>b</sup> | 89.2±6.4   | 1.2±0.1 <sup>b</sup>  | 82.0±7.1   | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 21.2±0.8 <sup>b</sup>   | 88.8±6.5   | 0.08±0.02 <sup>b</sup> | 91.8±10.4  |
| Red bean    | Raw               | 0.5±0.1 <sup>a</sup>  | —                    | 16.9±1.2 <sup>a</sup> | —          | 35.9±8.8 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 53.2±9.9 <sup>a</sup>   | —          | 0.12±0.01 <sup>a</sup> | —          |
|             | Boiled            | 0.4±0.0 <sup>a</sup>  | 163.6±27.9           | 9.2±0.9 <sup>b</sup>  | 112.5±10.9 | 22.3±1.4 <sup>b</sup> | 132.3±23.8 | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 31.9±2.2 <sup>b</sup>   | 125.3±14.8 | 0.04±0.01 <sup>b</sup> | 69.5±26.8  |
| Soy bean    | Raw               | 3.5±0.4 <sup>a</sup>  | —                    | 74.4±8.3 <sup>a</sup> | —          | 48.4±6.7 <sup>a</sup> | —          | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 126.3±15.2 <sup>a</sup> | —          | 0.17±0.02 <sup>a</sup> | —          |
|             | Boiled            | 1.5±0.2 <sup>b</sup>  | 98.6±11.4            | 32.4±5.1 <sup>b</sup> | 103.2±5.7  | 20.7±3.1 <sup>a</sup> | 101.8±4.6  | ND                    | —        | ND                   | —        | ND                    | —        | ND                    | —      | 54.5±7.8 <sup>b</sup>   | 102.6±3.4  | 0.07±0.01 <sup>b</sup> | 104.2±13.5 |

<sup>1)</sup>TR (%)=(Nc×Gr)/(Nr×Gr)×100, Nc=nutrient contents per gram of sample after cooking, Gr=gram of sample before cooking, Nr=nutrient content per gram of sample before cooking.

<sup>2)</sup>All values are means of duplicate cooking trial and duplicate analysis. Mean values in a column followed by different superscript letters are significantly different at  $P<0.05$  by Duncan's multiple range test.

<sup>3)</sup>ND: not detected.

감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 비타민 E의 감소는 식품의 조직이 손상되었으며 효소가 비활성화할 정도로 충분히 가열되지 않았을 때 비효소적 반응과 토코페롤 산화 효소의 활성이 촉매되기 때문인 것으로 판단된다(21). 두류의 경우  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -토코페롤이 검출되었으며 팔을 제외한 검정콩, 강낭콩, 녹두, 대두에서  $\gamma$ -토코페롤이 주요 비타민 E였다. 조리 후 두류의 TR은 팔이 125.3%로 가장 높았으며 녹두가 88.8%로 가장 낮았다. 이번 연구에서  $\alpha$ -토코페롤은 상대적으로 조리 후 안정한 결과를 보였는데, 이는 식품 속  $\alpha$ -토코페롤이 가열처리에 매우 안정하다는 이전 연구와 일치한다(22). 전체적으로 시료 간 TR과 비타민 E 함량의 차이가 크게 나타났는데, 이러한 차이는 시료의 유전적인 요인, 재배 환경, 수확 방법, 조리 중의 pH, 가열 또는 압력이 다르기 때문이라고 판단한다(23).

### 두류의 비타민 K 함량과 영양소 보존율

가열조리에 따른 두류의 비타민 K 함량과 영양소 보존율에 대한 결과는 Table 2에 나타내었다. 비타민 K는 모든 두류에서 phyloquinone이 검출되었으나 곡류에서는 검출되지 않았다. TR의 경우 검정콩 107.2%, 강낭콩 104.8%, 녹두 91.8%, 팔 69.5%, 대두 104.2%였으며, 팔을 제외한 나머지 시료에서는 조리 후 비타민 K의 함량에 유의적인 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 조리가 검은콩, 강낭콩, 녹두, 대두의 비타민 K 함량에 영향을 미치지 않는 것을 의미하며, 다양한 형태의 비타민 K는 상대적으로 열에 안정하

고 조리과정 후 유지되었다는 Ottaway 등(24)의 연구 결과와 일치하였다.

### 분석방법의 검증

이번 연구에서 사용된 분석방법의 검증을 위해 표준물질과 현미 그리고 녹두를 이용하여 정확성, 특이성, 정밀성을 측정하였으며 Table 3, 4에 나타내었다. 현미는 토코페롤뿐만 아니라 토코트리에놀도 많이 함유하고 있어 선정하였으며, 녹두는 토코페롤과 함께 phyloquinone을 함유하고 있어 선정하였다. 정확성은 회수율을 통해 검증하였으며 비타민 E의 경우 현미는 91.3~102.1%, 녹두는 97.2~102.7%로 우수한 결과를 보였다(Table 3). 비타민 K의 경우 녹두에서 회수율이 88.8%를 나타내었다(Table 3). 정밀성은 반복성과 재현성을 이용하여 확인하였다. 현미와 두류의 변동계수(coefficient variation, CV) 값은 현미의  $\alpha$ -토코트리에놀, 녹두의  $\alpha$ -토코페롤과 비타민 K<sub>1</sub>을 제외하곤 6% 이하로 우수하였다. CV값이 높은 분석항목은 그 함량이 너무 미량 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 분석의 타당성은 peak의 완전한 분해능에 달려 있으므로 측정된 peak는 순수한 화합물만 포함되어 있음을 확인하였다. 이러한 peak purity는 emission 파장을 고정하고 2개 이상의 excitation 파장에서 비타민에 해당하는 peak의 area ratio를 비교함으로써 나타낼 수 있다(19). 비타민 E의 경우 표준물질의 peak area를 excitation 파장 270, 280, 290 nm에서 확인하였으며 emission 파장은 320 nm로 고정하였다. 비타민 K의 경우 표준

**Table 3.** Precision and accuracy for vitamin E and K analysis

| Vitamins <sup>1)</sup> | Parameter            | Brown rice                  |                               |                        | Mung bean     |                 |              |
|------------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------|-----------------|--------------|
|                        |                      | Precision                   |                               | Accuracy <sup>2)</sup> | Precision     |                 | Accuracy     |
|                        |                      | Repeatability <sup>3)</sup> | Reproducibility <sup>4)</sup> | Recovery (%)           | Repeatability | Reproducibility | Recovery (%) |
| $\alpha$ -T            | Mean                 | 1.0                         | 1.0                           | 98.2                   | 0.1           | 0.1             | 102.7        |
|                        | CV (%) <sup>5)</sup> | 4.4                         | 5.4                           | 1.6                    | 5.0           | 7.8             | 5.3          |
| $\gamma$ -T            | Mean                 | 0.1                         | 0.1                           | 102.1                  | 5.1           | 5.8             | 99.6         |
|                        | CV (%)               | 2.0                         | 4.4                           | 4.1                    | 2.7           | 3.7             | 3.8          |
| $\delta$ -T            | Mean                 | ND <sup>6)</sup>            | ND                            | ND                     | 0.3           | 0.4             | 97.9         |
|                        | CV (%)               |                             |                               |                        | 3.6           | 5.6             | 1.5          |
| $\alpha$ -T3           | Mean                 | 0.5                         | 0.6                           | 98.0                   | ND            | ND              | ND           |
|                        | CV (%)               | 3.8                         | 8.8                           | 1.8                    |               |                 |              |
| $\gamma$ -T3           | Mean                 | 0.8                         | 0.8                           | 96.2                   | ND            | ND              | ND           |
|                        | CV (%)               | 2.9                         | 5.9                           | 2.8                    |               |                 |              |
| $\delta$ -T3           | Mean                 | 0.1                         | 0.1                           | 91.3                   | ND            | ND              | ND           |
|                        | CV (%)               | 3.7                         | 5.1                           | 3.2                    |               |                 |              |
| K <sub>1</sub>         | Mean                 | ND                          | ND                            | ND                     | 0.1           | 0.1             | 88.8         |
|                        | CV (%)               |                             |                               |                        | 3.0           | 7.7             | 3.7          |

<sup>1)</sup>T: tocopherol, T3: tocotrienol.

<sup>2)</sup>Accuracy is a measure of the closeness of the analytical result to the true value determined by analyzing a spiked sample.

<sup>3)</sup>Repeatability was evaluated using five independent analyses of replicate sample performed on a given day.

<sup>4)</sup>Reproducibility was evaluated using five independent analyses of replicate sample performed on a different day.

<sup>5)</sup>CV (%): coefficient of variation.

<sup>6)</sup>ND: not detected.

**Table 4.** Peak purity of vitamin E and K

| Vitamins               | Excitation wavelength (nm) | Measured fluorescence ratio <sup>1)</sup> |                  |           |
|------------------------|----------------------------|---|------------------|-----------|
|                        |                            | Standard solution                         | Brown rice       | Mung bean |
| $\alpha$ -Tocopherol   | 280/290                    | 0.8                                       | 0.8              | 0.5       |
|                        | 270/290                    | 0.4                                       | 0.4              | 0.4       |
|                        | 280/270                    | 2.0                                       | 2.2              | 1.3       |
| $\gamma$ -Tocopherol   | 280/290                    | 0.7                                       | 0.8              | 0.6       |
|                        | 270/290                    | 0.3                                       | 0.3              | 0.3       |
|                        | 280/270                    | 2.2                                       | 2.5              | 2.3       |
| $\delta$ -Tocopherol   | 280/290                    | 0.6                                       | ND <sup>2)</sup> | 0.7       |
|                        | 270/290                    | 0.3                                       | ND               | 0.3       |
|                        | 280/270                    | 2.3                                       | ND               | 2.5       |
| $\alpha$ -Tocotrienol  | 280/290                    | 0.8                                       | 0.8              | ND        |
|                        | 270/290                    | 0.4                                       | 0.4              | ND        |
|                        | 280/270                    | 2.0                                       | 2.2              | ND        |
| $\gamma$ -Tocotrienol  | 280/290                    | 0.7                                       | 0.7              | ND        |
|                        | 270/290                    | 0.3                                       | 0.3              | ND        |
|                        | 280/270                    | 2.2                                       | 2.5              | ND        |
| $\delta$ -Tocotrienol  | 280/290                    | 0.6                                       | 0.5              | ND        |
|                        | 270/290                    | 0.3                                       | 0.2              | ND        |
|                        | 280/270                    | 2.3                                       | 2.9              | ND        |
| Vitamin K <sub>1</sub> | 243/253                    | 2.0                                       | ND               | 1.9       |
|                        | 233/253                    | 1.4                                       | ND               | 1.3       |
|                        | 243/233                    | 1.5                                       | ND               | 1.4       |

<sup>1)</sup>Fluorescence ratios were calculated by dividing the values for two peak areas for each analyte obtained from separate chromatographic runs at two different excitation wavelengths, with the emission wavelength constant at 320 nm for vitamin E and 430 nm for vitamin K.

<sup>2)</sup>ND: not detected.

물질의 peak area를 excitation 파장 233, 243, 253 nm에서 확인하였으며 emission 파장은 430 nm로 고정하였다. 같은 파장에서 확인된 현미와 표준물질의 peak ratio를 비교한 결과, 녹두와 표준물질의 peak ratio를 비교한 결과는 Table 4에 나타내었다. 현미와 녹두의 비타민 함량과 표준물질을 이용하여 나타낸 peak ratio의 결과가 매우 비슷하게 나타나 다른 불순물이 포함되지 않음을 확인할 수 있었다.

## 요 약

본 연구는 곡류 5종과 두류 5종을 대상으로 조리 전후의 비타민 E와 K의 함량 변화를 확인하였다. 또한, 조리 중 발생하는 시료의 중량 변화와 비타민 함량 변화를 고려하여 영양소 보존율을 나타내었으며 분석방법을 검증하였다. 곡류와 두류 모두 끓인 후 중량이 크게 증가하였고 곡류의 비타민 E 영양소 보존율은 73.5~104.9%였으며 현미에서 가장 높고 귀리에서 가장 낮았다. 두류의 비타민 E 영양소 보존율은 88.8~125.3%였으며 영양소 보존율이 100% 이상인 것은 검은콩, 팥, 대두였다. 비타민 K의 영양소 보존율은 검정콩(107.2%), 강낭콩(104.8%), 대두(104.2%), 녹두(91.8%), 팥(69.5%) 순으로 나타났다. 분석방법을 검증하기 위하여 회수율, peak purity, 반복성 및 재현성을 측정하였다. 회수

율의 경우 곡류는 현미, 두류는 녹두를 이용하여 검증하였으며 88.8~102.7%로 나타났고 peak purity는 같은 파장에서 측정된 표준용액과 시료의 peak ratio가 매우 유사하였다. 반복성 및 재현성의 변동계수는 현미의  $\alpha$ -토코트리엔올, 녹두의  $\alpha$ -토코페롤과 비타민 K를 제외하곤 6% 이내로 우수하였다. 3가지 성분의 변동계수가 6%를 초과한 이유는 시료 중 함량이 너무 미량 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 농촌진흥청의 연구비 지원(과제번호 PJ013398 07)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Lee SM, Lee HB, Lee J. 2006. Comparison of extraction methods for the determination of vitamin E in some grains. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 35: 248-253.
2. Magalhães SC, Taveira M, Cabrita AR, Fonseca AJ, Valentão P, Andrade PB. 2017. European marketable grain legume seeds: Further insight into phenolic compounds profiles. *Food Chem* 215: 177-184.
3. Sabate J, Soret S. 2014. Sustainability of plant-based diets: back to the future. *Am J Clin Nutr* 100: 476-482.
4. Ulatowski LM, Manor D. 2015. Vitamin E and neurodegen-

- eration. *Neurobiol Dis* 84: 78-83.
5. Mene-Saffrane L, Pellaud S. 2017. Current strategies for vitamin E biofortification of crops. *Curr Opin Biotechnol* 44: 189-197.
6. Pompeu MA, Cavalcanti LFL, Toral FLB. 2018. Effect of vitamin E supplementation on growth performance, meat quality, and immune response of male broiler chickens: A meta-analysis. *Livest Sci* 208: 5-13.
7. Booth SL. 2009. Roles for vitamin K beyond coagulation. *Annu Rev Nutr* 29: 89-110.
8. Booth SL, Suttie JW. 1998. Dietary intake and adequacy of vitamin K. *J Nutr* 128: 785-788.
9. Ferland G. 2012. Vitamin K, an emerging nutrient in brain function. *BioFactors* 38: 151-157.
10. Zhang D, Hamauzu Y. 2004. Phenolics, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant activity of broccoli and their changes during conventional and microwave cooking. *Food Chem* 88: 503-509.
11. Rodriguez-Estrada MT, Penazzi G, Caboni MF, Bertacco G, Lercker G. 1997. Effect of different cooking methods on some lipid and protein components of hamburgers. *Meat Sci* 45: 365-375.
12. Ersoy B, Ozeren A. 2009. The effect of cooking methods on mineral and vitamin contents of African catfish. *Food Chem* 115: 419-422.
13. Lee BY, Son JR, Ushio M, Keiji K, Akio M. 1991. Changes of volatile components of cooked rice during storage at 70°C. *Korean J Food Sci Technol* 23: 610-613.
14. Kim SY, Hwang J, Park JS, Choi Y, Nam J, Lee JH, Seo D. 2017. Mineral contents in soybeans with different cooking methods. *Korean J Community Living Sci* 28: 525-535.
15. Sohn JW, Yum CA, Jang MS, Kim SK. 1987. Water uptake rate and degree of gelatinization during cooking of pressed, cutted and pearled barley. *Korean J Food Sci Technol* 19: 125-128.
16. Lee J, Suknark K, Kluvitse Y, Phillips RD, Eitenmiller RR. 1999. Rapid liquid chromatographic assay of vitamin E and retinyl palmitate in extruded weaning foods. *J Food Sci* 64: 968-972.
17. Jakob E, Elmadfa I. 2000. Rapid and simple HPLC analysis of vitamin K in food, tissues and blood. *Food Chem* 68: 219-221.
18. Miles CW, Ziyad J, Bodwell CE, Steele PD. 1984. True and apparent retention of nutrients in hamburger patties made from beef or beef extended with three different soy proteins. *J Food Sci* 49: 1167-1170.
19. Haroon Y, Bacon DS, Sadowski JA. 1986. Liquid-chromatographic determination of vitamin K1 in plasma, with fluorometric detection. *Clin Chem* 32: 1925-1929.
20. Jeon G, Lee J. 2009. Comparison of extraction procedures for the determination of capsaicinoids in peppers. *Food Sci Biotechnol* 18: 1515-1518.
21. Knecht K, Sandfuchs K, Kulling SE, Bunzel D. 2015. Tocopherol and tocotrienol analysis in raw and cooked vegetables: a validated method with emphasis on sample preparation. *Food Chem* 169: 20-27.
22. Kim SH, Yu BR, Chung IM. 2015. Changes in the contents and profiles of selected phenolics, soyasapogenols, tocopherols, and amino acids during soybean-rice mixture cooking: Electric rice cooker vs electric pressure rice cooker. *Food Chem* 176: 45-53.
23. Chun J, Lee J, Ye L, Exler J, Eitenmiller RR. 2006. Tocopherol and tocotrienol contents of raw and processed fruits and vegetables in the United States diet. *J Food Compos Anal* 19: 196-204.
24. Ottaway PB, Henry CJK, Chapman C. 2002. The stability of vitamins during food processing: vitamin K. In *The Nutrition Handbook for Food Processor*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. p 247-264.