

食品中のビタミンKに関する研究

近藤正夫^{*1}、高木里枝^{*2}、羽田野早苗^{*3}

Study On Content of Vitamin K in Foods

Masao KONDO, Rie TAKAGI and Sanae HATANO

Food Research Center, AITEC^{*1} Sugiyama Jogakuen University^{*2} Retired^{*3}

青シソ、小松葉、ほうれん草など緑色野菜に数 $\mu\text{g/g}$ のビタミン K_1 が含まれていた。油糧植物のエゴマの葉には $5.5 \sim 13.5 \mu\text{g/g}$ のビタミン K_1 が含まれていたが、エゴマ種子やエゴマ油脂にはビタミン K_1 はほとんど含まれていなかった。一方、大豆、菜種やエゴマと同じシソ科のシソには種子、油脂ともにビタミン K_1 が含まれ、食用植物の種類や部位によって含量が異なることが判明した。活性型であるビタミン K_2 は MK-7 の形態で納豆に含まれ、特定保健用食品の納豆には $16.5 \mu\text{g/g}$ の MK-7 が含まれていた。

1. はじめに

ビタミンKは、**図1**に示すようなナフトキノ骨格を有する脂溶性ビタミンの一群^{1, 2)}で、血液凝固や骨形成に關与する重要なビタミンである。自然界には植物に K_1 が、そして微生物や動物に K_2 が存在する。骨粗鬆症の予防効果³⁾が期待できることや、新生児・乳児出血症がビタミンKの欠乏から起きることなどから注目されている。また、日本食品標準成分表の五訂版から分析値が記載されるなど、今後分析のニーズが高まることが予想されるビタミンである。

一方、ビタミンKの欠乏は、骨粗鬆症や出血症の原因となるが、誤った食・生活習慣からも、ビタミンK欠乏と同様の機能不全が引き起こされる。そこで、ビタミンKの視点から望ましい食品や食生活を考える参考として、食品中のビタミンKの存在形態を調査した。

2. 実験方法

2.1 試料の前処理

日本食品標準成分表の五訂版記載の方法⁴⁾に従い、ビタミンKを抽出し、Sep-Pack シリカカートリッジやシリカゲル薄層クロマトグラフィーによって精製した。

2.2 ビタミンKの測定方法

日本分光工業(株)製ポンプPU-980、レオダイン製インジェクター7125、分離用のジーエルサイエンス(株)製逆相カラム Nucleosil 100-5C18 (4.6×150mm) (株)資生堂医理化テクノロジー製白金還元カラム RC-10、(株)日立製作所製分光蛍光光度計 F-3000、(株)島津製作所製インテグレーターC-R1A を組み合わせたHPLC-蛍光検出法⁵⁾によりビタミンKを測定した。溶出は、メタノール-エタノール(9:1, v/v)を1ml/minの流速で

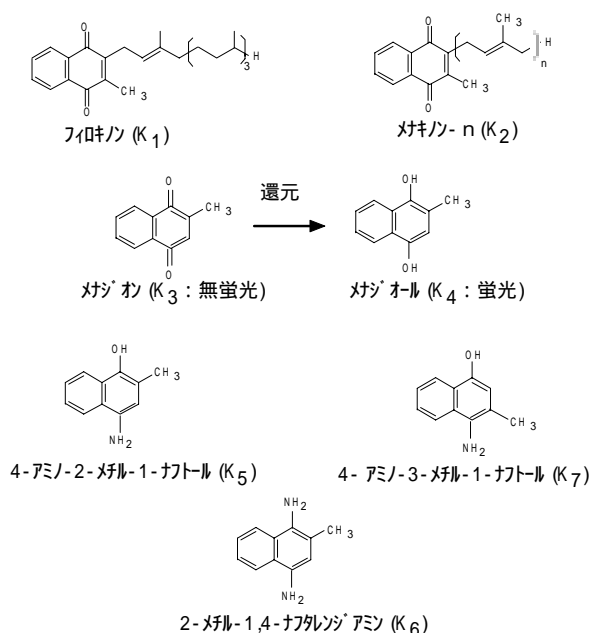


図1 ビタミンK同族体の化学構造

行った。

2.3 ビタミンK標準品

シグマ社製ビタミン K_1 、 K_2 (MK-4)、 K_3 を使用した。MK-7 は、(株)ホーネンコーポレーションより供与された標準品を使用した。なお、ビタミンKの測定に当たっては、ビタミン K_3 を内部標準として添加し、その回収率を用いてそれぞれの値を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ビタミンKの測定に影響を及ぼす因子

3.1.1 ビタミンKの測定に及ぼす光の影響

食品中のビタミンKの測定に先立ち、測定に影響を及ぼす因子について検討した。ビタミンKは光によって分

*1 食品工業技術センター 応用技術室 *2 椋山女学園大学 *3 前食品工業技術センター 応用技術室

解する⁶⁾ので、まず光の影響を調べた。

表1は、ビタミンK₁を例に、抽出、精製、濃縮などの前処理の段階で、室内灯による光の照射に留意しなかったもの(A)と、褐色ガラス器具を使用するなど、遮光するよう留意したもの(B)との、ビタミンK₁の回収率を比較した結果である。負荷したビタミンK₁量を100%とすると、光の照射に留意しない場合の回収率が69.2%であるのに対し、遮光するよう留意した場合には、回収率は80.2%まで向上した。このことから、ビタミンK₁が前処理の過程で、わずかながら光によって分解されることが確認された。したがって以下の実験では、試料の前処理から測定まで、可能な限り光の影響を受けないよう操作した。

表1 ビタミンK₁の回収率に及ぼす光の影響

処 理	V K ₁ 負荷量 (μg)	回収量 (μg)	回収率 (%)
(A) 非遮光	11.3	7.80	69.2
(B) 遮光	11.3	9.04	80.2

3.1.2 ビタミンKの測定に及ぼす加熱の影響

あらかじめ沸騰水で1分間茹がき、水洗いした後、軽く手で絞った小松菜と春菊、及び対照となる生野菜の状態の小松菜と春菊の計4種類を試料とし、ビタミンK₁を測定した結果が表2である。生状態のビタミンK₁含量に対し、茹でた小松菜では1.1倍、茹でた春菊では1.3倍のビタミンK₁含量であった。これは、脂溶性のビタミンK₁が加熱によって損なわれないのに対し、茹でる処理により水溶性の成分が試料から除去された結果、ビタミンK₁含量が増加したものと考えられる。

表2 ビタミンK₁の測定に及ぼす加熱の影響

処 理	ビタミンK ₁ 含量 (μg/g)	
	春 菊	小松菜
生	4.43	5.68
茹 で	5.74	6.31

3.2 野菜のビタミンK含量

まずビタミンK₁を含むことが予想される緑色野菜を

測定した。すると表3に示すように、青シソ、小松菜、ほうれん草などに7.43~0.70μg/gのビタミンK₁が含まれていた。一方、白色茎部、白色野菜、根菜類にはビタミンK₁が少ないことから、ビタミンK₁は光合成と関係があることが推測される。

表3 野菜のビタミンK₁含量

野 菜	ビタミンK ₁ 含量 (μg/g)
青シソ	7.43
小松菜	5.68
ほうれん草	4.90
春 菊	4.43
ブロッコリー	2.80
みつば	2.80
なばな	1.73
セロリ(葉)	0.70
セロリ(茎)	0.13

3.3 油糧種子と油脂のビタミンK含量

ビタミンKは脂溶性のビタミンなので、油糧種子と油脂のビタミンKの存在形態に興味を持たれる。そこで、油糧種子と油脂のビタミンK₁との関係を調べた。

図2は食品分析表に記載されている分析値を基に、原料のビタミンK含量と油脂のビタミンK含量とを図示したものである。原料種子と油脂の両方の値が記載されているものについては、点線のように明瞭な正の相関が見られた。

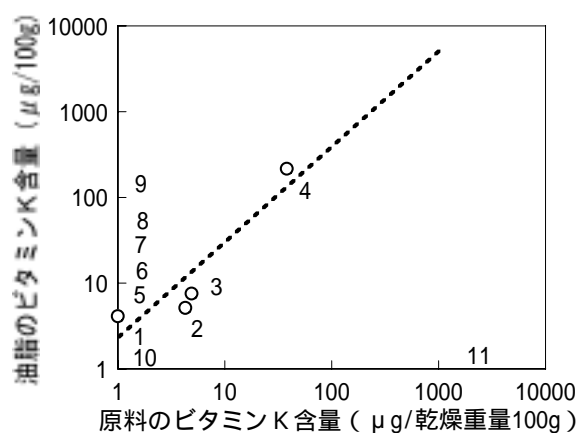


図2 植物油脂と原料のビタミンK含量

- 1 落花生油 2 とうもろこし油 3 ゴマ油 4 大豆油
5 サフラワー油 6 ひまわり油 7 米糠油 8 オリーブ油
9 菜種油 10 エゴマ種子 11 しその実

次に、アレルギー体質の改善効果が立証されている - リノレン酸を高濃度に含有するエゴマ油との関連から、エゴマについて調べた。エゴマの葉には、その種類により差はあるものの、表4に示すように1g中に5.5~13.5 μgという高濃度のビタミンK₁が含まれていた。ところが表5に示すように、予想に反してエゴマ種子や市販エゴマ油（品名：食用しそ油）には、ビタミンK₁はほとんど含まれていなかった。

これに対し、大豆や菜種など他の油糧植物には、種子、油脂ともにビタミンK₁が含まれていた。また、エゴマと同じシソ科の青シソには、表1で示したように葉にはビタミンK₁が豊富に含まれており、種子、油脂にも少量ながらビタミンK₁が含まれていた。これらの結果から、ビタミンK₁含量は食用植物の種類や、植物の部位によって異なることが推測された。

表4 エゴマ葉のビタミンK₁含量

系統由来	ビタミンK ₁ (μg/g)
福島在来	13.52
韓国在来	10.94
韓国葉採用	8.21
長野在来	8.19
名倉在来	8.16
中国油用	5.48

表5 植物油脂と原料種実のビタミンK₁含量

種類	ビタミンK ₁ (μg/g)	
	種実	油脂
エゴマ	0.00	0.00
シソ	0.12 (種)	0.10
	1.67 (実)	-
大豆	0.55 (乾燥)	1.13
菜種	0.03	0.83

3.4 納豆のビタミンK₂含量

人において、骨形成や血液凝固で機能する活性型のビタミンKは、メナキノンであるビタミンK₂とされている⁷⁾。このビタミンK₂が含まれている食品の代表が納

豆である。そこで市販の納豆にどれほどのビタミンK₂が含まれているかを調べた結果が表6である。

ビタミンK₂は、いずれの市販納豆においても、側鎖のイソプレノイド基が7個付いたMK-7の形態で存在しており、それぞれ2.9~16.5 μg/gのMK-7が含まれていた。特に、特定保健用食品の納豆には16.5 μg/gという顕著な量のMK-7が含まれていた。

表6 市販納豆のビタミンK₂ (MK-7) 含量

製品	MK-7 (μg/g)
A社製納豆(1)	16.52
A社製納豆(2)	9.22
B社製納豆	7.21
C社製納豆	3.45
D社製納豆	2.93

3.5 大豆関連食品及び素材のビタミンK含量

大豆は各種食品の原料として利用されているばかりでなく、オカラ等の廃棄物も利用されている。そこで、大豆関連食品及び素材のビタミンK含量を調べた結果が表7である。

大豆を原料とする食品の一つに豆味噌がある。味噌製造においては、品質管理上、*Bacillus*属細菌の汚染を防止することが重要となっている。そのため、味噌製造時に乳酸菌によって、微生物汚染を制御する方法などが開発されている。表7に示すように、抗菌性乳酸菌を利用して製造されたセンター製豆味噌⁸⁾も、従来法で製造された市販豆味噌も、大豆由来の少量のビタミンK₁だけが含まれていた。*Bacillus*属細菌がビタミンK₂を生産することから判断すると、*Bacillus*属細菌による汚染はほとんどないものと考えられる。

表7 大豆関連食品及び素材のビタミンK含量

食品及び素材	ビタミンK含量 (μg/g)	
	ビタミンK ₁	ビタミンK ₂
センター製豆味噌	0.30	0.00
市販豆味噌	0.18	0.00
乾燥オカラ	0.30	0.00
大豆煮汁粉末	0.00	0.00

また、乾燥オカラにはビタミンK₁が少量しか含まれず、大豆煮汁粉末にはビタミンK₁、K₂ともに含まれていなかった。このことから、乾燥オカラや大豆煮汁粉末を培地として納豆菌を培養し、ビタミンK₂を生産することができれば、乾燥オカラや大豆煮汁粉末が、ビタミンK₂生産の原料として活用できるものと考えられる。

4. 結び

今日、高齢者や過度のダイエットに陥る若年女性に、骨の形成や機能の低下が危惧されている。それに伴い、骨形成に寄与することを目的とした、カルシウムや、ビタミンDを添加した食品が市場に出回っている。しかし、骨形成にはさらにビタミンK₂が必須である。今回の知見をもとに、乾燥オカラや大豆煮汁粉末など食品廃棄物から、ビタミンK₂を含む食品素材の製造法が確立され、ビタミンK₂の供給源として活用されることが望まれる。また、ビタミンKの視点から望ましい食品が開発されることを期待したい。

文献

- 1) 日本ビタミン学会編：ビタミン学 [] 脂溶性ビタミン，P237(1980)，東京化学同人
- 2) 日本ビタミン学会編：ビタミンハンドブック 脂溶性ビタミン，P37(1989)，化学同人
- 3) 腰原康子：ビタミン，**72**(11)，641(1998)
- 4) 財団法人日本食品分析センター編：五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説，P150(2000)，中央法規出版
- 5) 坂野俊行ほか：ビタミン，**62**(8)，393(1989)
- 6) 平池秀和：ビタミン，**72**(11)，631(1998)
- 7) 佐藤俊郎，大谷豊：食品と開発，**35**(7)，4(2000)
- 8) 加藤丈雄：食科工，**47**，752(2000)