

비수 유화법을 이용한 아스코르빅산의 안정화

이 청 희[†] · 신 재 동 · 배 수 현 · 강 기 춘 · 표 형 배

(주)한불화장품 기술연구소

(2012년 5월 25일 접수, 2012년 7월 28일 수정, 2012년 10월 22일 채택)

Stabilization of Ascorbic acid with Nonaqueous Emulsification

Chung Hee Lee[†], Jae Dong Shin, Su Hyun Bae, Ki Choon Kang, and Hyeong Bae Pyo

R&D Center Hanbul Cosmetics Co. Ltd. 547-62, Daesung-ro, Sansung-myon, Umsung-kun,
Chungbuk 369-834, Republic of Korea

(Received May 25, 2012; Revised July 28, 2012; Accepted October 22, 2012)

요약: 아스코르빅산(비타민 C)은 수용액상에서 공기와 빛, 알칼리 등에 의해 쉽게 불안정화되는 성질이 있어 화장품에 적용에 있어서 제한적이다. 아스코르빅산은 수용액상에서 불안정성에 영향을 주는 가장 중요한 인자인 공기, 특히 산소와 열, 빛 등의 외부환경에 민감하게 반응하여 산화에 의해 쉽게 분해되는 문제점이 있다. 본 연구에서는 이러한 아스코르빅산의 안정성을 증가시키고자 폴리올과 유화방법을 변화시켜 안정화하는 연구를 수행하였고 실온과 고온에서 색상과 아스코르빅산의 함량변화를 HPLC로 측정하여 비교하였다. 그 결과 실험한 조건들 중 폴리올은 글리세린을 사용한 경우 아스코르빅산의 안정화 가장 좋았으며 비수유화방법을 사용한 경우에 있어서 가장 안정하였다. 이러한 결과들로부터 아스코르빅산이 본 실험의 비수유화로 안정성이 증가하며 안정한 화장품을 만드는 데 적용이 가능하다.

Abstract: Ascorbic acid (Vitamin C) becomes unstable in the aqueous phase by oxygen, light and alkali, etc. The properties are limited in application to cosmetics. The most important factor that determines the destabilization of ascorbic acid in the aqueous phase was tried to understand considering its molecular deformation and degradation. In this study, we changed the polyols and emulsification technique for the stability of ascorbic acid. Then we observed the color and concentration change of ascorbic acid at room temperature and high temperature (42 °C) for 6 weeks and identified the stability using HPLC regularly. As a result, we found that glycerin was the most appropriate polyol for stability of the ascorbic acid. Also the technique of nonaqueous emulsification stabilized ascorbic acid than P/S emulsification. Also, P/S emulsification, glycerin was more stable than propylene glycol. By the results we suggest that ascorbic acid could be stabilized by nonaqueous emulsification method and this data could be applied to stabilization methods for cosmetic products.

Keywords: ascorbic acid, stabilization, nonaqueous emulsification, P/S emulsification

1. 서 론

수용성 비타민인 아스코르빅산(Ascorbic acid) 또는 아스코르브산염(Ascorbate)은 비타민 C 등으로 불리며 괴혈병을 방지하는 물질로 많은 조직에 풍부하게 존재하는 단백질인 콜라겐 형성에 필수적인 요소이다.

아스코르빅산은 쉽게 산화되는 성질이 있기 때문에 항산화제로서 작용할 수 있으며, 실제로 식품 가공시에 산패를 막기 위한 목적으로 이용되기도 한다. 신체 내에서도 아스코르빅산은 리놀레산을 비롯한 고도 불포화 지방산, 비타민 E, 비타민 A 등이 산화되는 것을 막는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

아스코르빅산은 콜라겐 합성에 있어서 필수적 요소인데, 콜라겐에는 하이드록시프롤린(hydroxyproline)과 하

[†] 주 저자 (e-mail: bluehe@hanbul.co.kr)

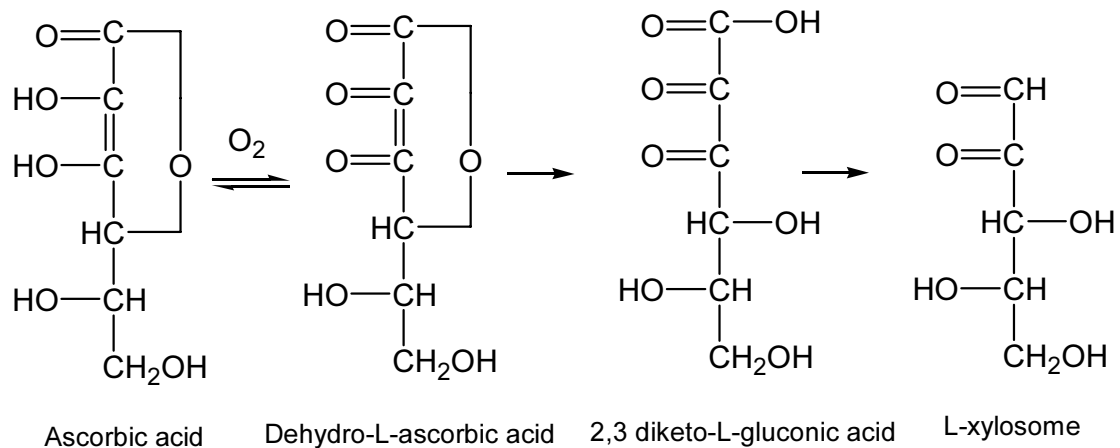


Figure 1. Denaturation progress of ascorbic acid.

이드록시리신(hydroxylysine) 등 두 종류의 아미노산을 많이 함유되어 있다. 콜라겐 단백질의 합성과정은 다른 단백질과 마찬가지로 특별한 순서에 따라 여러 아미노산들이 서로 결합됨으로써 이루어지는데 일단 세포의 폴리솜(polysome) 상에서 형성된 폴리펩티드는 구성성분으로서 프롤린(proline)과 리신(lysine)을 함유하고 있는데, 이것이 세포질로 방출되어 나온 후 하이록시화(hydroxylation) 반응에 의해서 프롤린이 하이드록시프롤린으로 전환된다. 이러한 하이록시화는 수산화효소(hydroxylase)에 의해서 촉매되며, 이 효소는 보조 인자로서 아스코르빅산과 철 이온을 필요로 한다. 하이드록시화 효소의 활성을 위하여는 효소 표면의 특별 환 부위에 철 이온이 결합되어 있어야 하고, 아스코르빅산은 철 이온을 환원형 그대로 유지시킴으로써 활성효소를 지속시키는 것으로 여겨진다.

아스코르빅산은 인체의 면역 기능을 높여주고, 피부에 도포하는 경우 연골, 모세혈관, 근육 등의 구성요소인 콜라겐의 생성을 촉진하며 자외선이 피부에 침투하여 생기는 화학물질을 파괴하여 피부 손상을 막아주는 역할을 한다. 또한 항산화제로 활성산소의 작용을 억제하여 주름을 방지하고, 피부를 건강하게 유지시키며, 상처난 피부 조직의 치료를 돕고, 알레르기 반응을 일으키는 것으로 알려진 히스타민(Histamine)의 형성을 막고, 노화 과정 중에 피부를 퇴색시키는 멜라닌(melanin)의 형성을 막아주는 노화 방지효과 및 미백효과가 뛰어난 것으로 알려져 있다.

일반적으로 피부색이 검게 되는 것을 막기 위하여 멜라닌 생성과정 중의 일부를 저해하여 멜라닌 합성 자체를 감소시키는 방법이 연구되고 있고 이와 같은 합성 과

정을 저해하는 것으로 알려진 대표적인 미백원료로는 코직산, 알부틴, 비타민 A, 아스코르빅산 등이 있다. 대부분의 활성성분이 그러하듯 아스코르빅산은 빛, 열, 활성산소 등에 의해 쉽게 변성되어 심한 변색과 변취를 동반하게 된다. 아스코르빅산은 γ -락톤과 유사한 구조로서 불안정하기 때문에 공기, 특히 산소와 열, 빛 등의 외부 환경에 민감하게 반응하여 산화에 의해 쉽게 분해되는 문제점이 있다. 아스코르빅산의 산화반응은 대개 연속적인 두 개의 전자전이과정(electron transfer process)으로서, 수소 이온의 해리로 인하여 비타민 C의 산화 중간체인 디하이드로아스코르베이트 라디칼이 만들어지며, 이는 반응성이 풍부하고 그 자체가 2분자로 반응하여 1분자의 아스코르빅산과 디하이드로아스코르빅산을 생성하는 것으로 알려져 있다(Figure 1).

이러한 아스코르빅산은 비수용액 중에서는 소량이 용해되는 반면에 수용액 중에서는 많은 양이 용해되지만, 빠른 산화 작용으로 인하여 충분한 양의 아스코르빅산이 안정화되지 못하기 때문에, 의약, 식품, 화장품 등에서는 활성물질로서 소량의 아스코르빅산만이 사용 가능한 것으로 보고되고 있으며 화장품에서는 이러한 아스코르빅산의 안정화를 위하여 여러 방법들이 시도되고 있다 [1-3].

에멀전은 입자의 크기에 따라서 매크로(macro, 입자 크기 0.4 μm 이상), 마이크로(micro, 입자 크기 0.1 μm 이하), 나노(nano 20 ~ 200 nm) 에멀전 등으로 나눌 수 있으며 이들의 외관이나 광학적인 특성이 다르나 200 nm 정도의 평균 입자 크기를 갖고 있는 미세한 에멀전을 만드는 방법은 D상유화법, 전상온도유화법, 전상유화법, 액정유화법, 비수유화법 등 계면활성제의 효율을 높

이는 방법과 고압유화기를 이용하는 방법들이 개발되어 사용되고 있다. 이 중 비수유화법은 D상유화법과는 달리 물이 없는 다가 폴리올만으로 구성된 외상, 즉 연속상에 서서히 오일을 가하여 만든 후 물을 가하여 미세한 O/W 에멀전을 만드는 방법으로 물을 직접 사용하는 전상유화법, 전상온도 유화법 및 D상 유화와는 달리 오일과의 계면장력이 낮은 폴리올을 이용함으로써 오일의 종류나 극성에 큰 영향을 받지 않고 넓은 영역에서 보다 적은 에너지로 미세 에멀전을 만들 수 있는 장점을 가지고 있다 [4-8]. 또한 Griffin이 경험적으로 확립한 HLB값에 의한 HLB 시스템에 거의 영향을 받지 않으며 일반 직접 유화시보다 적은 양의 계면활성제로 유화력을 극대화시킬 수도 있고 극성이 높은 에스테르 오일이나 식물성 오일도 다량 유화할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 폴리올에 아스코르빅산을 용해하여 비수유화를 수행하되 아스코르빅산의 안정성을 증가시키기 위한 목적으로 물을 첨가하지 않았고 폴리올로는 글리세린과 프로필렌글라이콜, 유화제로는 당류계를 친수기로 하는 슈크로오스계 계면활성제를 사용하였다. 이러한 종류의 유화제는 폴리옥시에틸렌계의 계면활성제에 비하여 매우 작은 임계미셀농도를 가지며 온도변화에 따른 물과 친수기 간의 상호작용이 작아서 비교적 안정한 계면을 형성하며 또한 자기회합능이 커서 베지클을 형성할 뿐만 아니라 인체에 대하여 유해성이 거의 없다는 장점으로 식품과 약품 등에서 광범위하게 많이 사용되고 있다[9,10]. 안정성 비교를 위한 대조군으로는 아스코르빅산의 안정화 방법으로 개발된 P/S 유화를 이용해 안정성을 비교하였다.

2. 재료 및 실험

2.1. 기기 및 시약

아스코르빅산(ascorbic acid fine powder, Roche, Switzerland), 유화제로는 슈크로오스 스테아레이트(Ryto sugar ester S-1670, Mitsubishi-Kagaku foods corporation, Japan), 피이지-7디메치콘(Emalex SS-5050K, Nihion Emulsion, Japan)을, 폴리올로는 글리세린(Glycerin-KP, Cognis, Germany), 부틸렌글라이콜(1,3 butylene glycol, Celanese, USA), 프로필렌글라이콜(Propylene glycol USP/EP, Union Carbide, USA)을, 오일로는 사이클로헥사닐톡산(SF0015Z, KCC, Korea), 디메치콘(SF1000N-5cs, KCC, Korea)을, 기타 안정화제로는 비즈왁스(bees wax (gold), Miki, Japan), 메칠파라벤(파라옥시안식향산메칠, 한빛화

Table 1. Ascorbic acid in Water and Polyols

Solvent	Ascorbic acid	Sample name	Conditions
P.W.	6 %	A	Room temperature, 42 °C open and closed bottle
Propylene glycol	6 %	B	
Glycerin	6 %	C	

학, Korea), 소듐클로라이드(NaCl, 한주소금, Korea), 디메치콘/폴리실리콘-11(Gransil DMG-6, Grant, USA) 등을 사용하였다. 각 조건별 아스코르빅산의 안정성을 비교하기 위하여 각 용매별로 아스코르빅산을 6 % 용해한 뒤 상온, 42 °C 조건에 밀폐 및 같은 조건에서 뚜껑을 개봉하여 표면이 공기와 접촉할 수 있도록 하고 시간경과에 따른 아스코르빅산 함량 변화 및 색상 변화를 관찰하였고, 글리세린과 프로필렌글라이콜을 사용하여 P/S 에멀전과 글리세린과 슈크로오스 스테아레이트를 사용하여 에멀전을 제조하여 동일한 조건에서 아스코르빅산의 함량 변화 및 색상 변화를 비교하였다(Table 1).

P/S 에멀전 및 비수 에멀전의 제조를 위해서 Robo Mixer (Tokushu Kika Co, Ltd, Japan)를 사용하였으며 배합된 아스코르빅산의 함량 변화를 측정하기 위해서는 HPLC (Alliance 2695 system, Waters, column: Xterra detector: UV detector)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 조건

P/S emulsion 제조시 Silicone phase을 교반하면서 아스코르빅산을 용해한 polyol phase를 천천히 투입하면서 교반하여 제조하였다.

Nonaqueous emulsion 제조시에는 아스코르빅산을 용해한 polyol phase를 교반하면서 Silicone phase를 천천히 투입하면서 교반하여 제조하였다. A~F를 상온과 고온(42 °C) 조건에 두고 용기를 밀폐하거나 뚜껑을 열어두어 6주간 변화를 관찰하였고 각 조건별로 제조 1일 후, 3주 경과 후, 6주 경과 후 아스코르빅산의 함량을 측정분석하였고 색상의 변화를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. P/S 에멀전과 비수 에멀전의 제조 결과

실험 결과 P/S 에멀전에서는 폴리올로 글리세린과 프로필렌글라이콜을 사용한 경우 모두 에멀전이 잘 형성되

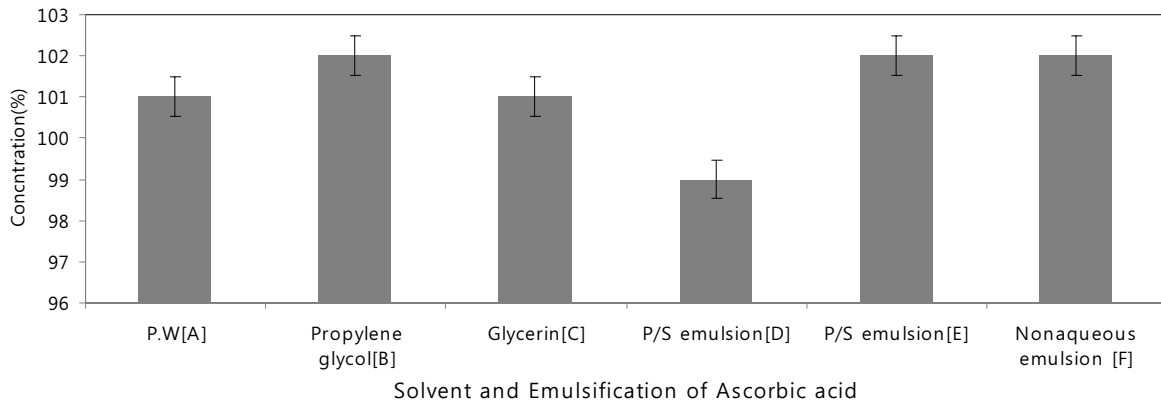


Figure 2. Concentration of ascorbic acid each conditions.

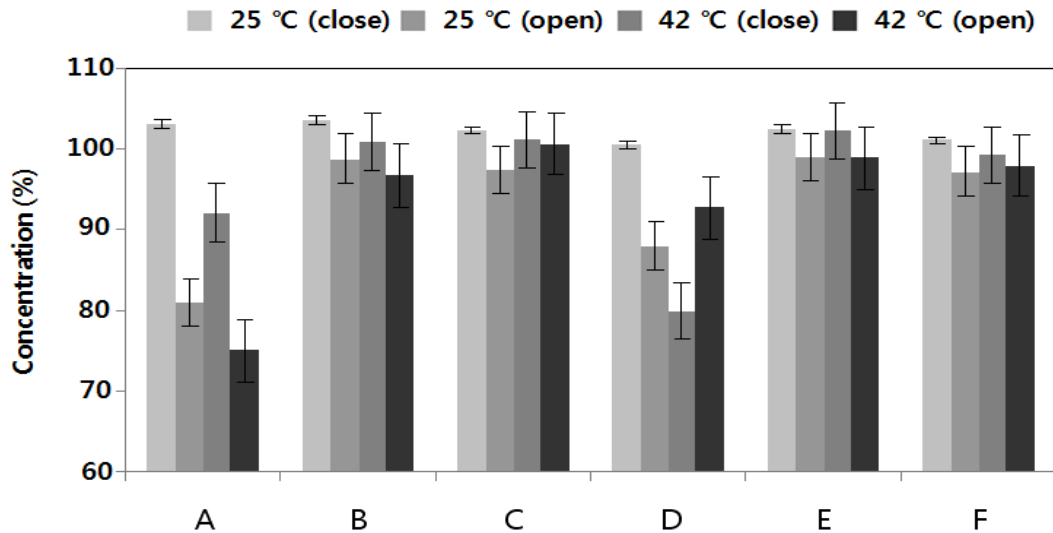


Figure 3. Ascorbic acid concentration after 3 weeks at each conditions.

었으나 비수 에멀전 제조시에는 폴리올로 프로필렌글라이콜을 사용한 경우 분리되었다(샘플 G).

3.2. 각 조건별 안정성 비교 및 아스코르빅산 함량 변화 측정 결과

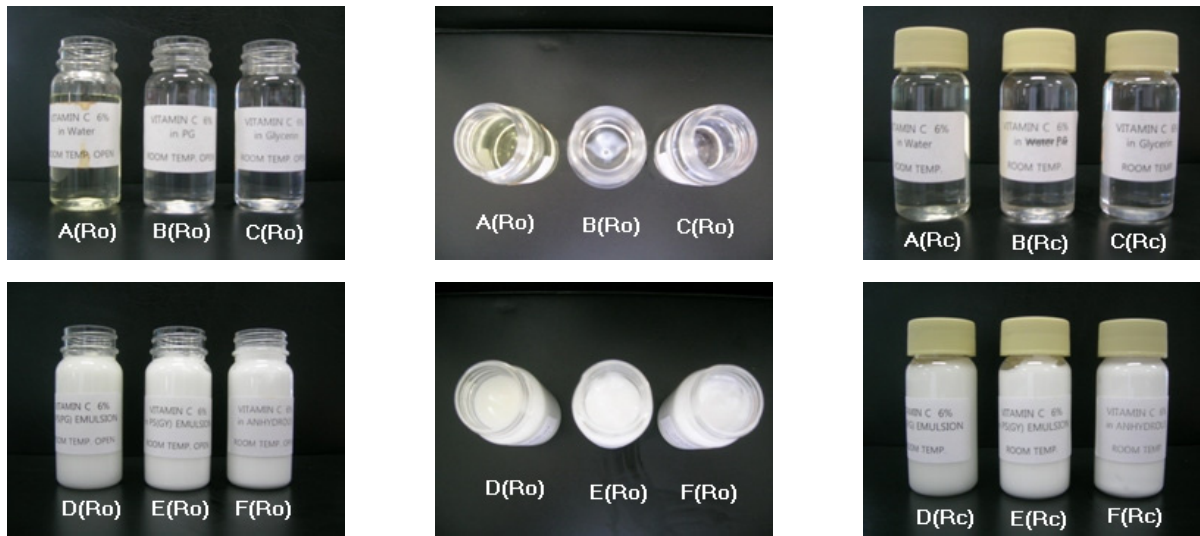
제조 후 아스코르빅산의 함량을 표준품과 비교한 결과 제조 방법에 관계없이 98 ~ 102 % 정도로 거의 동일한 함량을 나타내는 것으로 측정되었다(Figure 2).

제조 후 상온과 고온(42 °C)에서 3주 경과 후 관찰한 결과 아스코르빅산의 함량과 색상의 변화가 나타났다(Figures 3, 4, 5). 상온보다는 고온에서, 뚜껑을 닫은 조건보다는 뚜껑을 닫지 않은 조건에서의 색상 변화가 심하게 나타났으며 용매가 물인 A의 색상 변화가 가장 심하였다. Polyol 중에서도 글리세린을 용매로 사용한 경우

보다 프로필렌글라이콜을 용매로 사용한 경우가 변색이 덜하였으며, P/S 에멀전에 있어서도 이러한 경향성이 나타나 글리세린을 용매로 사용한 경우보다 변색이 덜하였으며 비수 에멀전의 변색은 P/S에서 변색이 적은 글리세린을 사용한 경우보다 덜하여 거의 일어나지 않았다.

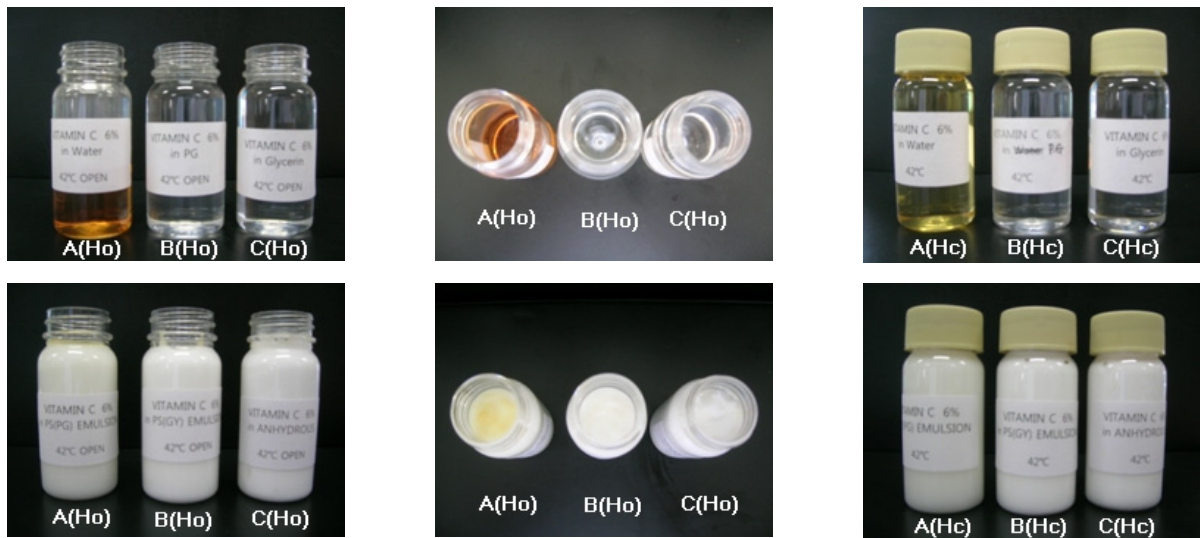
이러한 경향성은 보관 조건에 관계없이 일정한 경향을 나타내었고 보관조건에 따라 정도의 차이를 보이는데 고온에서 개봉된 조건에 둔 샘플의 변화가 가장 차이가 심하였고 상온에 밀봉한 조건에서는 변화의 차이가 가장 적은 편이었다.

HPLC로 측정된 아스코르빅산의 함량 또한 경시변화 정도에 따라 감소한 폭이 차이가 있었으며 색상변화와 경향성이 일치하였다.



(Ro) Room temperature - open, (Rc) Room temperature - close

Figure 4. Color changes of ascorbic acid at room temperature after 3 weeks.



(Ho) High temperature - open, (Hc) High temperature - close

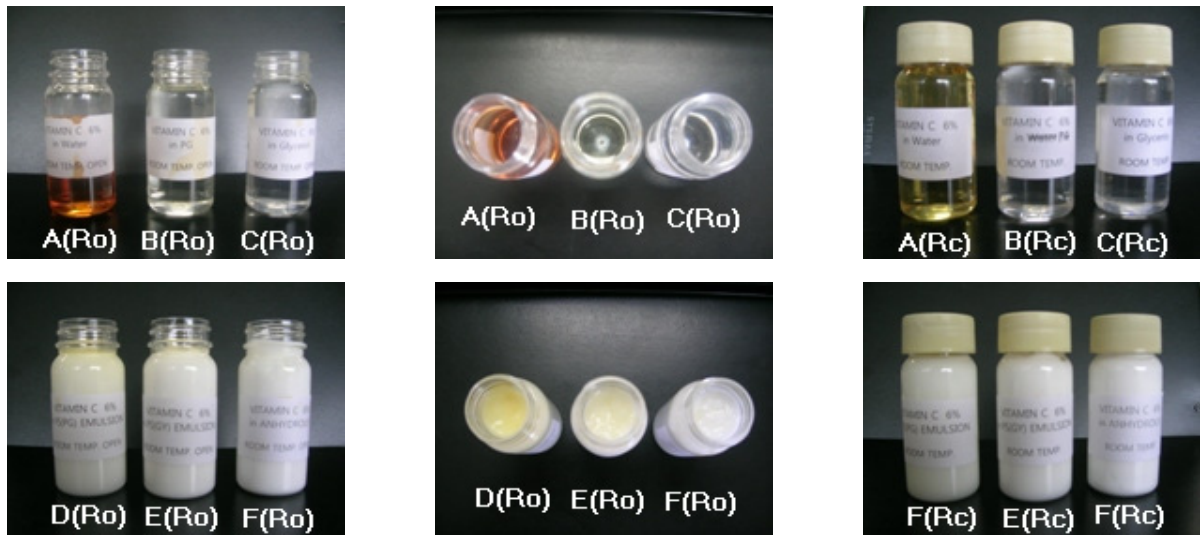
Figure 5. Color changes of ascorbic acid at high temperature (42 °C) after 3 weeks.

6주 경과 후 관찰한 결과 색상의 변화는 Figures 6, 7 과 같은 결과를 나타내어 3주 경과 후 결과와 비슷한 경향을 나타내었고 3주 경과 후 나타난 현상이 더 심화된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

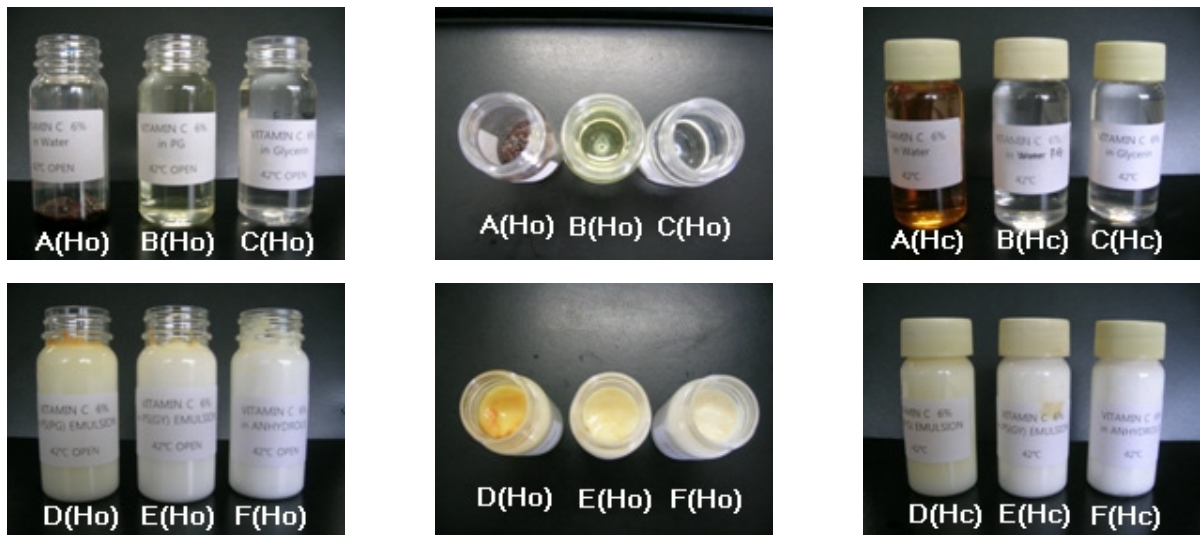
아스코르빅산의 제형 내에서의 안정성을 증가시키기 위하여 P/S 유화와 비수 유화 방법을 이용하여 아스코

르빅산의 안정성을 실험한 결과, 단순히 정제수와 폴리에틸렌 글리콜에 아스코르빅산을 용해시켜 안정성을 비교한 경우에 있어서도 용매의 종류에 따라 안정성이 차이를 보였으며 안정도를 관찰한 상온과 고온(42 °C)의 밀폐, 개봉 조건에서 아스코르빅산의 함량변화는 글리세린이 용매인 경우 모두 우수하게 나타났다. 또한 P/S 유화에서도 폴리에틸렌 글리콜의 종류에 따른 아스코르빅산의 함량 변화는 동일한 경향을 나타내어 내상이 글리세린인 경우 더 안정하였다. 즉, P/S 유화에 있어서도 프로필렌글라이콜에 비하



(Ro) Room temperature - open, (Rc) Room temperature - close

Figure 6. Color change of ascorbic acid at room temperature after 6 weeks.



(Ho) High temperature - open, (Hc) High temperature - close

Figure 7. Color change of samples at high temperature (42 °C) after 6 weeks.

여 글리세린을 사용한 경우에 있어서 6주 경과 후 분석한 결과 안정도 투입 조건에 따라 약 10 %에서 30 % 정도의 함량 차이를 나타내었고 육안 관찰시 색상의 변화 정도도 프로필렌글라이콜에 비하여 글리세린을 사용한 경우에 있어서 변화가 더 적은 사실을 볼 때 글리세린을 사용하는 것이 프로필렌글라이콜을 사용하는 것에 비하여 아스코르빅산의 안정화에 유리하다는 결론을 내릴 수 있었다. P/S 유화에서 아스코르빅산의 안정성이 우위에 있었던 글리세린을 사용한 P/S 유화와 본 연구에서 당

류계를 친수기로 하는 sucrose계 계면활성제와 글리세린을 사용하여 수행한 비수 유화를 비교할 때는 비수유화 방법으로 제조한 에멀전의 경우가 아스코르빅산의 함량이 덜 감소된 것을 확인할 수 있었으며, 육안 관찰시 색상의 변화 정도도 P/S에 비하여 비수유화가 더 적은 사실을 볼 때 P/S 유화 대신 본 연구에서 수행한 비수유화 방법을 사용하는 것이 아스코르빅산의 안정화에 유리하다는 결론을 내릴 수 있었다.

이러한 결과들로 볼 때, 아스코르빅산의 용해나 유화

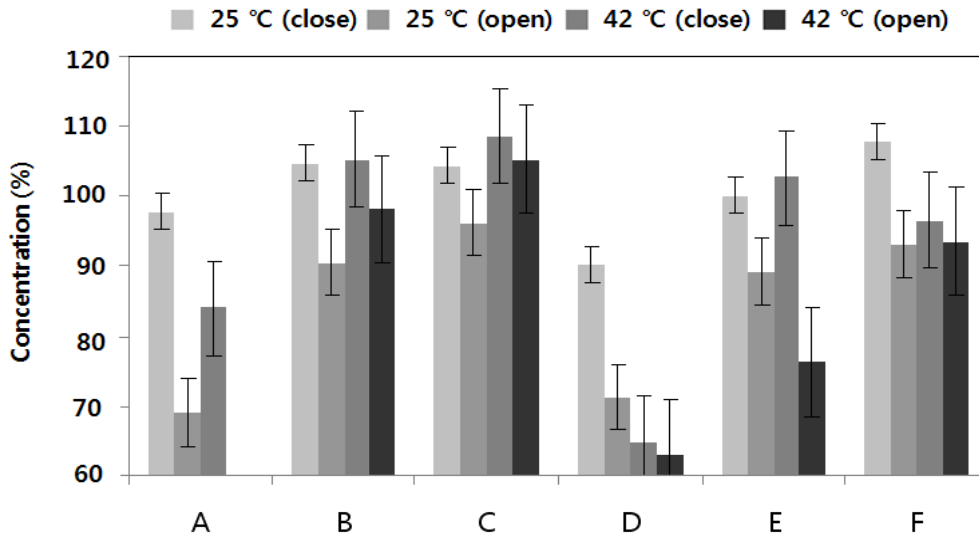


Figure 8. Ascorbic acid concentration after 6 weeks at each conditions.

Table 2. P/S Emulsion Formula for Stabilization of Ascorbic acid

Ingredients	D	E
Propylene glycol	63.50 %	-
Glycerin	-	63.50 %
NaCl	0.30 %	←
Metylparaben	0.20 %	←
Ascorbic acid	6.00 %	←
Cyclopentasiloxane	13.00 %	←
Dimethicone	5.00 %	←
PEG-7 Dimethicone	4.00 %	←
Dimethicone/Polysilicone-11	3.00 %	←
Beeswax	5.00 %	←

에 있어서 프로필렌글라이콜보다 글리세린이 아스코르빅산의 산화를 방지하여 안정성을 유지하는 데 더 유리하다는 것을 알 수 있으며 특히 고온 개봉에서의 안정도 관찰조건에서 아스코르빅산의 함량 변화폭이 큰 것으로 볼 때, 폴리올의 hydroxy group이 용해계 또는 유회계 내 아스코르빅산의 해리에 일부 영향을 미친 것으로 생각된다. 또한 아스코르빅산의 용매로 글리세린을 사용한 경우라 할지라도 본 연구에서 수행한 비수유회방법이 P/S유회에 비하여 안정한 것은 유회방법 자체의 안정성

Table 3. Nonaqueous Emulsion Formula for Stabilization of Ascorbic Acid

Ingredients	F	G
Glycerin	66.80 %	-
Propylene glycol	-	66.80 %
Metylparaben	0.20 %	←
Sucrose stearate	2.00 %	←
Ascorbic acid	6.00 %	←
Cyclopentasiloxane	20.00 %	←
Dimethicone	5.00 %	←

에 의해 글리세린에 용해되어 있는 아스코르빅산의 공기와의 접촉을 차단하는 효과가 크기 때문으로 추정된다. 이러한 연구결과를 응용하여 미백과 항산화기능이 우수하지만 함량과 변색 등 안정성의 문제로 화장품에 적용이 쉽지 않았던 아스코르빅산의 활용범위가 넓어질 것이라고 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2010년 지식경제부 지역기술개발사업의 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다(과제번호 70010991).

참 고 문 헌

1. J. S. Lee, J. W. Kim, S. H. Han, I. S. Chang, H. H. Kang, and O. S. Lee, The Stabilization of L-ascorbic acid in aqueous solution and water-in-oil-in-water double emulsion controlling pH and electrolytic concentration, *J. Cosmet. Sci.*, **55**, 1 (2004).
2. J. H. Yang, S. Y. Lee, Y. S. Han, K. C. Park, and J. H. Choy, Efficient Transdermal Penetration and Improved Stability of L-Ascorbic Acid Encapsulated in an Inorganic Nanocapsule, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **24**(4), 499 (2003).
3. J. H. Hong, K. S. Song, K. J. Kim, C. S. Lee, B. M. An, and B. S. Kim, Nano-capsulation of L-Ascorbic Acid in Nonaqueous System, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(6), 604 (2008).
4. R. V. Petersen and R. D. Hamill, Studies on Nonaqueous Emulsion, *J. Soc. Cosmetic. Chemist.*, **19**, 627 (1968).
5. A. Imhof and D. J. Pine, Stability of Nonaqueous Emulsions, *J. Colloid and Interface Science*, **192**, 368 (1997).
6. S. J. Lee, Y. C. Ro, and K. D. Nam, The Characteristics of a Fine O/W Emulsion by Nonaqueous Emulsification, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**(1), 145 (1996).
7. H. J. Kim, N. H. Jeong, H. S. Kim, S. Y. Lee, and K. D. Nam, Preparation and Properties of D Phase Emulsion by Silicone Oil, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**(6), 809 (1999).
8. B. D. Park, M. J. Lee, J. G. Lee, and S. H. Lee, The Preparation and Application of Lamella Liquid Crystal to Skin Care Product, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **26**(1), 93 (2000).
9. H. W. Lee, J. H. Lee, and K. D. Nam, Viscoelasticity of Nonionic Surfactants as Hydrophilic Group(I) - The Phase Behavior of Sucrose Laurate/Water System, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(1), 29 (1995).
10. H. W. Lee, J. H. Lee, and K. D. Nam, The Phase Behavior of Nonionic Surfactants having Sucrose as Hydrophilic Group(II) - The Phase Behavior of Sucrose Monopalmitate/Alkanol/Water System, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 246 (1997).