

저장 온도 및 상대습도가 비타민 정제 중 수용성 비타민 함량의 변화에 미치는 영향

이재황 · 김세곤¹ · 이동언¹ · 박석준¹ · 이진희¹ · 이강표¹ · 김동섭² · 최성원³ · 백무열*
경희대학교 생명자연과학연구원, ¹CJ(주) 식품연구소, ²국립밀양대학교 식품과학과, ³(주)그린바이오텍

Effects of Temperature and Relative Humidity on Water Soluble Vitamin Contents in Commercial Vitamin Tablet

Jae-Hwang Lee, Sae-Gon Kim¹, Dong-Un Lee¹, Seok-Jun Park¹, Jin-Hee Lee¹, Kang-Pyo Lee¹, Dong-Seob Kim², Sung-Won Choi³, and Moo-Yeol Baik*

Institute of Life Science and Resources and Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University

¹*CJ Foods R&D*

²*Department of Food Science, Milyang National University*

³*Green Biotech Co. Ltd.*

Effects of temperature and relative humidity on contents of water-soluble vitamins (vitamins B₁, B₂, B₃, B₆, and C) of two commercial tablets ("Multivitamin Dandelion" and "Chewable vitamin C") were investigated. When stored at various temperatures (25, 35, and 45°C) with cap, all measured vitamins were stable and degraded very slowly during 24 weeks of storage; low relative humidity (11% RH) without cap also provided stability during storage period. At higher relative humidities (75 and 100% RH), contents of all water-soluble vitamins, except vitamins B₂ and B₃, decreased significantly at early storage period. These results showed that stability of water-soluble vitamins is highly dependent on relative humidity rather than storage temperature.

Key words: water-soluble vitamin, vitamin tablet, stability, temperature, humidity

서 론

식품에도 극히 소량만 존재하는 비타민은 고등동물의 성장과 생명 유지에 필수적인 물질로서 고등동물의 체내에서는 전혀 합성되지 않거나 필요한 만큼 합성되지 않아 반드시 식품으로부터 섭취해야 한다. 비타민은 소량으로 신체 기능을 조절한다는 점에서 호르몬과 비슷하다. 그러나 호르몬은 신체의 내분비 기관에서 분비되지만 비타민은 외부로부터 섭취되어야 한다는 점이 다르다. 인체가 스스로 합성할 수 있는 비타민은 나이아신과 비오틴, 비타민 D 정도다. 나머지 대부분의 비타민은 모두 음식을 통해 섭취해야 한다(1).

식품 중의 비타민의 안정성에 대한 연구는 많이 수행되었지만, 대부분 정해진 모델 시스템에서의 안정성에 대한 연구이며, 복잡한 식품 시스템에서 이들 비타민들의 특성을 예측하기에는 부족한 감이 있다(2). 또한 각 비타민들이 어떤 화학적 형

태로 존재하는가도 이들 비타민들의 안정성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다(2). 국내의 경우 대부분의 비타민의 안정성에 관한 연구는 식품의 가공 중의 손실에 국한되어 왔으며(3), 가공 식품의 저장 중 비타민의 손실에 대해서도 포장 방법이 다른 오렌지 주스 중의 비타민 C의 함량 변화(4), 야채 생즙에서의 비타민 C의 함량 변화(5) 등 한정적인 연구가 진행되어 있는 실정이지만 외국의 경우 액상 분유 또는 조제 분유 중의 비타민 함량의 변화를 장기간에 걸쳐 조사한 연구 결과도 보고되고 있다(6). 그러나 이 경우에도 개봉을 하지 않은 상태의 저장 안정성에 대한 연구에 국한 되어 있는 실정이다. 또한 최근에 시판되고 있는 25개 건강 식품(정제 및 앰플)을 한가지 온도 조건인 40°C의 온도에서 30일간 저장 하면서 저장 중 ascorbic acid의 함량 변화를 보고한 바에 따르면 가공 조건이나 저장 중 최고 24.8%의 손실이 있었으며, 저장 중 ascorbic acid의 손실에 단백질 함량, 상대습도, 회분 함량 및 과당의 함유량이 매우 중요한 영향을 주는 것으로 보고하였다(7). 비타민 A의 효능을 가지는 β-carotene을 encapsulation한 후 수분 함량에 따라 저장 하면서 비타민 A의 손실을 연구한 논문에서는 수분 함량 보다는 encapsulation material중의 결정화 정도가 더 큰 영향을 주었다고 보고하였다(8).

최근 사회가 발전하면서 건강보조식품에 대한 관심이 고조

*Corresponding author: Moo-Yeol Baik, Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, South Korea
Tel: 82-31-201-2625
Fax: 82-31-204-8116
E-mail: mooyeol@khu.ac.kr

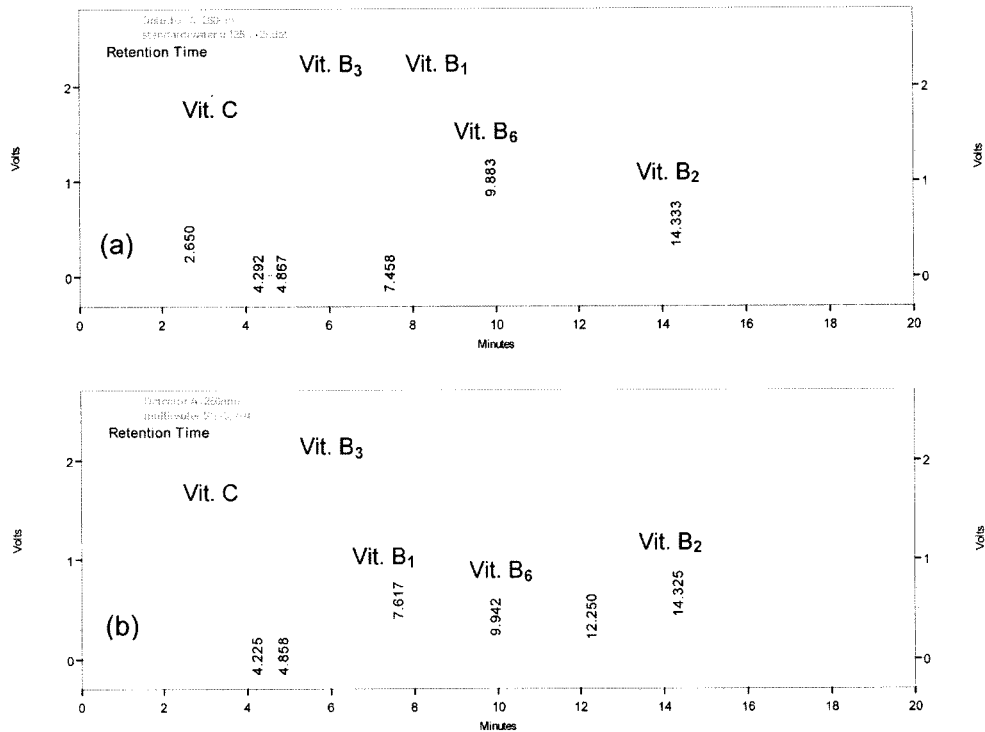


Fig. 1. HPLC chromatograms of (a) water soluble vitamin standards and (b) multi vitamin "Dandelion".

되고 있으며, 그 중에서도 비타민 정제는 다양한 회사에서 여러 가지 형태로 제조되어 가장 많이 판매되고 있는 건강 보조 식품 중의 하나이다. 그러나 대부분 정제 형태로 있는 비타민의 저장 안정성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 멀티 비타민 정제와 츄어블 비타민 C 정제에 포함되어 있는 수용성 비타민들의 저장 온도 및 저장 습도에 따른 안정성을 연구하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

본 실험에 사용한 수용성 vitamin 표준물질은 vitamin B₁, B₂, B₃, B₆ 및 C를 Aldrich사(USA)의 HPLC grade를 구입하여 사용하였으며 재료로는 CJ 주식회사의 '허브멀티vitamin 단델리온(이하 단델리온)'과 '츄어블 비타민 C(이하 츄어블)'를 사용하였다.

수분함량

시료의 수분함량은 AOAC 방법을 이용하여 105°C 상압 가열 건조법을 이용하여 측정하였다(9).

시료의 저장

두 종류의 vitamin 정제를 개봉 전과 개봉 후로 나누어 개봉 전 제품은 저장 온도별 그리고 개봉 후 제품은 저장습도에 따른 저장실험을 실시하였다. 즉, 개봉 전 제품(뚜껑과 병 목에 inner seal이 되어 있고 내부에 실리카 겔이 있는 상태)은 포화 습도 상태에서 25°C, 35°C 및 45°C 등 3가지 저장 온도 조건으로, 개봉 후 제품(뚜껑과 병 목의 inner seal을 제거하고 병 내부에 있는 실리카 겔도 제거한 상태)은 상온(25°C)에서 저, 중, 고습도(각각 a_h 0.11, 0.75, 1.00) 등의 3가지 저장 습도 조건으로 저장 환경을 설정하고 저장하였다.

표준용액의 제조

수용성 vitamin 혼합 표준 용액은 1.25 mg/mL vitamin B₁, 1.25 mg/mL vitamin B₂, 1.25 mg/mL vitamin B₃, 1.25 mg/mL vitamin B₆ 및 1.25 mg/mL vitamin C가 되도록 증류수에 용해하여 제조하였다. 츄어블 vitamin C는 0.5 mg/mL가 되도록 5% metaphosphoric acid 용액에 용해하여 제조하였다.

시료의 제조

'허브멀티vitamin 단델리온'의 경우 분쇄 후 증류수를 가하여 수용성 비타민 시료 6% 현탁액을 만들었다. 그리고 1분 동안 진탕 시킨 후에 0.45 µm 필터로 여과하여 시료로 하였다. 츄어블 vitamin C는 분쇄하여 0.5 g의 분말에 10 mL 정도의 5% metaphosphoric acid용액을 가한 후, 연판 상에서 가온하여 유효성분을 녹인 후 ascorbic acid를 용출시켰다. 이것을 100 mL 메스플라스크로 옮기고 5% metaphosphoric acid 용액을 가하여 100 mL로 맞추어 시료로 하였다.

고속액체 크로마토그래피(HPLC)

저장 중 시료의 성분 변화는 HPLC를 이용하여 측정하였다. HPLC는 Shimadzu사 제품으로 컨트롤러는 SCL-10A(system controller), 고압펌프는 LC-10AD(liquid chromatograph), 탈기장치는 PGV-12A(degasser), 오븐은 GTO-10A(column oven), 검출기는 SPD-10AVP(UV-VIS detector)를 사용하여 280 nm에서 흡광도를 측정하였다. Column은 Atlantis C18 column(250×4.6 mm I.D., 5 µm)을 사용하였고 column 온도는 30°C로 고정하였다. 용매는 탈기장치(degasser)를 이용하여 연속적 탈기 하에서 사용하였고, A용매로 Aldrich사의 acetonitrile(HPLC grade)를 B용매로 0.1% trifluoroacetic acid를 사용하였다. 용매의 흐름 속도는 1.4 mL/min로 하였고 용매 구배는 0 min: A 0% B 100%, 4 min: A 3% B 97%, 6 min: A 15% B 85% 그리고 15

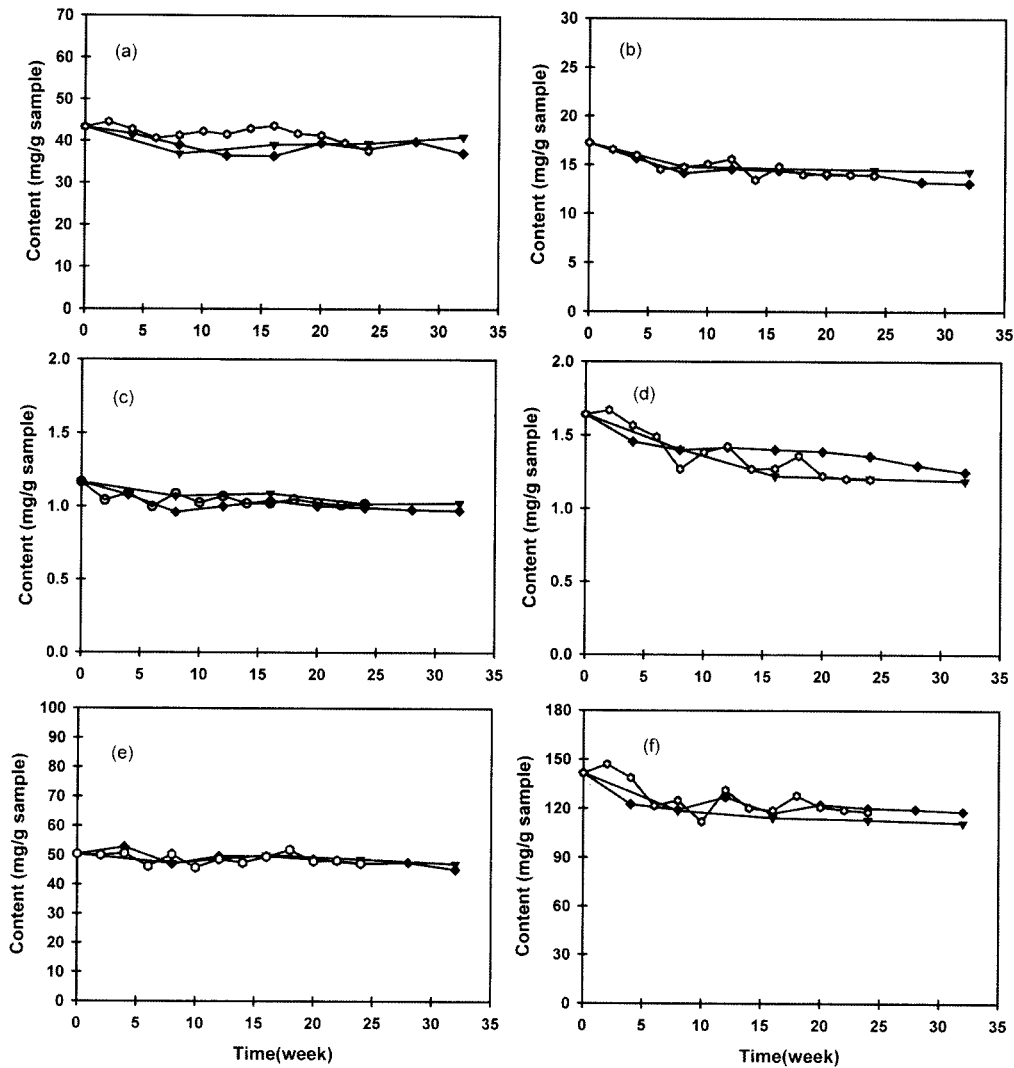


Fig. 2. Changes in contents of (a) vitamin C, (b) vitamin B₃, (c) vitamin B₁, (d) vitamin B₆, (e) vitamin B₂ in “Dandelion” and (f) vitamin C in “Chewable vitamin C” during storage at various temperatures.
 ▼: 25°C, ◆: 35°C, ○: 45°C.

min: A 20% B 80%로 하였다. 본 실험에서 사용한 표준품과 시료의 HPLC chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다.

결과 및 고찰

개봉 전 제품(저장 온도의 영향)

단델리온의 수용성 비타민인 vitamin C(Fig. 2(a)), vitamin B₃(Fig. 2(b)), vitamin B₁(Fig. 2(c)), vitamin B₆(Fig. 2(d)) 및 vitamin B₂(Fig. 2(e))는 저장 기간 동안 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며 온도에 영향은 크게 받지 않는 것으로 나타났다. chewable의 vitamin C도 단델리온의 수용성 비타민들과 같이 저장 중 소량의 분해가 일어났으며 저장 온도에 따른 차이점은 나타나지 않았다(Fig. 2(f)). Gimenez 등(7)은 시판 중인 25개 건강보조식품(정제 및 앰플)의 ascorbic acid의 가공 중 및 저장 중 발생하는 손실을 보고한 결과에 따르면, 가공 공정 중에 일어나는 손실은 정제의 경우 12.0-21.9%이었으며 앰플의 경우 11.7-18.0%로 보고되었고, 40°C에서 30일간 저장했을 때의 손실은 정제의 경우 1.8-24.8%로 나타났고 앰플의 경우 10.4-19.3%로 보고되어 제형 및 성분 함량에 따른 차이가 큰 것으

로 나타났다. 본 연구의 결과에서도 모든 온도 저장 조건에서 멀티비타민 단델리온 중의 비타민 C와 chewable 비타민 C의 손실이 15% 이내로 나타나 Gimenez 등(7)의 보고와 일치하는 경향을 나타내었다(Fig. 2(a)).

수용성 비타민들의 저장 온도에 따른 분해 속도 상수를 Table 1에 나타내었다. 모든 수용성 비타민들은 저장 중 변화하는 양

Table 1. Kinetic constants for water-soluble vitamins in “Dandelion” and “Chewable vitamin C” during storage at various temperatures

	25°C	35°C	45°C
	Rate constant (days ⁻¹)	Rate constant (days ⁻¹)	Rate constant (days ⁻¹)
Vitamin C	0.0005	0.0030	0.0037
Vitamin B ₃	0.0069	0.0069	0.0077
Vitamin B ₁	0.0039	0.0040	0.0033
Vitamin B ₆	0.0099	0.0064	0.0133
Vitamin B ₂	0.0013	0.0032	0.0012
Chewable vitamin C	0.0066	0.0034	0.0070

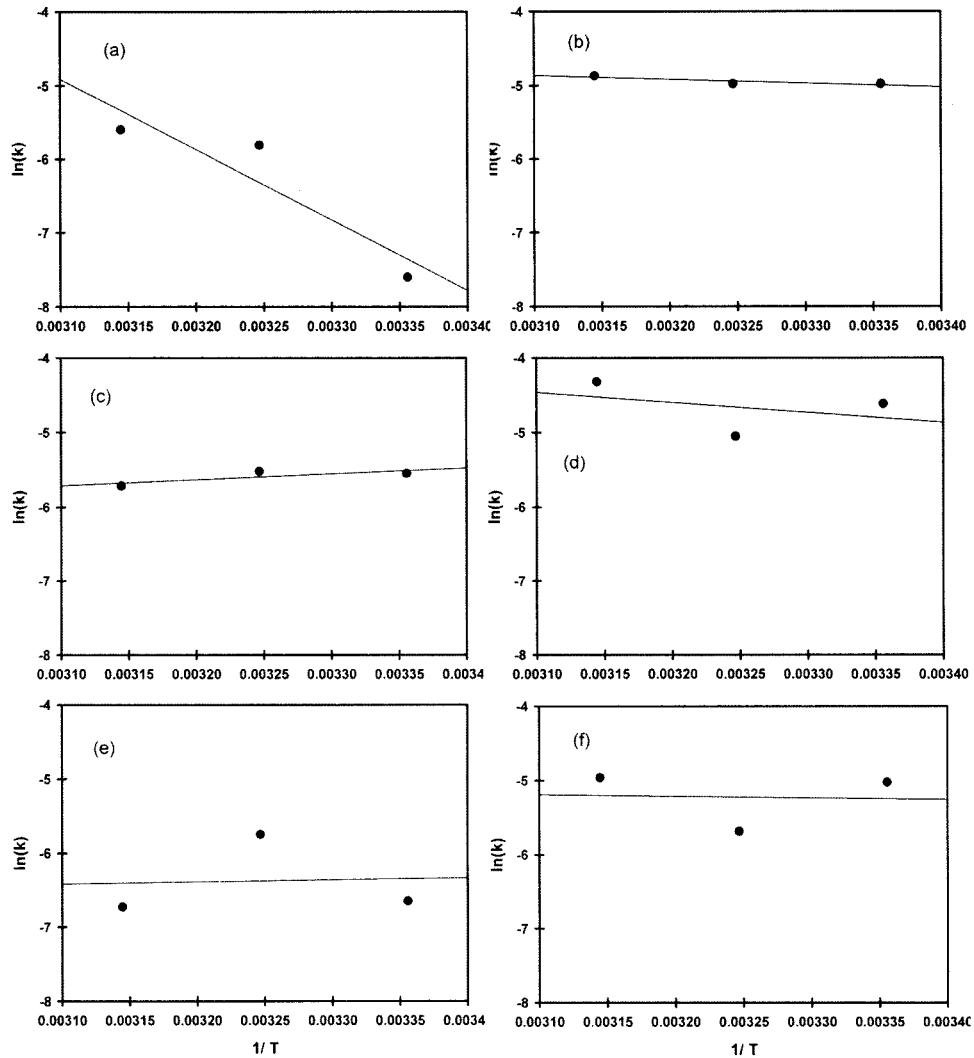


Fig. 3. Arrhenius plot against temperature for (a) vitamin C, (b) vitamin B₃, (c) vitamin B₁, (d) vitamin B₆, (e) vitamin B₂ in “Dandelion” and (f) vitamin C in “Chewable vitamin C”.

이 매우 적어 개봉 전 상태에서는 상당히 안정한 것으로 판단된다. 비록 차이는 크지 않았으나 단텔리온의 vitamin C의 경우 온도 변화에 따른 분해 속도의 변화를 나타내었지만, 다른 수용성 비타민들의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다.

수용성 비타민들의 분해 속도의 온도 의존성을 Arrhenius plot으로 분석하여(Fig. 3) 구한 활성화 에너지를 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서 측정된 수용성 비타민 중 vitamin C를 제외한 다른 비타민들은 저장 온도에 민감하지 않았으며, 온도에 따른 분해 속도의 변화가 가장 큰 순서는 vitamin C, vitamin B₆, vitamin B₁, vitamin B₃, vitamin B₂, chewable vitamin C로 나타났다.

개봉 후 제품(저장 습도의 영향)

단텔리온의 vitamin C 함량은 Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 저수분의 저장 환경(a_w 0.11)에서는 저장기간에 따른 감소의 폭이 적었으나, 고수분(a_w 0.75 및 a_w 1.00)의 저장 환경에서는 저장 초기인 2주 후에 완전히 분해가 되어 거의 측정되지 않을 만큼 감소하여 저장 수분에 상당히 민감한 것을 볼 수 있었다. 단텔리온의 vitamin B₃의 함량은 모든 저장 조건에서 아주 서서히 분해되어 수분에 상당히 안정한 것으로 보여지며, 저장

수분에 따라 분해되는 양의 유의적인 차이가 없었다(Fig. 4(b)). Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이 vitamin B₁은 단텔리온의 vitamin C와 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 저수분 환경(a_w 0.11)에서는 저장기간에 따라 서서히 분해가 되었으나, 고수분 환경(a_w 0.75 및 a_w 1.00)의 환경에서는 저장 초기 6주까지 급격히 분해되었고, 8주부터는 검출 양이 매우 적은 것을 알 수 있었다. 따라서 vitamin B₁도 vitamin C와 마찬가지로 저장 시 수분에 매우 민감하다는 것을 알 수 있었다. Vitamin B₆도 vitamin C와 vitamin B₁과 유사한 경향을 나타내었다(Fig. 4(d)). 즉, 저수분 환경(a_w 0.11)에서는 저장기간에 따른 감소의 폭이 적었으나, 고

Table 2. Average Q₁₀ values and activation energies for water-soluble vitamins in “Dandelion” and “Chewable vitamin C”

	Average Q ₁₀ value	Ea (cal/mole)
Vitamin C	3.11	18988.50
Vitamin B ₃	1.06	1020.74
Vitamin B ₁	0.93	1549.28
Vitamin B ₆	1.33	2658.27
Vitamin B ₂	1.42	561.39
Chewable vitamin C	1.76	412.46

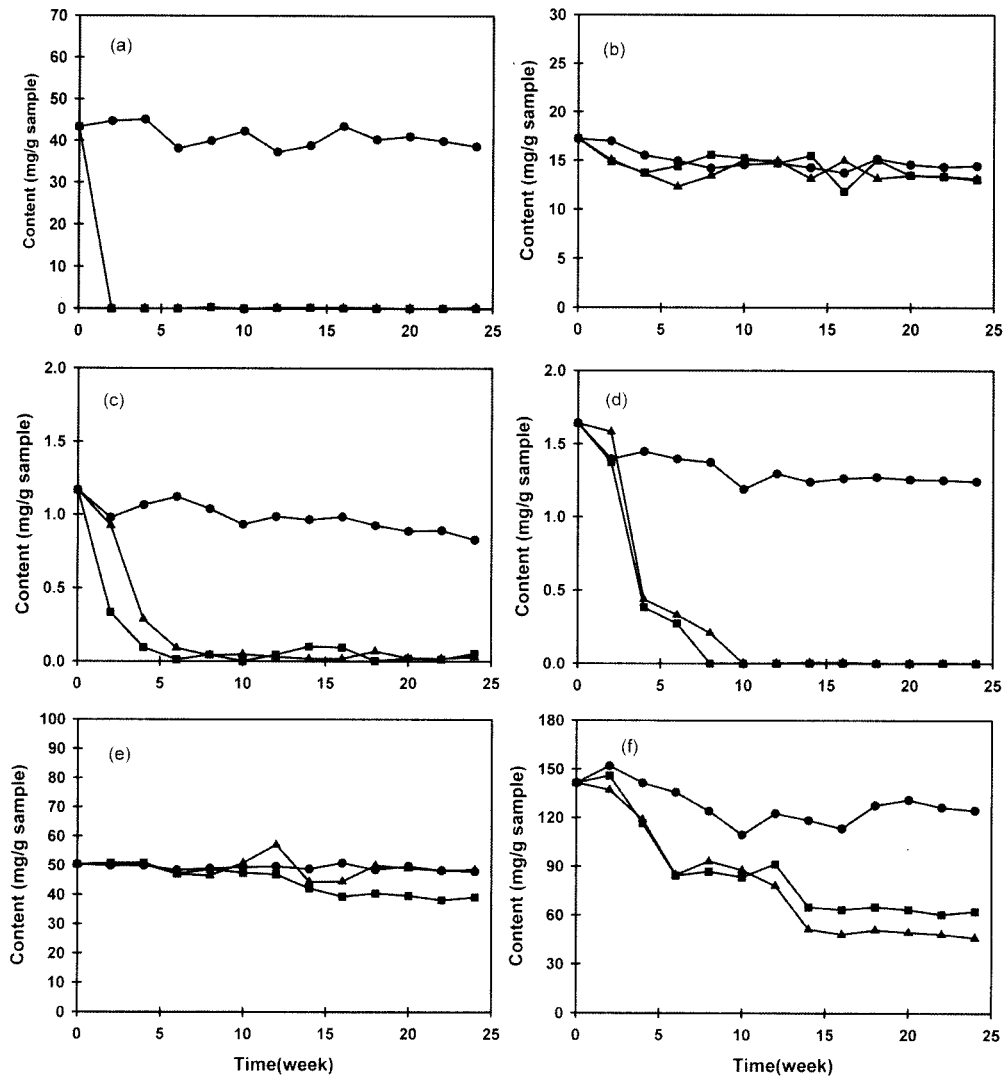


Fig. 4. Changes in contents of (a) vitamin C, (b) vitamin B₃, (c) vitamin B₁, (d) vitamin B₆, (e) vitamin B₂ in "Dandelion" and (f) vitamin C in "Chewable vitamin C" during storage at various relative humidities.

● : a_w 0.11, ▲ : a_w 0.75, ■ : a_w 1.00.

수분 환경(a_w 0.75 및 a_w 1.00)에서는 각각 10주, 8주까지 급격히 감소하였다.

단델리온의 vitamin B₂의 저장 중 함량 변화를 Fig. 4(e)에 나타내었다. 모든 저장 조건에서 수분에 크게 예민한 경향은 보이지 않았고, a_w 0.11과 a_w 0.75의 저장조건에서는 그 변화량이 유의적인 차이를 보이지 않았으나 a_w 1.00의 조건에서는 10주 이후부터 조금씩 함량이 낮아짐을 알 수 있었다. 따라서 vitamin B₂의 경우 저장 습도에 상대적으로 안정하지만 a_w 1.00의 저장 조건에서는 약간 불안정한 것으로 나타났다.

츄어블 vitamin C의 함량은 Fig. 4(f)에서와 같이 저수분 환경(a_w 0.11)에서는 저장 초기 10주까지 서서히 감소하다가 저장 10주 이후부터는 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 고수분 환경(a_w 0.75 및 a_w 1.00)에서는 저장 초기 14주까지 꾸준히 감소하다가 저장 14주부터는 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 츄어블 vitamin C의 경우 상대적으로 수분에 약한 일반 vitamin C의 단점을 보완하기 위하여 fat coating을 한 제품으로 이 fat coating이 수분과 vitamin C와의 상호 반응을 약화시킴으로써 상대적으로 수분에 강한 경향을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 fat coating을 한 경우에도 어느 정도까지는 수분

의 영향을 차단할 수는 있지만 완전한 안정성을 부여하지는 못하는 것으로 생각되며, a_w 0.75 및 a_w 1.00의 고수분 조건에 따른 유의적인 차이는 없는 것으로 판단된다. Elizalde 등(8)은 지용성 비타민인 비타민 A의 경우 수분 함량보다는 encapsulated material 중의 성분들의 결정화에 더 큰 영향을 받는 것으로 보고한 반면, Gimenez 등(7)은 수용성 비타민인 ascorbic acid의

Table 3. Kinetic constants for water soluble vitamins in "Dandelion" and "Chewable vitamin C" during storage at various relative humidities

	a_w 0.11	a_w 0.75	a_w 1.00
	Rate constant (days ⁻¹)	Rate constant (days ⁻¹)	Rate constant (days ⁻¹)
Vitamin C	0.0038	2.3402	2.4784
Vitamin B ₃	0.0061	0.0055	0.0075
Vitamin B ₁	0.0102	0.4512	0.7469
Vitamin B ₆	0.0088	0.5004	0.6904
Vitamin B ₂	0.0011	0.0160	0.0136
Chewable vitamin C	0.0063	0.0518	0.0368

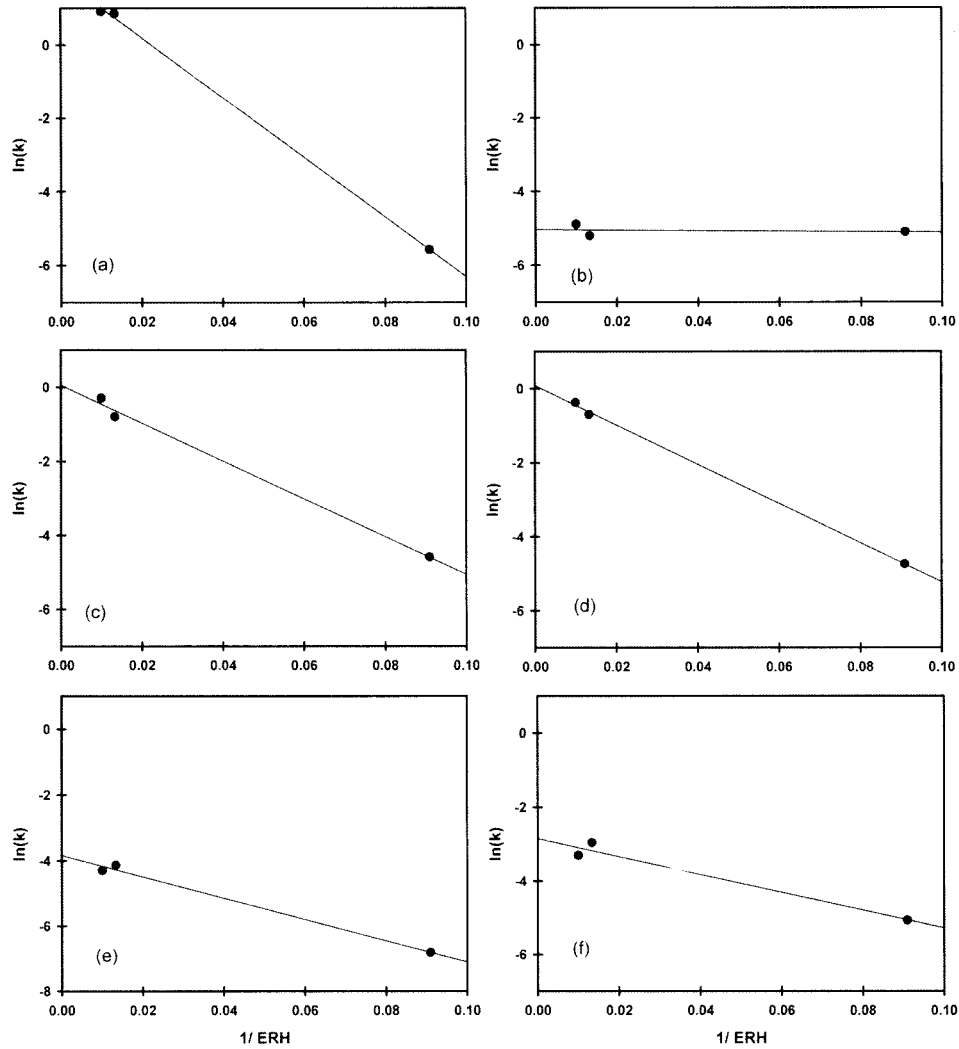


Fig. 5. Arrhenius plot against relative humidity for (a) vitamin C, (b) vitamin B₃, (c) vitamin B₁, (d) vitamin B₆, (e) vitamin B₂ in “Dandelion” and (f) vitamin C in “Chewable vitamin C”.

경우 저장 중 수분 함량이 ascorbic acid의 손실에 직접적이고 지대한 영향을 미친다고 보고하여 수분 함량에 따른 수용성 및 지용성 비타민의 손실 메커니즘이 다른 것으로 판단된다.

수용성 비타민들의 저장 습도에 따른 분해속도상수를 Table 3에 나타내었다. 모든 수용성 비타민들은 저수분 환경(a_w 0.11)에서는 안정하였으나, 고수분 환경(a_w 0.75 및 a_w 1.00)에서는 vitamin B₃와 vitamin B₂가 저장습도에 따른 영향을 가장 적게 받았고, 다른 비타민들은 저장습도에 따라 분해속도가 매우 증가 된다는 것을 알 수 있었다.

수용성 비타민들의 분해속도의 습도 의존성을 Arrhenius plot

Table 4. Activation energies for water-soluble vitamins in “Dandelion” and “Chewable vitamin C”

	Ea (cal/mole)
Vitamin C	161.53
Vitamin B ₃	1.53
Vitamin B ₁	101.56
Vitamin B ₆	105.42
Vitamin B ₂	64.85
Vitamin C chewable	48.18

으로 분석하여(Fig. 5) 구한 활성화에너지를 Table 4에 나타내었다. 본 실험에서 측정된 수용성 비타민 중 vitamin B₃를 제외한 모든 수용성 비타민이 수분에 민감하였으며, 수분에 따른 분해속도의 변화가 가장 큰 순서는 vitamin C, vitamin B₆, vitamin B₁, vitamin B₂, chewable vitamin C, vitamin B₃로 나타났다.

요 약

시판 비타민 정제 중의 수용성 비타민의 저장 습도 및 온도에 따른 저장안정성을 연구한 결과 개봉을 하지 않은 상태에서는 저장온도에 상관없이 상당히 안정한 것으로 나타났다. 그러나 시판 비타민 정제 중의 vitamin B₂와 B₃를 제외한 대부분의 수용성 비타민 개봉을 한 상태에서는 습도에 매우 민감하여 그 손실 속도가 매우 빨라지는 경향을 나타내었다. 따라서 이러한 결과로 볼 때 tablet형태의 복합 비타민제의 경우 저장 온도보다는 저장 습도에 유의를 하여야 할 것으로 판단되며, 이에 따른 포장 재질 및 방법 등에 대한 사전 검토가 충실히 이루어져야 할 것으로 생각된다. 또한 소비자들에게도 개봉 후 수분에 일정시간 노출이 된 경우에는 유효성분의 변화 또는 분

해가 일어날 수 있으므로 개봉 후에도 서늘하고 건조한 곳에서 저장을 해야 된다는 사실을 주지시킬 필요가 있다. 그러나 본 연구에서 사용한 개봉 후 제품은 뚜껑과 실리카 겔을 완전히 제거한 상태에서 수행한 실험이므로 실제적으로 가정에서 뚜껑과 실리카 겔이 존재한 상태에서의 저장 결과와는 같지 않을 것으로 생각되며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

문 헌

1. Jo JS, Hwang SY. Food Science. Kwangil Press. Seoul, Korea. pp. 76-82 (2000)
2. Gregory III JF. Vitamins. pp. 532-533. In: Food Chemistry. 3rd ed., Fennema OR (ed). Marcel Dekker, Inc., New York, USA (1996)
3. Kim BN, Cheigh HS, Lee KH. Vitamin retention in rice bran during extrusion cooking. Korean J. Food Sci. Technol. 18: 187-191 (1986)
4. Lee NK, Yoon JY, Lee SR. Changes in heavy metals and vitamin C content during the storage of canned and bottled orange juices. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 742-747 (1995)
5. Park WB, Kim DS. Changes of contents of β -carotene and vitamin C and antioxidative activities of juice of *Angelica keiskei* Koidz stored at different conditions. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 375-379 (1995)
6. Albala-Hurtado S, Veciana-Nogues MT, Vidal-Carou MC, Marine-Font A. Stability of vitamins A, E, and B complex in infant milks claimed to have equal final composition in liquid and powdered form. J. Food Sci. 65: 1052-1055 (2000)
7. Gimenez R, Cabrera C, Olalla M, Ruiz MD, Lopez MC. Ascorbic acid in diet supplements: loss in the manufacturing process and storage. Int. J. Food Sci. Nutr. 53: 509-518 (2002)
8. Elizalde BE, Herrera ML, Buera MP. Retention of β -carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. J. Food Sci. 67: 3039-3045 (2002)
9. AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC Intl. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington, DC, USA (1995)

(2005년 8월 11일 접수; 2005년 10월 20일 채택)