

# 저장 온도 및 상대습도가 비타민 정제 중 지용성 비타민 함량의 변화에 미치는 영향

김동섭<sup>1</sup> · 이재황<sup>2</sup> · 김세곤<sup>3</sup> · 이동언<sup>3</sup> · 박석준<sup>3</sup> · 이진희<sup>3</sup> · 이강표<sup>3</sup> · 최성원<sup>4</sup> · 백무열<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 생명자원과학대학, <sup>2</sup>경희대학교 생명자원과학연구원, <sup>3</sup>CJ(주) 식품연구소, <sup>4</sup>(주) 그린바이오텍

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

Dong-Seob Kim<sup>1</sup>, Jae-Hwang Lee<sup>2</sup>, Sae-Gon Kim<sup>3</sup>, Dong-Un Lee<sup>3</sup>, Seok-Jun Park<sup>3</sup>, Jin-Hee Lee<sup>3</sup>, Kang-Pyo Lee<sup>3</sup>, Sung-Won Choi<sup>4</sup> and Moo-Yeol Baik<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Natural Resource & Life Sciences, Pusan National University

<sup>2</sup>Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University

<sup>3</sup>CJ Foods R&D

<sup>4</sup>Green Biotech Co. Ltd.

Received April 10, 2006; Accepted June 8, 2006

Effects of temperature and relative humidity on fat soluble vitamin contents in two commercial vitamin tablets (“Multivitamin Dandelion” and “vitamin E Yarrow”) were investigated. When they stored at different temperature (25, 35, and 45°C) with cap and stored at low relative humidity (11% RH) without cap, all fat soluble vitamins (vitamin A acetate, vitamin E acetate and vitamin E) were stable during 24 weeks of storage period. However, when they stored at high relative humidity (75% RH and 100% RH) without cap, vitamin A acetate and vitamin E acetate dramatically disintegrated at the early stage of storage. On the other hand, vitamin E gradually decreased during storage. Therefore, stability of some fat soluble vitamins, which exist as acetate form, was highly dependent on relative humidity rather than storage temperature. Water may act as a plasticizer and increased the mobility of molecules in vitamin tablet resulting in relatively fast disintegration of some fat soluble vitamins.

**Key words:** fat-soluble vitamin, vitamin tablet, stability, temperature, relative humidity

### 서 론

비타민은 미량으로 동물체의 생리기능을 정상으로 조절하는 유기화합물로 동물체내에서는 합성되지 않아서 체외로부터 섭취해야 하는 필수 영양소로 정의된다.<sup>1)</sup> 비타민은 식품 중에 아주 작은 양이 존재하기 때문에 대부분의 식품과학자들은 어떻게 하면 산화나 다른 성분과의 반응 등의 화학적인 반응에 의한 비타민의 손실을 줄일 수 있는가에 대하여 지속적으로 많은 연구를 수행해 왔다. 따라서 이러한 노력들의 결과로 비타민의 안정성과 특성에 대하여 많은 정보가 있음에도 불구하고, 식품들의 복잡한 특성 때문에 이들 식품 중에서의 비타민의 안정성에 대해서는 정보가 한정되어 있는 실정이다. 이러한 연구 결과들은 주의를 기울여서 확인하여야 하는데, 그 이유는 연구

자들이 사용한 모델시스템이 실제 식품의 복잡한 특성을 잘 대변하는지가 확실치 않기 때문이다.<sup>2)</sup>

저장에 따른 식품 중의 비타민 함량의 변화에 관한 연구는 매우 한정되어 있으며 대부분 수용성 비타민, 특히 비타민 C의 안정성에 초점을 맞추어 왔다<sup>3-6)</sup>. 식품 중의 지용성 비타민의 안정성에 관한 연구는 최근 들어 활발히 진행되고 있는데, Albala-Hurtado 등<sup>7,8)</sup>은 두 회사에서 제조한 액상분유를 20, 30 및 37°C에서 12개월 동안 저장하면서 비타민 A와 비타민 E의 저장 안정성을 측정된 결과, 비타민 E의 경우 모든 저장온도에서 안정하였던 반면 비타민 A의 경우 한가지 시료에서는 모든 저장 온도에서 서서히 감소하였고, 다른 시료에서는 37°C에서 저장한 시료에서만 감소하였다고 보고하였다. 또한 Elizalde 등<sup>9)</sup>은 비타민 A의 효능을 가지는 β-carotene을 encapsulation한 후 수분 함량에 따라 저장 하면서 비타민 A의 손실을 연구한 결과 결정화가 일어나지 않은 시료에서는 6개월 동안 20%의 손실을 보인 반면 상대습도 75%에서 저장한 시료의 경우 결정화가 일어나면서 대부분의 β-carotene이 손실되어 수분 함량 보다

\*Corresponding author  
Phone: 82-31-201-2625; Fax: 82-31-204-8116  
E-mail: mooyeol@khu.ac.kr

는 encapsulation material 중의 결정화 정도가  $\beta$ -carotene의 저장안정성에 더 큰 영향을 주었다고 보고하였다. Farhang와 Nikoopour<sup>10)</sup>은 비타민 A를 강화한 식물성 경화유와 액상유 중의 비타민 A의 안정성에 미치는 빛과 온도의 영향을 연구하였는데, 액상유의 상태로 빛에 노출된 시료의 경우 6개월 동안 50%의 손실을 나타낸 반면 경화유의 상태로 상온에서 저장한 경우 6개월 동안 5%의 손실만이 일어나 비타민 A의 저장 안정성에 빛이 큰 영향을 주는 것으로 보고하였다. 또한 비타민 A의 안정성과 과산화물가와는 반비례 관계가 나타나 이들 식물성 기름의 산화와 비타민 A의 안정성과도 밀접한 관계가 있음을 밝혔다.

다양한 회사에서 여러 가지 형태로 제조되어 가장 많이 판매되고 있는 비타민 정제는 소비자들이 많이 찾는 중요한 건강 보조 식품 중의 하나이지만 정제 형태로 있는 비타민의 저장 안정성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 전보<sup>6)</sup>에 이어 시판 중인 멀티 비타민 정제와 비타민 E 캡슐에 포함되어 있는 지용성 비타민들의 저장 온도 및 저장 습도에 따른 안정성을 연구하였다.

## 재료 및 방법

**시약 및 재료.** 본 실험에 사용한 지용성 비타민 표준 물질은 비타민 A acetate, 비타민 E acetate 및 비타민 E를 aldrich사 (St. Louis, MO, USA)의 HPLC grade를 구입하여 사용하였으며 재료로는 CJ 주식회사(Seoul, Korea)의 '허브멀티비타민 단델리온(이하 단델리온)'과 '허브비타민 E 야로우(이하 야로우)'를 사용하였다.

**시료의 저장.** 두 종류의 비타민 정제를 개봉 전과 개봉 후로 나누어 개봉 전 제품은 저장 온도 별 그리고 개봉 후 제품은 저장 습도에 따른 저장 실험을 실시하였다. 즉, 개봉 전 제품(뚜껑과 병 목에 inner seal이 되어 있고 내부에 실리카 겔이 있는 상태)은 포화 습도 상태에서 25, 35 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  $a_w$  0.11, 0.75, 1.00) 등의 3가지 저장 습도 조건으로 저장 환경을 설정하고 저장하였다.

**표준용액의 제조.** 지용성 비타민 혼합 표준 용액은 5 mg/ml 비타민 A acetate, 5 mg/ml 비타민 E acetate 및 20 mg/ml 비타민 E가 되도록 methanol에 용해하여 제조하였다.

**시료의 제조.** 단델리온의 경우 분쇄 후 일정량의 methanol을 가하여 지용성 비타민 시료 6% 현탁액을 만들었다. 그리고 1분 동안 진탕시킨 후에 0.45  $\mu$ m 필터로 여과하여 시료로 사용하였다. 야로우는 연질 캡슐을 제거한 후에 일정량의 methanol을 가하여 6% 현탁액을 제조하였다. 그 후에 1분 동안 진탕시키고 0.45  $\mu$ m 필터로 여과하여 시료로 사용하였다.

**고속액체 크로마토그래피(HPLC).** 저장 중 시료의 비타민 함량 변화는 HPLC를 이용하여 측정하였다. HPLC는 Shimadzu사(RID-10A, Tokyo, Japan) 제품으로 컨트롤러는 SCL-10A(system controller), 고압 펌프는 LC-10AD(liquid chromatograph), 탈기 장치는 PGV-12A(degasser), 오븐은 GTO-10A(column

oven), 검출기는 SPD-10AVP(UV-VIS detector)를 사용하여 280 nm에서 흡광도를 측정하였다. Column은 Mightysil C18 column(150×4.6 mm I.D., 5  $\mu$ m)을 사용하였고 column 온도는 30°C로 고정하였다. 용매는 탈기장치(degasser)를 이용하여 연속적 탈기 하에서 사용하였고, A용매로 Aldrich사의 methanol(HPLC grade)를, B용매로 삼차 증류한 탈 이온수를 이용하였다. A용매와 B용매의 비율은 95:5로 하였고 흐름속도는 1.0 ml/min로 하였다.

## 결과 및 고찰

**개봉 전 제품(저장 온도의 영향).** 저장 온도에 따른 지용성 비타민들의 변화량을 Fig. 1에 나타내었다. 단델리온의 비타민 A acetate 함량은 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 저장 온도에 따라 유의적인 차이를 나타내었다. 즉, 비타민 A acetate의 분해 속도는 그리 빠르지는 않았으나, 저장 온도가 높아지면서 함량이 조금씩 줄어드는 것을 알 수 있었다. 단델리온의 비타민 E acetate는 저장기간이 증가함에 따라 함량이 감소하였으나 비타민 A acetate와 같은 온도 의존성을 나타내지는 않아 저장 온도에 따른 분해량은 유의적인 차이가 없었다(Fig. 1(b)). 야로우의 비타민 E는 단델리온의 비타민 E acetate(Fig. 1(b))와 같이 저장기간에 따른 분해는 발생하였으나 온도에 따른 유의차는 나타나지 않았다(Fig. 1(c)). 액상분유 중의 비타민 E의 경우 모든 저장온도에서 안정하였던 반면 비타민 A의 경우 두 종류의 시료에서 각각 상이한 결과를 나타내어 한가지 시료에서는 모든 저장 온도에서 서서히 감소하였고 다른 시료에서는 37°C에서 저장한 시료에서만 감소하였다는 보고<sup>7,8)</sup>에서 알 수 있듯이, 같은 시료라도 제조사가 다른 시료에서의 비타민의 안정성이 달라지듯이 각 비타민이 존재하는 식품의 복잡성에 의해 그 영향이 달라질 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 전반적으로 비타민 A가 저장온도에 영향을 받는다는 결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

저장 온도에 따른 3가지 지용성 비타민의 분해 속도 상수를 Table 1에 나타내었다. 모든 온도 조건에서 야로우의 비타민 E의 분해 속도가 가장 빨랐으며, 비타민 A acetate의 경우 분해 속도는 다른 두 비타민에 비해 상대적으로 늦었으나 온도 증가에 따른 분해 속도는 가장 빠르게 증가하였다. 또한 비타민 E acetate와 비타민 E의 결과를 비교해 보면 acetate 형태로 존재하는 경우가 온도에 더 안정함을 알 수 있었다.

이들의 분해 속도로부터 온도에 대한 의존성을 Arrhenius plot을 이용하여 분석하고 구한 활성화 에너지 값을 Table 1에 나타내었다. 단델리온의 비타민 A acetate가 가장 온도에 영향을 많이 받고, 단델리온의 비타민 E acetate와 야로우의 비타민 E는 비슷한 활성화 에너지를 나타내 온도 의존성에 유의적인 차이가 없음을 알 수 있었다.

**개봉 후 제품(저장 습도의 영향).** 단델리온의 비타민 A acetate 함량은 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 수분에 매우 민감한 경향을 나타내었다. 저수분 환경인  $a_w$  0.11에서 저장한 시료는 함량이 완만하게 감소하지만, 고수분 환경인  $a_w$  0.75와  $a_w$  1.00의 경우에는 각각 저장 4주 및 2주까지 변화가 없다가 분

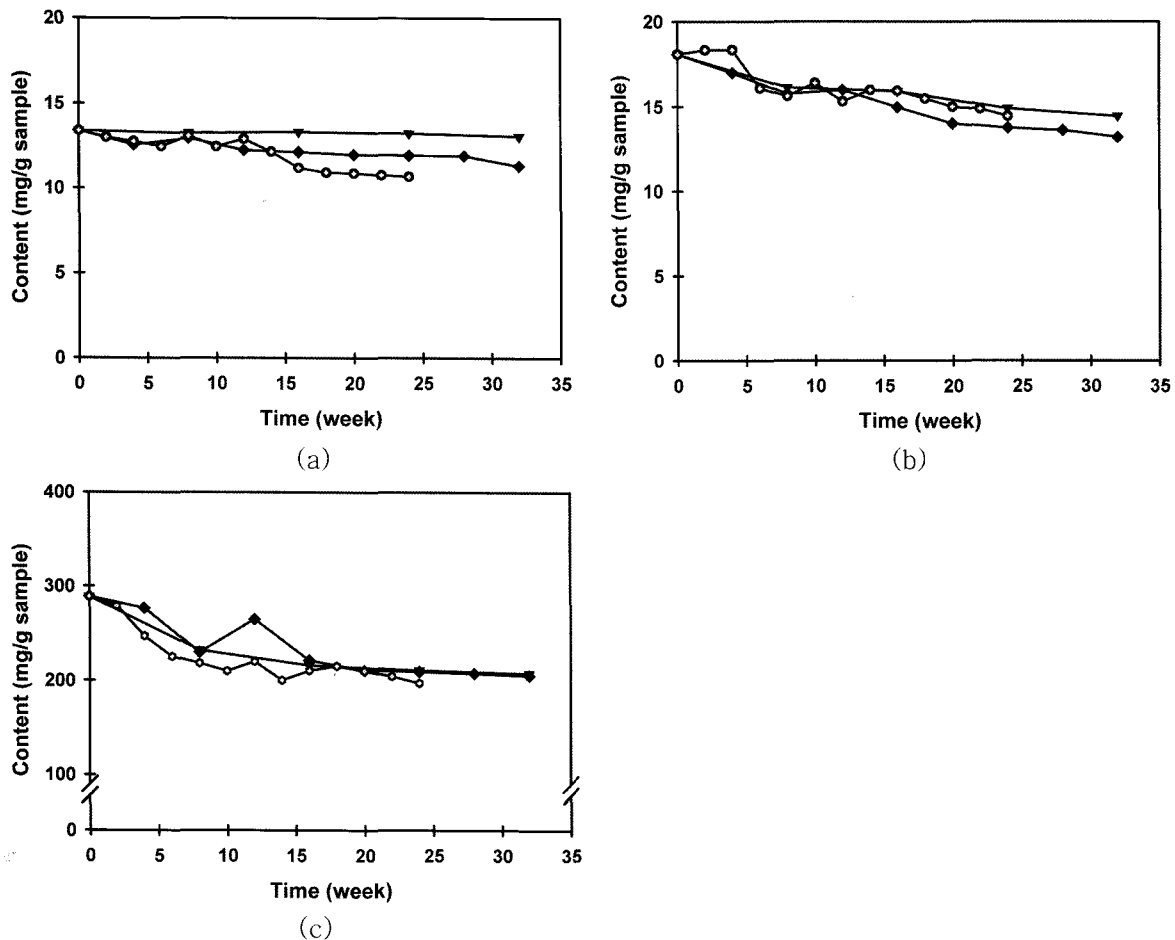


Fig. 1. Changes in contents of (a) vitamin A acetate and (b) vitamin E acetate in “Multi-vitamin Dandelion” and (c) vitamin E in “vitamin E Yarrow” during storage at various temperatures. ▼: 25°C, ◆: 35°C, ○: 45°C.

Table 1. Kinetic constants, average  $Q_{10}$  value and activation energy for fat-soluble vitamins during storage at various temperatures

	25°C	35°C	45°C	Average $Q_{10}$ value	Ea (cal/mole)
	Rate constant (day <sup>-1</sup> )	Rate constant (day <sup>-1</sup> )	Rate constant (day <sup>-1</sup> )		
vitamin A acetate	0.0006	0.0042	0.0100	4.69	26,575
vitamin E acetate	0.0066	0.0097	0.0091	1.21	3,067
vitamin E	0.0095	0.0110	0.0130	1.17	2,948

해되기 시작하여 저장 10주가 될 때까지 급격히 감소하였고 12 주 이후부터는 변화가 없었다. 저장 초기에 변화가 없는 것은 수분의 이동에 소요되는 시간으로 보이며, 일단 수분이 흡수된 이후에는 급격하게 감소하였다. 이로 보아 단텔리온에 존재하는 비타민 A acetate는 상대습도에 매우 민감한 것을 알 수 있었으며, 상대습도에 따라 비타민 tablet에 수분이 침투하는 시간이 달라져서  $a_w$  1.00에서는 저장 2주부터 그리고  $a_w$  0.75에서는 저장 4주부터 수분에 따른 비타민 A acetate의 분해가 빨라짐을 알 수 있었다. 반응 속도를 보면 고수분 조건인  $a_w$  0.75와  $a_w$  1.00에서는 그 속도의 차이를 볼 수 없었다. 따라서  $a_w$  0.75이상에서는 시작점이 다르기는 하지만 일단 분해가 시작되면 거의 유사한 속도로 비타민 A acetate의 분해가 진행됨을 알 수 있었다. 개봉한 단텔리온의 비타민 E acetate의 저장 중 변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 비타민 E acetate도 비타민 A acetate와 마찬가지로 상대습도에 민감하였지만 비타민 A acetate

와는 다른 경향을 보였다. 모든 저장 조건에서 비타민 E acetate의 함량이 꾸준히 감소하였는데,  $a_w$  0.11에서 저장한 시료의 경우에는 저장 초기 6주까지 서서히 감소하다가 그 이후에는 일정한 양을 나타내었고,  $a_w$  0.75과  $a_w$  1.00에서 저장한 시료의 경우에는 저장 18주까지 서서히 감소하다가 그 이후에 일정한 양을 나타내었다. 야로우의 비타민 E 함량은 Fig. 2(c)에서 보이는 바와 같이 수분에 민감하지 않은 경향을 보였다. 즉, 수분 환경에 따른 유의적인 차이 없이 비타민 E의 함량이 꾸준히 감소하였으며, 변화량도 비타민 E acetate에 비해 상대적으로 안정하였다. 비타민 A의 효능을 가지는  $\beta$ -carotene을 encapsulation한 후 수분 함량에 따라 저장 하면서 비타민 A의 손실을 연구한 결과 결정화가 일어나지 않은 시료에서는 6개월 동안 20%의 손실을 보인 반면 상대습도 75%에서 저장한 시료의 경우 결정화가 일어나면서 대부분의  $\beta$ -carotene이 손실되어 수분 함량 보다는 encapsulation material 중의 결정화 정도

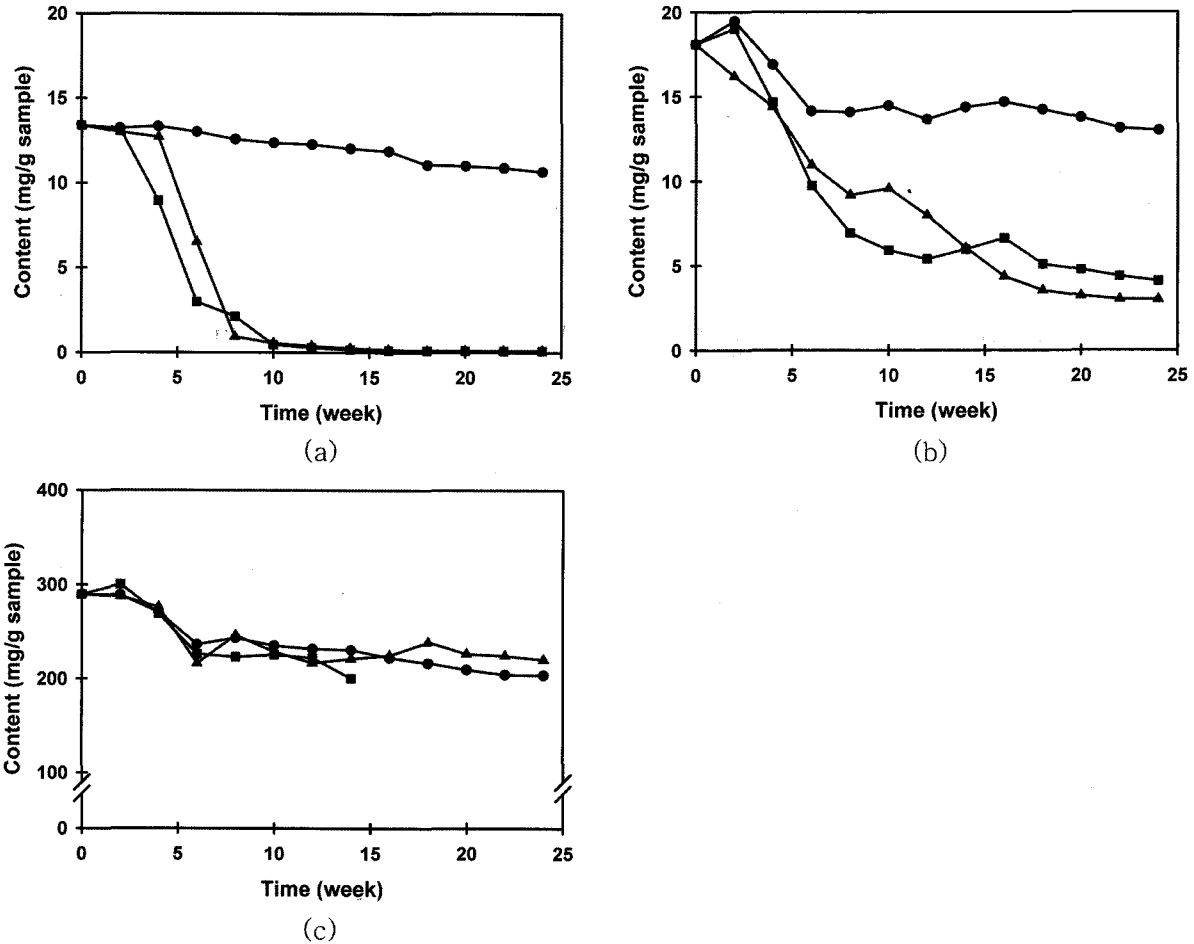


Fig. 2. Changes in contents of (a) vitamin A acetate and (b) vitamin E acetate in “Multi-vitamin Dandelion” and (c) vitamin E in “vitamin E Yarrow” during storage at various relative humidities. ●:  $a_w$  0.11, ▲:  $a_w$  0.75, ■:  $a_w$  1.00.

Table 2. Kinetic constants and activation energy for fat-soluble vitamins during storage at various relative humidity

	$a_w$ 0.11	$a_w$ 0.75	$a_w$ 1.00	Ea (cal/mole)
	Rate constant ( $\text{day}^{-1}$ )	Rate constant ( $\text{day}^{-1}$ )	Rate constant ( $\text{day}^{-1}$ )	
vitamin A acetate	0.0102	0.3266	0.3435	87.4
vitamin E acetate	0.0128	0.0387	0.0625	34.1
vitamin E	0.0146	0.0099	0.0276	3.9

가  $\beta$ -carotene의 저장안정성에 더 큰 영향을 주었다는 보고<sup>9)</sup>에서 알 수 있듯이, 상대습도가 높은 경우 수분이 비타민 정제에 가소제로서 작용하여 각 분자들의 mobility를 증가시켜 다양한 화학적 반응을 촉진시킴으로써 비타민의 손실이 촉진 되어진다고 생각된다.

저장 습도에 따른 3가지 지용성 비타민의 분해 속도 상수를 Table 2에 나타내었다. 3가지 비타민 중 비타민 A acetate가 수분에 가장 민감하였고, 비타민 E가 상대적으로 안정한 것으로 나타났다. 비타민 E acetate와 비타민 E의 결과를 비교해 보면 acetate form의 경우가 수분에 민감함을 알 수 있었다. 이 차이는 두 비타민의 화학적 구조에 따른 것으로 보인다. 즉, 비타민 E acetate는 친수성 성분인 acetic acid group을 포함하고 있어 주위의 수분과 반응이 빠른 반면 소수성인 비타민 E는 수분과의 반응에 제한을 받기 때문인 것으로 판단된다. 또한 비

타민 E acetate는 분말 상태의 tablet 형태로, 비타민 E는 액상의 capsule 형태로 존재함에 따라 물리적으로 수분과의 상호작용에 차이가 있기 때문에 이들의 분해 속도가 달라지는 것으로 판단된다.

Table 2에서 보면 수분 활성도가 증가할수록 rate constant가 증가 하는 것을 알 수 있는데, 비타민 A acetate의 경우가 수분 활성도가 높을 때 rate constant 값이 제일 높았다.

이들의 반응 속도로부터 수분에 대한 의존성을 Arrhenius plot을 이용하여 분석하고 구한 활성화에너지 값을 Table 2에 나타내었다. 비록 중간 수분활성도 ( $a_w$  0.11- $a_w$  0.75)에서의 변화량을 예측할 수는 없었지만 비타민 A acetate가 가장 수분에 영향을 많이 받고, 비타민 E acetate, 비타민 E의 순서로 수분에 영향을 받는 것으로 나타났다. 일반적으로 지용성 비타민은 수분보다는 온도와 산소에 영향을 받는 것으로 알려져 있으나, 본

실험 결과로 보아 지용성 비타민에 친수성기가 붙은 경우 저장 온도 보다는 저장 습도에 더욱 민감해지는 것으로 나타났다.

## 초 록

비타민 정제 중의 지용성 비타민의 저장 습도 및 저장 온도에 따른 저장 안정성을 연구한 결과 개봉을 하지 않은 상태에서는 저장 온도에 상관없이 상당히 안정한 것으로 나타났다. 흥미로운 사실은 일부 지용성 비타민들이 개봉을 한 상태에서는 습도에 매우 민감하다는 사실이었는데, 지용성 비타민 중 분말 형태로 제조하기 위하여 acetate form으로 존재하는 비타민 A acetate와 비타민 E acetate는 수분에 아주 민감하다는 사실을 확인할 수 있었다. 이들 지용성 비타민은 개봉을 한 상태에서는 습도에 매우 민감하여 그 손실 속도가 매우 빨라지는 경향을 나타내었다. 또한 비타민 정제의 경우 수분이 가소제로 작용하여 비타민 정제 중의 성분들의 mobility를 증진시킴으로써 비타민의 손실 속도가 빨라지는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 결과로 볼 때 tablet형태의 복합 비타민제에 존재하는 지용성 비타민의 경우 저장 온도보다는 저장 습도에 유의를 하여야 할 것으로 판단된다.

**Key words:** fat-soluble vitamin, vitamin tablet, stability, temperature, relative humidity

## 참고문헌

1. Jo, J. S. and Hwang, S. Y. (2000) In Food Science. Kwangil Press. Seoul, Korea.
2. Gregory III, J. F. (1996) Vitamins In Food Chemistry (3rd ed.): Fennema OR, ed., Marcel Dekker Inc. New York, USA.
3. Lee, N. K., Yoon, J. Y. and Lee, S. R. (1995) 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.
4. Park, W. B. and Kim, D. S. (1995) Changes of contents of  $\beta$ -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.
5. Gimenez, R., Cabrera, C., Olalla, M., Ruiz, M. D. and Lopez, M. C. (2002) Ascorbic acid in diet supplements: loss in the manufacturing process and storage. *Int. J. Food Sci. Nutr.* **53**, 509-518.
6. Lee, J. H., Kim, S. G., Lee, D. U., Park, S. J., Lee, J. H., Lee, K. P., Kim, D. S., Choi, S. W. and Baik, M. Y. (2005) Effects of temperature and relative humidity on water soluble vitamin contents in commercial vitamin tablet. *Korean J. Food Sci. Technol.* **37**, 1028-1034.
7. Albala-Hurtado, S., Veciana-Nogues, M. T., Riera-Valls, E., Marine-Font, A. and Vidal-Carou, M. C. (2000) Stability of vitamins during the storage of liquid infant milk. *J. Dairy Res.* **67**, 225-231.
8. Albala-Hurtado, S., Veciana-Nogues, M. T., Vidal-Carou, M. C. and Marine-Font, A. (2000) 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.
9. Elizalde, B. E., Herrera, M. L. and Buera, M. P. (2002) Retention of  $\beta$ -carotene encapsulated in a trehalose-based matrix as affected by water content and sugar crystallization. *J. Food Sci.* **67**, 3039-3045.
10. Farhang, B. and Nikoopour, H. (2004) The effect of light and temperature on stability of vitamin A in the fortified vegetable oils (hydrogenated and nonhydrogenated). *Asia Pac. J. Clin. Nutr.* **13**(suppl), S161-S168.