

中国传统发酵豆制品维生素 K₂ 含量分布

李保龙¹ 向雪松² 祁邦国¹ 何国忠³ 刘小兵² 张雪松² 张必科¹

1 中国疾病预防控制中心,北京 102200;2 中国疾病预防控制中心营养与健康所,国家卫生健康委微量元素与营养重点实验室,北京 100050;3 昆明医科大学,昆明 650000

摘要:目的 测定不同类型的发酵豆制品中维生素 K₂ 含量,分析维生素 K₂ 含量的差异。方法 综合考虑中国传统发酵豆制品(豆豉、腐乳、豆酱)工艺、地域、销量、原料、风味等因素,纳入 98 种典型发酵豆制品,运用高效液相色谱法测定发酵豆制品中维生素 K₂ 主要亚型的含量,并分析主要的影响因素。结果 中国豆类发酵食品普遍含有维生素 K₂,且以甲萘醌-7 亚型为主。豆豉的维生素 K₂ 含量最高,为 437.55 μg/100 g,腐乳和豆酱中维生素 K₂ 含量较低,分别为 7.48 μg/100 g 和 2.47 μg/100 g。细菌型豆豉中维生素 K₂ 含量(403.94 μg/100 g)高于毛霉型豆豉(232.98 μg/100 g)和米曲霉型豆豉(81.00 μg/100 g)($P < 0.05$),黄豆型豆豉(610.41 μg/100 g)中维生素 K₂ 含量大于黑豆型豆豉(178.08 μg/100 g)($P < 0.05$),干豆豉中维生素 K₂ 含量(1517.45 μg/100 g)高于水豆豉(297.58 μg/100 g)($P < 0.05$);而不同类型和地区的豆酱和腐乳中维生素 K₂ 含量差异无统计学意义($P > 0.05$)。结论 中国发酵豆制品中普遍含有维生素 K₂,其含量主要受发酵微生物以及加工工艺的影响。

关键词:发酵豆制品 维生素 K₂ 高效液相色谱

中图分类号:O657.7 R151.3 文献标志码:A

DOI:10.19813/j.cnki.weishengyanjiu.2023.03.018

Distribution of vitamin K₂ content in Chinese traditional fermented soybean products

Li Baolong¹, Xiang Xuesong², Qi Bangguo¹, He Guozhong³,
Liu Xiaobing², Zhang Xuesong², Zhang Bike¹

1 Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102200, China; 2 Key Laboratory of Trace Element Nutrition, National Health Commission of the People's Republic of China; National Institute for Nutrition and Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China; 3 Kunming Medical University, Kunming 650000, China

ABSTRACT: OBJECTIVE To determine the content of vitamin K₂ in different types of fermented bean products and analyze the difference of vitamin K₂ content. **METHODS** A total of 98 kinds of typical fermented bean products were included in Chinese traditional fermented bean products (Douchi, Sufu, soybean paste). Process, region, sales volume, raw materials and flavor were considered, and the content of vitamin K₂ in fermented bean products was determined by high performance liquid

基金项目:教育部科学研究重大课题攻关项目(No. 21JZD039);北京市科技计划课题(No. Z191100008619006)

作者简介:李保龙,男,硕士研究生,研究方向:公共卫生,E-mail:libaolong828@163.com

通信作者:张雪松,男,副研究员,研究方向:食物营养,E-mail:zhangxs@nih.chinacdc.cn

张必科,男,主任技师,研究方向:流行病与卫生统计,E-mail:zhangbk@chinacdc.cn

chromatography. **RESULTS** Chinese bean fermented foods generally contained vitamin K₂, and the subtype menaquinone-7(MK-7) was the main one. The content of vitamin K₂ in Douchi was the highest (437.55 μg/100 g), the content of vitamin K₂ in Sufu and Soybean paste were lower (7.48 μg/100 g and 2.47 μg/100 g). The content of vitamin K₂ in bacterial Douchi was higher than that in Mucor type and Aspergillus oryzae type which were 403.94, 232.98 and 81.00 μg/100 g ($P < 0.05$). Soybean type Douchi was higher than that in black bean type of Douchi which were 610.41, 178.08 μg/100 g ($P < 0.05$), and the content of vitamin K₂ in dry Douchi was higher than the content of vitamin K₂ in water Douchi which were 1 517.45 μg/100 g, 297.58 μg/100 g ($P < 0.05$). However, there were no significant difference in the content of vitamin K₂ in Soybean paste and Sufu in different types and regions ($P > 0.05$). **CONCLUSION** Vitamin K₂ is widely contained in Chinese fermented bean products, and its content is mainly affected by fermentation microorganisms and processing technology.

KEY WORDS: fermented bean products, vitamin K₂, high performance liquid chromatography

豆豉、腐乳、豆酱是最常见的发酵豆制品,在中国人的日常饮食中占有重要的地位。发酵豆制品带来的健康益处被越来越多的研究认可,特别是在微生物作用下产生的维生素 K₂ 及其健康作用逐渐引起了广泛关注。维生素 K₂ 在大豆本身中没有,经微生物发酵才能产生,是人体中不可缺少的重要维生素之一^[1]。维生素 K₂ 不仅促进凝血酶原与磷酸脂质体结合而发生凝血过程,同时还可以直接参与骨骼代谢,对心血管疾病有积极作用^[2],与多种抗肿瘤药有协同作用^[3],对肝癌、肝硬化的治疗以及肝再生等方面具有良好的促进作用^[4]。随着维生素 K₂ 的健康效应逐渐得到认可,2016年我国开始将维生素 K₂ 作为食品营养强化剂用于儿童和孕妇的调制乳粉中^[5],许可纳豆中维生素 K₂ 作为食品营养强化剂^[6]。

目前,国内维生素 K₂ 含量研究仅限于少数酸奶,配方奶粉和一些禽肉类、畜肉类、鱼虾、蟹贝类以及少量豆制品等食物^[7]。维生素 K₂ 在膳食指南中的适宜摄入量也仅在有限的几个国家被确定^[8],至今还没有足够的资料确定可耐受的上限值、推荐每日摄入量或区分维生素 K₁ 和维生素 K₂ 的需要量。在 30 个国家的食物成分数据库中,给出维生素 K 含量的仅有 7 个^[9]:英国和德国给出了维生素 K₁ 的含量;芬兰报告了维生素 K 的总量;丹麦、瑞典和加拿大给出了维生素 K 的含量,但未说明是否含有维生素 K₂ 及其含量水平,只有美国给出了维生素 K₂ 的食物含量数据,但是部分数据是不全面的。本研究采集不同地区不同类型的发酵豆制品,测定其维生素 K₂ 含量,分析其维生素 K₂ 产生差异的原因,为我国传统发

酵豆制品营养成分的研究提供基础科学数据。

1 材料和方法

1.1 样品

于 2022 年 2 月,按照腐乳、豆豉、豆酱的工艺类型分类,综合考虑地域、销量、原料、风味等因素,从线上线下购买全国代表性样品,共采集腐乳、豆豉、豆酱共计 98 种豆类发酵食品。包含豆豉 43 种:工艺上包括米曲霉型、毛霉型、细菌型;原料上分为黄豆、黑豆;类型上有水豆豉、干豆豉;地域(南方地区是我国豆豉、豆酱的主要消费地区)主要来自西南(重庆、贵州、四川)、华南(广东、广西)、华东(山东、江西)、华中(湖南、湖北)。腐乳 37 种:工艺上包括青方、白方(醉方、糟方)、红方,地域来自华东(上海、江西、江苏、浙江)、华北(北京)、华南(广东、广西)、西南(重庆、四川)、东北(黑龙江、吉林)、华中(湖南);豆酱类发酵制品 18 种:工艺上包含豆瓣酱、黄豆酱、普宁豆酱,地域来自西南(四川)、华南(广东)、其他(湖北、山东、黑龙江、辽宁)。

1.2 检测方法

食物中维生素 K₂ 含量测定方法参照文献[12]。

1.3 标准溶液的配制

准确称量维生素 K₂ 标准品,以流动相为溶剂,分别配制维生素 K₂ 混合标准溶液系列,浓度分别为 0.025、0.050、0.10、0.30、0.50 和 1.0 μg/mL。

1.4 测定条件

Atlantis T3 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);

锌还原柱:柱长 50 mm,内径 4.6 mm;荧光检测器:激发波长 326 nm,发射波长 410 nm;流速 1.0 mL/min;进样量 20 μ L;流动相:甲醇-四氢呋喃(9:1,V/V)。

1.5 质量控制

本次实验中四烯甲萘醌(menaquinone-4, MK-4)、七烯甲萘醌(menaquinone-7, MK-7)及九烯甲萘醌(menaquinone-9, MK-9)的检出限(limit of determination, LOD)分别为 20.0、50.0 和 50.0 ng/100 g,定量限(limit of quantification, LOQ)分别为 60.0、150.0 和 150.0 ng/100 g。所测得的相对标准偏差均小于 7%。MK-4、MK-7、MK-9 不同水平的加标回收率分别为 85.7%~124%、85.0%~114%、61.3~104%,相对标准偏差均小于 6% ($n=6$),该方法精密度和准确度均在可接受范围,可适用于食品中维生素 K_2 的定性定量分析。

1.6 统计学分析

应用 R 软件对获得的数据进行统计分析,按照类型、原料、菌型、地区等进行分组分析,进行正态性检验后。符合正态性,采用独立样本 t 检验或方差分析,定量资料用均数来描述;不符合正态性检验,使用 Wilcoxon 秩和检验或 Kruskal-Wallis

秩和检验,定量资料用中位数来描述,两两比较用 Student-Newman-Keuls 法,检验水准 $\alpha=0.05$ 。

2 结果

2.1 不同类型的豆制品维生素 K_2 含量

由表 1 可见,豆类发酵食品均含有维生素 K_2 ,豆豉、腐乳和豆酱中维生素 K_2 差异有统计学意义($F=9.94, P<0.05$),其中豆豉、腐乳和豆酱中维生素 K_2 平均含量分别为 437.55、7.48 和 2.47 μ g/100 g;豆豉中维生素 K_2 的含量高于腐乳和豆酱。豆豉和豆酱中维生素 K_2 差异有统计学意义($q=-117.19, P<0.05$),豆豉和腐乳中维生素 K_2 差异有统计学意义($q=-176.16, P<0.05$),腐乳和豆酱维生素 K_2 含量之间差异无统计学意义($q=330.41, P>0.05$)。

在 3 种类型的豆制品中 MK-7 普遍存在且含量均高于其他亚型。豆豉样品均检出 MK-7,11 种检出少量 MK-4,11 种检出少量 MK-9。仅有部分腐乳检出维生素 K_2 ,1 种腐乳中检出 MK-4,21 种腐乳中检出 MK-7,17 种腐乳中检出 MK-9。17 种豆酱含有少量 MK-7,5 种豆酱中检出 MK-9,13 种豆酱中检出 MK-4。

表 1 不同类型豆制品维生素 K_2 含量

豆制品	样本量	四烯甲萘醌			七烯甲萘醌			μ g/100 g
		平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	
豆豉	43	0.23	Tr	Tr~1.73	448.59	202.08	0.61~3121.45	
腐乳	37	0.04	Tr	Tr~1.35	7.09	Tr	Tr~61.74	
豆酱	18	0.08	0.06	Tr~0.26	2.36	1.48	Tr~8.19	
豆制品	九烯甲萘醌			维生素 K_2				
	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围		
豆豉	0.71	Tr	Tr~19.24	437.55	191.72	0.61~3121.50		
腐乳	0.90	Tr	Tr~4.25	7.48	Tr	Tr~63.96		
豆酱	0.03	Tr	Tr~0.16	2.47	1.53	Tr~8.19		

注:Tr:未检出

2.2 豆豉维生素 K_2 含量

由表 2 可见,不同加工工艺豆豉的维生素 K_2 含量差异有统计学意义($H=13.43, P<0.05$),细菌型豆豉(401.14 μ g/100 g)高于米曲霉型(43.58 μ g/100 g)和毛霉型豆豉(151.15 μ g/100 g)。不同地区豆豉的维生素 K_2 含量差异无统计学意义($H=7.25, P>0.05$)。不同原料豆豉的维生素 K_2 含量差异有统计学意义($Z=297, P<0.05$),黄豆型豆豉(326.51 μ g/100 g)高于黑豆型(73.33 μ g/100 g)。

贵州地区干豆豉维生素 K_2 含量(1517.45 μ g/100 g)高于水豆豉(297.58 μ g/100 g) ($F=$

5.82, $P<0.05$)。日本纳豆和中国水豆豉维生素 K_2 含量差异无统计学意义($t=-1.55, P>0.05$)。华中地区(117.39 μ g/100 g)和华南地区(44.61 μ g/100 g)米曲霉型豆豉维生素 K_2 含量差异无统计学意义($t=1.375, P>0.05$)。

2.3 腐乳维生素 K_2 含量

由表 3 可见,白方腐乳、青方腐乳和红方腐乳维生素 K_2 含量差异无统计学意义($H=2.13, P>0.05$)。不同地区差异无统计学意义($H=6.47, P>0.05$),但在组间两两比较时,华北地区高于华东地区($q=6.13, P<0.05$)。

表 2 豆豉中维生素 K₂ 亚型含量

µg/100 g

类别	样本量	四烯甲萘醌			七烯甲萘醌			九烯甲萘醌			维生素 K ₂		
		平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围
原料													
黄豆	27	0.22	Tr	Tr~1.65	610.07	326.51	0.61~3121.45	0.12	Tr	Tr~1.01	610.41	326.51	0.61~3121.50
黑豆	16	0.26	Tr	Tr~1.73	176.11	72.51	7.23~824.21	1.74	Tr	0~19.24	178.08	73.33	7.85~845.19
工艺 ⁽¹⁾													
米曲霉型	12	0.21	Tr	Tr~1.51	79.99	43.58	7.23~315.02	0.80	0.62	Tr~4.97	81.00	43.58	7.99~315.98
毛霉型	6	0.16	Tr	Tr~0.94	232.27	151.15	0.61~698.11	0.11	Tr	Tr~0.62	232.98	151.15	0.61~699.12
细菌型	13	0.02	Tr	Tr~0.16	403.84	401.14	123.90~852.95	0.08	Tr	Tr~1.01	403.94	401.14	123.90~852.95
地区 ⁽²⁾													
华南	7	0.22	Tr	Tr~1.51	47.11	48.51	7.23~104.13	0.46	0.62	0~1.21	47.79	48.51	7.85~104.76
华东	6	0.29	Tr	Tr~1.73	308.76	161.91	10.17~824.21	3.21	Tr	Tr~19.24	321.25	161.91	10.17~845.19
华中	8	0.41	Tr	Tr~1.65	367.08	78.46	7.36~2206.55	0.80	Tr	Tr~4.97	368.30	78.40	7.99~2208.20
西南	16	0.22	Tr	Tr~1.30	706.25	394.22	0.61~3121.45	0.11	Tr	Tr~1.01	706.58	394.22	0.61~3121.50

注:(1)有些豆豉的工艺不明确,因此未纳入分析;(2)6种纳豆未纳入分析;Tr:未检出

表 3 腐乳中维生素 K₂ 亚型含量

µg/100g

类别	样本量	四烯甲萘醌			七烯甲萘醌			九烯甲萘醌			维生素 K ₂		
		平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围
种类													
白方	25	Tr	Tr	Tr	4.35	Tr	Tr~35.07	0.43	Tr	Tr~4.25	4.78	Tr	Tr~35.07
红方	6	Tr	Tr	Tr	15.61	7.40	0~61.74	0.37	Tr	Tr~2.22	15.97	7.40	Tr~63.96
青方	6	0.23	Tr	Tr~1.35	9.37	7.59	0~24.17	Tr	Tr	Tr	9.59	8.27	Tr~24.17
地区													
华南	6	Tr	Tr	Tr	2.77	Tr	Tr~16.64	Tr	Tr	Tr	2.77	Tr	Tr~16.64
华北	10	Tr	Tr	Tr	7.75	3.68	Tr~19.28	0.62	Tr	Tr~2.39	8.38	4.71	Tr~21.65
西南	7	Tr	Tr	Tr	17.37	7.68	Tr~61.74	0.32	Tr	Tr~2.22	17.69	7.68	Tr~63.96
华东	9	Tr	Tr	Tr	0.11	Tr	Tr~0.61	0.50	Tr	Tr~4.25	0.61	Tr	Tr~4.86
东北 ⁽¹⁾	4	0.33	Tr	0~1.35	10.48	7.59	2.55~24.17	Tr	Tr	Tr	10.81	8.27	2.55~24.17
华中 ⁽¹⁾	1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr

注:(1)样本量少,未做统计学分析;Tr:未检出

2.4 豆酱维生素 K₂ 含量

区豆瓣维生素 K₂ 含量差异无统计学意义 ($H = 1.19, P > 0.05$)。

由表 4 可见,红油豆瓣和黄豆酱维生素 K₂ 含量差异无统计学意义 ($Z = 23, P > 0.05$)。不同地

表 4 豆酱中维生素 K₂ 亚型含量

µg/100g

类别	样本量	四烯甲萘醌			七烯甲萘醌			九烯甲萘醌			维生素 K ₂		
		平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围	平均值	中位数	范围
种类													
红油豆瓣	8	0.15	0.14	Tr~0.26	2.78	1.75	Tr~7.51	Tr	Tr	Tr	2.93	1.98	Tr~7.77
黄豆酱	7	0.02	Tr	Tr~0.05	2.51	1.44	0.33~8.19	0.02	Tr	Tr~0.11	2.55	1.44	0.33~8.19
普宁豆酱 ⁽¹⁾	3	0.08	0.09	0.08~0.09	1.40	1.53	0.17~2.52	0.07	0.03	0.01~0.16	1.48	1.63	0.28~2.76
地区													
华南	6	0.06	0.07	Tr~0.09	1.17	1.11	0.17~2.52	0.04	0.02	Tr~0.16	1.27	1.18	0.33~2.76
西南	7	0.15	0.15	Tr~0.26	3.00	1.91	Tr~7.51	Tr	Tr	Tr	3.15	2.13	Tr~7.77
其他	5	0.03	Tr	Tr~0.10	3.21	1.44	0.50~8.19	0.02	Tr	Tr~0.11	3.26	1.44	0.50~8.19

注:(1)样本量少,未做统计学分析;Tr:未检出

3 讨论

本研究结果表明,我国豆类发酵食品中普遍含有维生素 K₂,但是不同种类发酵豆制品维生素 K₂ 含量差异很大,整体上看豆豉>腐乳>豆酱,而

且同类发酵食品,不同类型也存在较大差异,这与邓梦雅等^[10]的结果一致。在不考虑加工工艺的情况下,豆豉中维生素 K₂ 的含量无地域差异;即使考虑加工工艺的情况下,华中地区和华南地区

的米曲霉型豆豉中维生素 K₂ 的含量差异无统计学意义,说明地域对豆豉中维生素 K₂ 的含量影响较小,可能是由于工业化生产中人为控制生产环境导致地域的影响被掩盖。此外,以黄豆为原料的豆豉中维生素 K₂ 的含量高于以黑豆为原料的豆豉,这可能是受黄豆和黑豆中原有的营养物质影响,也可能是由于不同的豆类需要采用不同的加工工艺造成的。在同一地区中,干豆豉中维生素 K₂ 的含量高于水豆豉,这可能是由于水豆豉中水分的比重含量较高造成的。腐乳平均含量为 7.48 μg/100 g,这与邹莲蓬^[9]的研究结果近似,而本研究有的样品中不含维生素 K₂,这种现象普遍存在于白方、红方、青方中,而白方、红方、青方腐乳中维生素 K₂ 含量差异无统计学意义,说明腐乳中的维生素 K₂ 的产生与腐乳的类型无关。而豆酱中维生素 K₂ 的含量普遍偏低,且各种豆酱的维生素 K₂ 含量差异无统计学意义,可能是由于豆酱中普遍含有食品添加剂,也可能是豆酱生产中特殊工艺造成的。

本研究及国外研究结果均表明,MK-7 是发酵豆制品的主要亚型^[11]。发酵豆制品中含有的多种微生物,包括草分枝杆菌、大肠杆菌、纳豆乳杆菌和金黄色葡萄球菌等,可产生甲萘醌^[12-13],MK-7 的产生主要与发酵过程中上述微生物有关。本研究显示细菌型豆豉的维生素 K₂ 的含量明显高于米曲霉型和毛霉型,说明细菌可能促进维生素 K₂ 的合成。华中地区的米曲霉型豆豉维生素 K₂ 的含量高于华南地区的米曲霉型豆豉,可能是由于不同的地理环境、气候改变微生物的数量进而导致 MK-7 的差异。在纳豆中只检测出 MK-7,这与 SATO 等^[12]的结论一致,可能与纳豆中枯草芽孢杆菌是优势菌群有关。3 种类型发酵豆制品中 MK-4 含量均很少,特别是豆豉和豆酱中只有微量的 MK-4,这与 MK-4 主要存在于畜肉、禽蛋类、乳类和菌类中的结果一致^[9]。MK-9 在食品中相关研究较少,有文献报道在奶酪制品和凯菲尔样品中检测到 MK-9^[14],而本研究 MK-9 仅存在于米曲霉型豆豉和部分腐乳中,这些豆豉和腐乳与奶酪制品中可能含有相似的微生物。

本研究发现,影响维生素 K₂ 的最主要因素是加工工艺,但是根据加工工艺对豆豉的菌型进行分类,这样的分类不一定跟产生的维生素微生物相关,要准确分析出微生物与维生素 K₂ 的关联性,还需要通过 16 S 或者宏基因组检测样品的微生物,并进行关联性分析。此外,本研究采样量达

到 98 种,已经高于国内外同类型的研究,加工工艺、地域、类型都达到了统计学要求,但是还需要扩大样本量以获得更好的代表性。

参考文献

- [1] 许薇. 维生素 K₂ 的合成研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.
- [2] 杨学颖, 赵培佐, 陈杰鹏, 等. 维生素 K₂ 对心血管疾病作用的研究进展[J]. 中国微生态学杂志, 2019,31(9): 1110-1116.
- [3] 蒋雨薇, 饶智国. 维生素 K₂ 抗肿瘤作用的研究进展[J]. 实用癌症杂志, 2015,30(1): 156-158.
- [4] 杨学颖, 刘璐璐, 陈杰鹏, 等. 维生素 K₂ 对肝脏的保护作用[J]. 中国微生态学杂志, 2019,31(8): 985-988.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全标准与监测评估司第 8 号 [EB/OL]. [2016-06-15]. 关于海藻酸钙等食品添加剂新品种的公告. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s7890/201606/125c3d8fa2034de3b7d52a82608709d2.shtml>.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准食品营养强化剂使用标准:GB 14880—2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [7] 孔凡华, 郭倩, 白沙沙, 等. 高效液相色谱法测定食品中维生素 K₁ 和维生素 K₂ 的含量[J]. 食品工业科技, 2021,42(4): 226-231.
- [8] 李梓民, 胡余明, 潘丽莉, 等. 人体维生素 K 需要量及安全摄入量范围的研究进展[J]. 卫生研究, 2011,40(5): 674-678.
- [9] 邹莲蓬. 食品中维生素 K₂ 测定方法的建立与应用[D]. 北京:中国疾病预防控制中心, 2019.
- [10] 邓梦雅, 彭祖茂, 朱丽, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定食品中维生素 K₂ 的含量[J]. 食品工业科技, 2019,40(19): 240-244.
- [11] SATO T, INABA N, YAMASHITA T. MK-7 and its effects on bone quality and strength[J]. Nutrients, 2020,12(4):965.
- [12] SATO T, YAMADA Y, OHTANI Y, et al. Production of menaquinone (vitamin K₂)-7 by *Bacillus subtilis*[J]. J Biosci Bioeng,2001,91(1): 16-20.
- [13] BENTLEY R, MEGANATHAN R. Biosynthesis of vitamin K (menaquinone) in bacteria[J]. Microbiol Rev, 1982,46(3): 241-280.
- [14] SCHURGERS L J, VERMEER C. Determination of phyloquinone and menaquinones in food. Effect of food matrix on circulating vitamin K concentrations [J]. Haemostasis, 2000,30(6): 298-307.