

## 식품 및 배합사료의 첨가제로서 치아민 모노염류의 함수량과 착색도

박 흥 구

세종대학교 식품공학과

**초 록 :** 식품 및 배합사료 첨가제로서 치아민 모노염류체인 치아민 모노로단염의, 치아민 모노요오드염, 치아민 모노브롬염 등의 3종류의 용해도를 40, 50, 60°C에서 구하였고 그 온도에서 4수준(0.5, 1.0, 2.5, 5.0 w/w%)의 물을 첨가한 다음 경시적으로 겉보기 착색속도정수( $k_a$ )를 산출하였다. 그리고 산제이의 정제에 대하여는 착색도 가능성을 검토할 목적으로 비교적 조성이 간단한 과립, 정제를 만들어 이것에 3수준(0.5, 1.0, 2.5 w/w%)의 물을 첨가한 후 산제와 동일한 온도에서 경시적으로 착색시험으로부터  $k_a$ 를 산출하였고, 구배  $k_a$ 인 직선에 대하여는 회귀분산을 이용하여 직선성의 검정을 행하였다. 실험 범위 내에서는 위험률 5%수준에서 모두 유의한 결과를 얻었다. 과립 및 정제의 착색변화로 부터 얻은  $k_a$ 와  $1/T$ 간에 직선적인 관계가 성립하여 Arrhenius식을 만족시켰다. (1997년 6월 26일 접수, 1997년 7월 30일 수리)

### 서 론

현재 치아민으로 사용되는 식품첨가물은 치아민 염류 11종과 치아민염도체 3종, 합계 14종류가 사용되고 있다. 치아민이 대량 생산됨에 따라 치아민 제제나 치아민 강화식품의 판매가 많이 이루어지고 있으며 이것에 첨가되는 치아민의 안정성에 대하여는 아직도 상당한 문제점이 있다. 종래 사용하는 염산치아민은 제제화할 경우 변화를 이르기 쉽고 함량저하를 일으킬 경우가 있다. 질산치아민에 대하여는 이미 Macek 등<sup>1)</sup>에 의하여 안정도가 검토 되었으며, 특히 분말성 제제의 경우에는 염산염에 비하여 안정하다고 보고하고 있다.<sup>2)</sup> 소맥분에 치아민 및 칼슘강화에 관련하여 탄산칼슘과 혼합할 경우에는 질산치아민이 염산염에 비하여 안정성이 우수하다고 보고하였다.<sup>3)</sup> Huber 등<sup>4)</sup> 의하여 곡류의 치아민 강화 목적으로 물에 난용성의 치아민 염류가 제조 보고되고 있으나 이는 치아민의 용출방지 대책으로 생각되며 치아민 안정도에 대한 연구는 아니다. 전분은 산제, 과립제, 정제의 부형제로서 많이 사용되며 치아민염과 배합할 경우 착색 및 thiochrome생성이 여러 부형제중에서 가장 적기 때문에 치아민염의 안정성을 연구할 희석제로서 적당하다고 생각한다.<sup>5)</sup> 치아민 로단염<sup>6,7)</sup>은 식품강화제로서 흡습성이 작고 물에 난용성이며 열, 알칼리, 공기중에서도 안정하므로 밀가루, 곡수, 빵, 생면 등에 식품첨가제로 치아민 염산염, 치아민 질산염 대신 많이 이용되며, 특히 치아민 제조공정에서 모액으로부터 치아민 로단염으로 회수하여 사료첨가제로 사용되고 있는 실정이다. 배합사료에 비타민제를 첨가 또는 강화하는 방법은 첫째로 비타민을 많이 함유하는 사료로 이용하는 방법으로 간유나 효모 등을 이용하고 있으며, 둘째로 특정 비타민

함유추출물이나 정제물 또는 합성 비타민제를 이용하는 방법이 있다. 현재 수용성 비타민에 대한 단일 및 혼합 공급제가 시판되고 있으며 이것은 배합사료의 생산시 가장 널리 이용되는 비타민의 첨가형태라고 할 수 있다.<sup>8,9)</sup> 정제 및 합성비타민제는 제조방법에 따라 물리적으로 고체 또는 액상으로 공급되며 화학적으로도 순수 비타민의 형태보다 중성염과 결합되어 보다 안정한 형태로 공급되는 것이 일반적이다.<sup>10)</sup> 본 연구에서는 치아민의 모노로단염, 모노요오드염, 모노브롬염 등의 3종류의 치아민염을 제조하여 40, 50, 60°C에서 용해도를 구하였고, 그 온도에서 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 w/w%의 4수준(산제)과 0.5, 1.0, 2.5 w/w%의 3수준(과립, 정제)의 물을 각각 첨가할 경우 그의 양이 착색변화에 미치는 영향을 조사하고 반응속도론적인 해석이 가능함을 검토하였다.

### 재료 및 방법

합성에 사용된 3-[2'-Methyl-4-aminopyrimidyl-(5')]-methyl-4-methyl-5 $\beta$ -hydroxy ethyl thiothiazolone(2) (thiothiamine, SB<sub>1</sub>)는 Kongo Chem.사 제품을 사용하였으며 31.5% hydrogen peroxide는 Kanto Chem.사, potassium thiocyanate(rhodanide), potassium iodide, sodium bromide 등의 시약은 Kokusan Chem.사 제품을 사용하였다. 기타 시약은 일급시약을 그대로 사용하였다. 분석기기 중 흡광도 측정은 ultraviolet absorption automatic recording spectrophotometer(Model SV 50A Shimadzu, Japan), coleman universal spectrophotometer 등을 사용하였고, pH측정은 pH meter(Hitachi-Horiba M-5, Japan)를 사용하였다. 사별은 Testing sieves(청계상공사, KPVI,

찾는말 : thiamine monosalts, additive of food and formular feed, preparations, nature of contained water, apparent coloring rate constants

\*연락처

Korea), sieve shaker(Win Scientific Instrument Co., USA)를 사용하였으며, 화합물의 용점측정은 Melting point apparatus(Thomas Hoover Co., USA), 원소분석은 Element analyzer(Carlo-Elba Auto CHNSO 1108, USA)를 각각 사용하였다. 과립기, 단말정제기, incubator, 자동항온 수욕장치(정밀도 0.5°C) 등은 국내 조립한 것을 사용하였다.

#### Thiamine monorhodanide(I)의 합성<sup>11)</sup>

SB<sub>1</sub> 30 g(0.1 mole)을 물 300 ml에 suspension시킨후 교반하면서 35~40°C에서 calcium carbonate 8.4 g(0.084 mole)를 가한 다음 10% hydrogen peroxide 102 g(0.3 mole)을 적가하고 6시간 동안 반응시킨다. SB<sub>1</sub>은 녹으면서 암황색의 등명한 용액이 된다. 이 반응액을 탈색여과하고 감압농축한 후 potassium rhodanide 12 g(0.12 mole)의 20 ml 수용액을 가하고 80~90°C로 1시간동안 교반시켰다. 이 용액을 냉각한후 생성된 침전을 여과하고 이를 묽은 ethanol에서 재결정하여 백색의 결정(I)을 얻었다.

#### Thiamine monoiodide(II)의 합성<sup>11)</sup>

SB<sub>1</sub> 30 g(0.1 mole)과 potassium iodide 20 g(0.12 mole)을 사용하여 compound(I)과 같은 방법으로 합성하여 백색 결정(II)을 얻었다.

#### Thiamine monobromide(III)의 합성<sup>11)</sup>

SB<sub>1</sub> 30 g(0.1 mole)과 potassium bromide 12.5 g(0.105 mole)을 사용하여 compound(I)과 같은 방법으로 합성하여 백색결정(III)을 얻었다.

#### 시료

산제 : 각 합성품은 모두 분쇄하여 50°C에서 건조하여 대한약전 6호체를 통과한 것을 silica gel을 넣은 데시케이터에 보관하면서 사용하였다.

과립 및 정제 : 상법에 따라 제조하였다. 즉, 각 합성품에 결합제로 옥수수 전분호 15% 용액을 약 20% 가하여 연화한 다음 12 mesh의 입자를 50°C에서 건조하여 14 mesh의 입자를 취하여 산제와 동일 요령으로 보관하면서 사용하였다. 정제는 과립에 다시 스테아린산 마그네슘 0.5%를 활택제로 가하여 타정한 다음(직경 11 mm, 중량 500 mg/Tab) 산제와 동일 요령으로 보관하면서 사용하였다.

#### 용해도 측정<sup>15)</sup>

200 ml 마개 달린 Erlenmeyer flask에 증류수 100 ml을 넣고 40, 50, 60±1°C항온조에서 항온을 유지하면서 검체를 소량씩 가하고 교반용해시켰다. 검체가 용해되지 않고 백탁이 되면 교반을 정지하고 상층액중에서 비중을 측정하고<sup>13)</sup> 그 일정량을 취하여 함량을 정량하고 용해량 및 정량치에서 용해도를 구하였다.

#### 정량법

정량은 *p*-aminoacetophenon반응에 의한 비색법으로 실

시하였다.<sup>14)</sup> 적당량의 시료(Wg, 치아민 100 µg/ml에 대응하는 양)를 취하고 10배 정도의 0.1 N HCl을 가하고 95~100°C에서 30분간 자주 흔들면서 끓인 다음 냉각시킨다. 25 w/v% sodium acetate용액을 가하고 pH 4.5로 조정후 여과하고 일정량으로 하였다(V<sub>1</sub>ml). 다음 원심분리용 시험관에 치아민 20~50 µg/ml에 대응하는 량(V<sub>2</sub>ml)을 넣고 산성백토 0.1 g을 가하고 3분간 혼합한 다음 2500 rpm에서 10분간 원심분리하여 상층액을 경사하였다. 상층액이 무색이 될 때까지 위와 같은 조작을 4회 실시하였다. 위 흡착물에 phenol : ethanol 혼액(1 : 200) 4 ml를 가하고 다시 정색시약(440 mM *p*-aminoacetophenon용액, 33 mM sodium nitrite용액을 각각 0.2 ml씩 섞은후 증류수 10 ml가하고 다시 175 mM NaOH, 115 mM NaHCO<sub>3</sub>가 용해되어 있는 알칼리용액 6 ml을 순차로 섞어 즉시 사용)을 가하고 혼합한 다음 1시간 방치한후 원심분리(2500 rpm×10분)하여 상층액을 경사하였다. 위에서 얻은 정색혼합물에 60% ethanol 6 ml와 xylene 5 ml을 가하고 3분간 150 rpm에서 원심분리시켰다. 상층액의 정색액을 취하여 xylene을 대조액으로 하여 530 nm에서 흡광도를 측정하였다(A<sub>2</sub>). 따로 같은 방법으로 치아민 표준용액(20 µg 치아민염산염/ml)을 사용하여 흡광도를 측정하였다(A<sub>1</sub>).

$$\text{정색액의 치아민 상당량 } F(\mu\text{g}) = \frac{20 \times A_2}{A_1 - A_2}$$

$$\text{시료중의 총 치아민 함량 } (\mu\text{g/g}) = \frac{F \times V_1}{V_2 \times W}$$

#### 겉보기 착색속도 정수측정<sup>15)</sup>

산제의 수분의 부과는 용적 20 ml의 vial에 검체 약 2.0 g을 정확히 달아 넣고 수분을 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 w/w%의 4수준으로 나누어 가하였다. 수분 부가방법은 검체를 넣은 용기에 포화수증기를 도입하여 습윤시켜 증량변화에서 함수율을 결정하였다. 함수율을 조정후 검체를 잘 혼합한 다음 밀봉하여 실험에 사용하였다. 과립은 산제와 같이 검체 2g을 평취하였고 정제는 4정을 각각 vial에 넣고 수분을 부가하였다. 검체는 어느 것도 1군을 3~5개, 1검체 50~100군으로 하였다. 가속온도는 40, 50, 60±1°C의 항온조에 넣어 40°C에서 40일간, 50°C에서 20일간, 60°C에서 10일간에 걸쳐 경시변화시켰다. 경시시킨 검체는 곧 4°C로 보관하므로 착색도 측정에 사용하였다. 경시시킨 검체는 모두 증류수를 가하여 1% 용액으로 조제한 다음 420 nm에서 흡광도를 측정하였다. 4°C에서 보관한 처리되지 않은 검체는 같은 농도로 조제한 다음 대조구로 사용하였다. 또 과립 및 정제는 경시변화시킨 검체를 미리 분쇄하여 증류수에 용해시켜 산제와 같은 농도로 조제한 다음 부유물, 침전물 등을 여과하여 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

일반적으로 고히의 원료는 정제나 산제를 불문하고 약간의 수분을 함유하는 경우가 많다. 비타민을 제제화하는 경

우 문제가 되는 것은 함유 수분량과 비타민제의 안정성과의 관계로서 품질의 저하는 수분이 최대의 요인으로서 종합비타민제에서 보는바와 같이 수종의 원료를 제제화하는 경우 단미의 원료에 비하여 안정도가 격감하는 경향은 매체인 수분이 변화의 주역이라고 생각된다. 고형원료의 착색변화는 산화, 중합, 가수분해, 기타 여러가지 반응에 의해 착색물질이 생성된다고 한다. 착색변화의 기구는 분말, 용액을 불문하고 그 중에 착색물질의 생성에 기인하며, 착색물질은 본래 단일 물질이 아니고 고분자에 이르는 여러 가지 다양한 물질을 함유한다.<sup>16)</sup> 예를 들면 ascorbic acid의 경우 hydroxymethylfurfural 유도체, furfurals 등의 저분자 물질에서 mucin과 같은 고분자에 이르는 물질을 가진다. 또 고형원료의 함유수분이 결정수로 존재하든지, 약한 결합상태 또는 유리상태로 존재하느냐에 따라 착색정도가 달라진다. 제제의 안정성 및 배합제제의 배합변화의 시험법으로는 제제의 함량변화를 추구하는 정량법과 착색변화를 측정하는 착색도의 측정법이 있다. 착색도의 측정은 함량의 정량에 비하여 간편하여 많이 사용되는 시험법이다.<sup>15)</sup> 고형제제중 소량의 수분을 함유하는 경우 제제와 수분간에 상호작용으로 일종의 포화용액을 형성한다고 본다. 따라서 그와 같은 계가 제제의 착색변화를 일으킨다고하면 착색도와 용해도간에 함수관계가 존재한다고 생각한다.

치아민 모노염류의 합성결과는 다음과 같다.

**Thiamine monorhodanide(I)**

Yield : 25 g(77.3%) mp 192~193°C(dec.)  
 Anal, Calcd for C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(m. w. 341.46)  
 C45.73 H5.60 N20.51  
 Found : C45.12 H5.09 N20.18

**Thiamine monoiodide(II)**

Yield : 30 g(76.5%) mp 165~167°C(dec.)  
 Anal, Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>OI(m. w. 392.26)  
 C36.74 H4.37 N14.28  
 Found : C36.21 H4.83 N14.05

**Thiamine monobromide(III)**

Yield : 27 g(78.2%) mp 180~182°C(dec.)  
 Anal, Calcd for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>OBr(m. w. 345.26)  
 C41.75 H4.96 N16.23  
 Found : C41.31 H5.02 N16.08

**산제의 착색변화**

경시온도에 있어서 각 합성원료의 용해도를 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 용해도는 증류수 100

Table 1. Solubility of thiamine monosalts

Thiamine monosalts	Solubility(S)		
	40°C	50°C	60°C
Thiamine monorhodanate	1.2	1.8	2.0
Thiamine monoiodide	16.8	18.5	21.7
Thiamine monobromide	18.1	19.5	23.8

S : weight(g) of solute/100 g of H<sub>2</sub>O

g에 용해한 용질의 중량비로 나타내었다.

다음에 4수준의 수분을 첨가한 각 검체를 40, 50 및 60°C에서 10~40일 동안 40°C의 것은 3~5일마다, 50°C의 것은 2~4일마다, 60°C의 것은 1~3일마다 각각 취하여 흡광도를 측정하였다. 이 때 검체는 황록색 또는 황갈색으로 착색되어 측정가능 농도까지 희석시키면 모두 황색으로 되었다. 착색변화시킨 검체에 증류수를 가하여 1%농도로 조정 한 용액의 흡광도를 420 nm에서 측정하여 착색도(y)로 하였다. y와 일수(x)사이의 직선관계가 성립하여 실험범위내에서는 0차반응의 형식으로 되었다. 검체의 각 온도에 있어

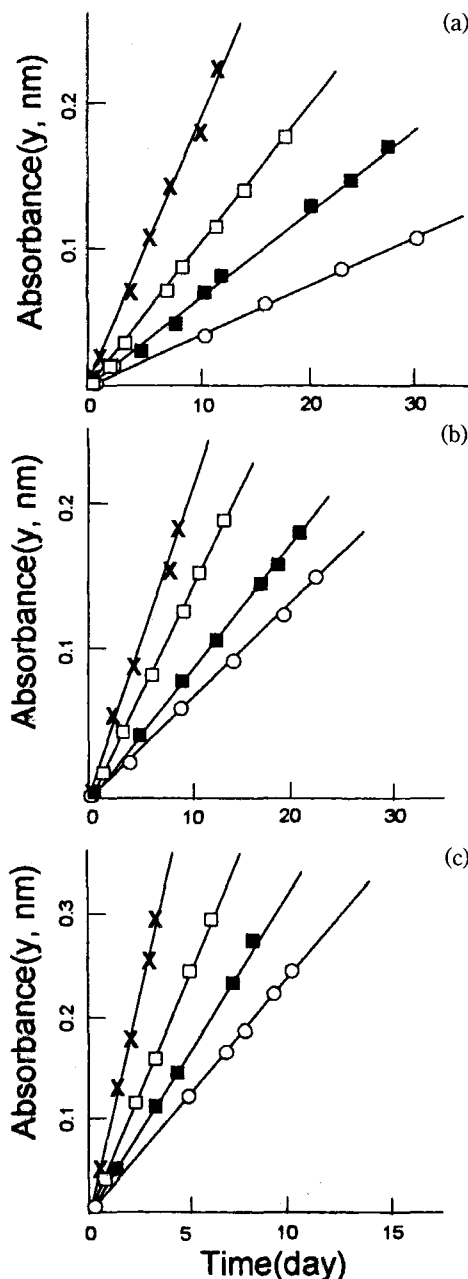


Fig. 1. Zeroorder plots for the coloring of thiamine monorhodanate. 0.5, 1.0, 2.5, and 5.0 w/w% of water were added at various temperatures. Absorbance(420 nm, 1% solution) against time in days. Accelerating temperature; (a)40°C, (b)50°C, (c)60°C. x-x, 5.0%; □-□, 2.5%; ■-■, 1.0%; ○-○, 0.5% H<sub>2</sub>O.

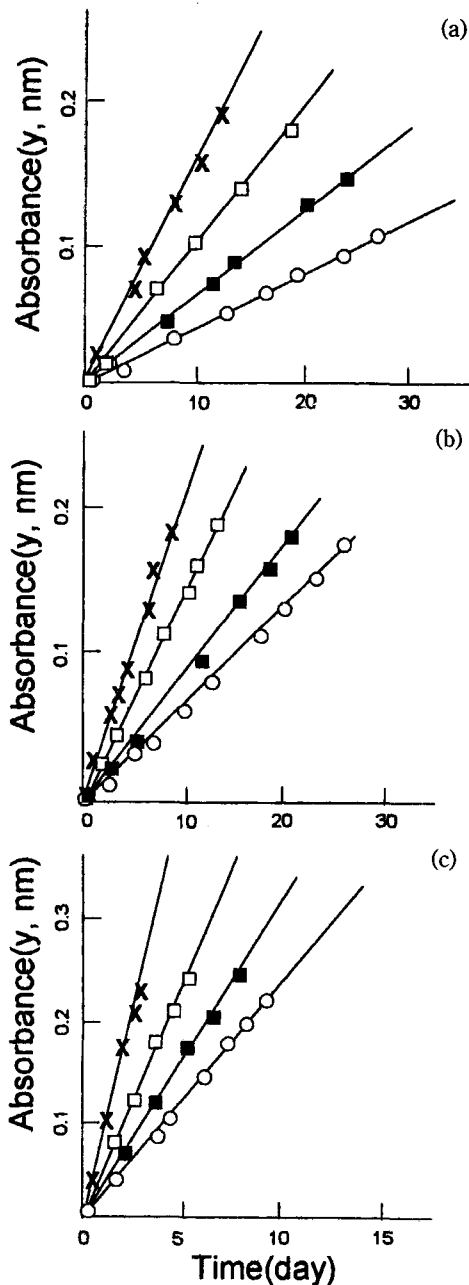


Fig. 2. Zero order plots for the coloring of thiamine monoiodide. Other symbols were the same as in Fig. 1.

서 실험결과를 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다.

Fig. 1, 2, 3의 회귀직선은 최소자승법을 사용하여 계산하였다. 이때 x일후의 착색도 y는 ①식이 성립한다. 이 직선의 구배  $k_a$ 는 겉보기 착색속도정수이다.

$$y = k_a \cdot x \quad \text{①}$$

그리고 각 온도에 있어서  $k_a$ 값을 Table 2에 나타내었다.

**과립 및 정제의 착색변화**

과립 및 정제는 결합제 또는 활택제를 함유하므로 각 성분의 용해도차가 있기 때문에 복잡한 계를 형성한다고 본다. 지금 함수율이 일정한 과립과 정제의 검체에 대하여 각

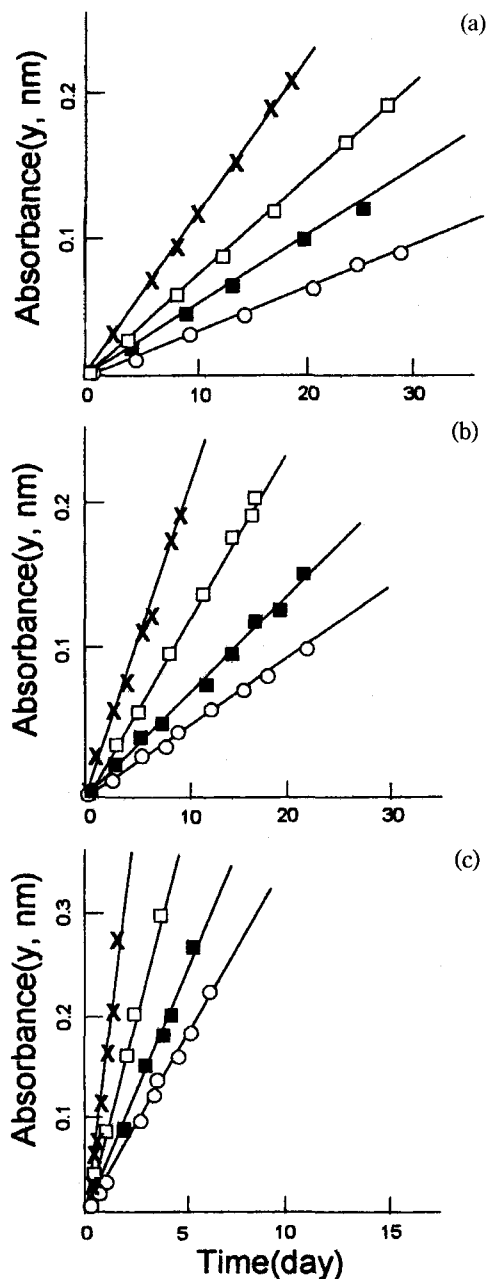


Fig. 3. Zero order plots for the coloring of thiamine monobromide. Other symbols were the same as in Fig. 1.

Table 2. Apparent coloring rate constant( $k_a$ ) of thiamine monosalts

Thiamine monosalts	Water content (%)	Apparent coloring rate constant( $\text{day}^{-1}$ )		
		40°C	50°C	60°C
Thiamine monorhodanate	0.5	$2.51 \times 10^{-5}$	$2.83 \times 10^{-4}$	$3.07 \times 10^{-4}$
	1.0	$2.91 \times 10^{-5}$	$3.18 \times 10^{-4}$	$3.23 \times 10^{-4}$
	2.5	$3.03 \times 10^{-5}$	$3.73 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10^{-4}$
	5.0	$4.62 \times 10^{-4}$	$4.75 \times 10^{-4}$	$4.97 \times 10^{-4}$
Thiamine monoiodide	0.5	$5.12 \times 10^{-4}$	$5.54 \times 10^{-4}$	$5.92 \times 10^{-3}$
	1.0	$5.63 \times 10^{-4}$	$5.86 \times 10^{-4}$	$6.02 \times 10^{-3}$
	2.5	$5.83 \times 10^{-4}$	$5.99 \times 10^{-4}$	$6.05 \times 10^{-3}$
	5.0	$5.98 \times 10^{-3}$	$6.09 \times 10^{-3}$	$6.25 \times 10^{-3}$
Thiamine monobromide	0.5	$5.32 \times 10^{-4}$	$5.61 \times 10^{-4}$	$6.03 \times 10^{-3}$
	1.0	$5.56 \times 10^{-4}$	$5.95 \times 10^{-4}$	$6.19 \times 10^{-3}$
	2.5	$6.32 \times 10^{-4}$	$6.46 \times 10^{-4}$	$6.58 \times 10^{-3}$
	5.0	$6.18 \times 10^{-3}$	$6.68 \times 10^{-3}$	$7.29 \times 10^{-3}$

Table 3. Tabulation of apparent coloring rate constant and variance ratio(F) of zero order plots for the thermal coloring of granules and tablets at various temperature

Thiamine monosalts	Accelerated temperature (°C)	water content (%)	Apparent coloring rate constant (ka, day <sup>-1</sup> )	σka	Variance ratio (F)
Thiamine mono-rhodanate (granules)	40	0.5	0.21 × 10 <sup>-2</sup>	1.37 × 10 <sup>-3</sup>	38.25**
		1.0	0.82 × 10 <sup>-2</sup>	1.45 × 10 <sup>-3</sup>	10.95*
		2.5	2.06 × 10 <sup>-2</sup>	1.72 × 10 <sup>-3</sup>	25.38**
	50	0.5	0.43 × 10 <sup>-2</sup>	2.13 × 10 <sup>-3</sup>	37.36**
		1.0	2.14 × 10 <sup>-2</sup>	2.32 × 10 <sup>-3</sup>	28.57**
		2.5	3.17 × 10 <sup>-2</sup>	3.14 × 10 <sup>-3</sup>	29.67**
	60	0.5	2.09 × 10 <sup>-2</sup>	3.23 × 10 <sup>-3</sup>	27.69**
		1.0	5.17 × 10 <sup>-2</sup>	3.05 × 10 <sup>-3</sup>	30.54**
		2.5	3.79 × 10 <sup>-2</sup>	3.29 × 10 <sup>-3</sup>	22.27**
Thiamine mono-rhodanate (Tablet)	40	0.5	1.18 × 10 <sup>-3</sup>	1.18 × 10 <sup>-3</sup>	28.75**
		1.0	0.88 × 10 <sup>-2</sup>	1.87 × 10 <sup>-3</sup>	24.26**
		2.5	8.56 × 10 <sup>-2</sup>	2.09 × 10 <sup>-3</sup>	30.78**
	50	0.5	0.46 × 10 <sup>-2</sup>	1.62 × 10 <sup>-3</sup>	31.62**
		1.0	2.22 × 10 <sup>-2</sup>	3.08 × 10 <sup>-3</sup>	28.96**
		2.5	1.92 × 10 <sup>-1</sup>	3.51 × 10 <sup>-3</sup>	24.75**
	60	0.5	2.18 × 10 <sup>-2</sup>	3.09 × 10 <sup>-3</sup>	26.63**
		1.0	9.57 × 10 <sup>-2</sup>	3.47 × 10 <sup>-3</sup>	29.39**
		2.5	5.19 × 10 <sup>-1</sup>	3.93 × 10 <sup>-3</sup>	20.17**
Thiamine monoiodide (granules)	40	0.5	0.32 × 10 <sup>-2</sup>	1.39 × 10 <sup>-3</sup>	39.25**
		1.0	0.84 × 10 <sup>-2</sup>	1.42 × 10 <sup>-3</sup>	18.15**
		2.5	3.94 × 10 <sup>-2</sup>	1.83 × 10 <sup>-3</sup>	47.35**
	50	0.5	0.79 × 10 <sup>-2</sup>	2.35 × 10 <sup>-3</sup>	27.15**
		1.0	3.98 × 10 <sup>-2</sup>	2.52 × 10 <sup>-3</sup>	33.06**
		2.5	0.99 × 10 <sup>-1</sup>	2.79 × 10 <sup>-3</sup>	27.51**
	60	0.5	6.56 × 10 <sup>-2</sup>	2.42 × 10 <sup>-3</sup>	37.79**
		1.0	1.02 × 10 <sup>-1</sup>	2.83 × 10 <sup>-3</sup>	29.72**
		2.5	3.83 × 10 <sup>-1</sup>	2.94 × 10 <sup>-3</sup>	24.49**
Thiamine monoiodide (tablet)	40	0.5	1.52 × 10 <sup>-3</sup>	1.43 × 10 <sup>-3</sup>	30.42**
		1.0	0.81 × 10 <sup>-2</sup>	1.63 × 10 <sup>-3</sup>	19.73**
		2.5	6.65 × 10 <sup>-2</sup>	1.79 × 10 <sup>-3</sup>	29.42**
	50	0.5	0.41 × 10 <sup>-2</sup>	1.92 × 10 <sup>-3</sup>	24.35**
		1.0	3.96 × 10 <sup>-2</sup>	2.04 × 10 <sup>-3</sup>	28.89**
		2.5	1.83 × 10 <sup>-1</sup>	2.29 × 10 <sup>-3</sup>	32.86**
	60	0.5	3.12 × 10 <sup>-2</sup>	2.25 × 10 <sup>-3</sup>	26.35**
		1.0	1.04 × 10 <sup>-1</sup>	2.47 × 10 <sup>-3</sup>	23.27**
		2.5	5.13 × 10 <sup>-1</sup>	2.92 × 10 <sup>-3</sup>	24.15**
Thiamine bromide (granules)	40	0.5	0.47 × 10 <sup>-2</sup>	1.51 × 10 <sup>-3</sup>	11.05**
		1.0	2.23 × 10 <sup>-2</sup>	1.64 × 10 <sup>-3</sup>	13.08**
		2.5	8.58 × 10 <sup>-2</sup>	1.84 × 10 <sup>-3</sup>	15.07**
	50	0.5	1.17 × 10 <sup>-2</sup>	2.24 × 10 <sup>-3</sup>	25.15**
		1.0	6.49 × 10 <sup>-2</sup>	2.32 × 10 <sup>-3</sup>	31.25**
		2.5	1.93 × 10 <sup>-1</sup>	3.35 × 10 <sup>-3</sup>	41.25**
	60	0.5	3.15 × 10 <sup>-2</sup>	3.42 × 10 <sup>-3</sup>	21.45**
		1.0	1.51 × 10 <sup>-1</sup>	3.87 × 10 <sup>-3</sup>	35.37**
		2.5	5.09 × 10 <sup>-1</sup>	4.11 × 10 <sup>-3</sup>	17.25**
Thiamine mono-bromide (tablet)	40	0.5	1.07 × 10 <sup>-3</sup>	1.54 × 10 <sup>-3</sup>	22.27**
		1.0	1.23 × 10 <sup>-2</sup>	1.69 × 10 <sup>-3</sup>	28.15**
		2.5	9.49 × 10 <sup>-2</sup>	1.91 × 10 <sup>-3</sup>	28.25**
	50	0.5	0.39 × 10 <sup>-2</sup>	1.79 × 10 <sup>-3</sup>	28.51**
		1.0	3.21 × 10 <sup>-2</sup>	2.44 × 10 <sup>-3</sup>	52.52**
		2.5	1.48 × 10 <sup>-1</sup>	3.21 × 10 <sup>-3</sup>	33.72**
	60	0.5	1.26 × 10 <sup>-2</sup>	3.12 × 10 <sup>-3</sup>	33.79**
		1.0	1.09 × 10 <sup>-1</sup>	3.52 × 10 <sup>-3</sup>	33.85**
		2.5	5.91 × 10 <sup>-1</sup>	3.75 × 10 <sup>-3</sup>	29.27**

\*\* : F(0.01), \* : F(0.05)

온도에서 얻어진 겉보기 착색속도정수를 산제와 같이 ka라 하고 또 ka와 1/T간에 직선관계가 성립한다고 가정하면 ② 식<sup>15)</sup>이 얻어진다.

$$ka = C \cdot e^{-ST} \quad \text{②}$$

여기서 C 및 S는 각각 빈도계수 및 착색반응의 활성화에너지에 비례하는 값이다. ②식의 양변을 대수로 취하면 ③식이 얻어진다.

$$\log ka = \log C - S/2.303 \cdot T \quad \text{③}$$

산제와 동일 요령으로 3수준(0.5, 1.0, 2.5 w/w%)의 수분율을 함유한 검체를 40, 50 및 60°C의 각 온도에서 경시적으로 착색도 y를 구하고, 또 y와 일수 x와의 관계에서 ka를 산출하여 구배 ka인 직선에 대하여는 회기분산을 사용하며 직선성의 검정을 행하였다. 실험범위내에서는 5% 수준에서 어느 것도 유의한 결과를 얻었다. 각 검체의 겉보기 착색속도정수 ka, 그의 표준편차(δka) 및 검정결과 분산비(F)를 Table 3에 나타내었다.

검체의 ka의 대수와 1/T사이에는 Fig. 4, 5, 6에서 나타낸 것과 같이 직선적인 관계가 성립하였으며, 직선의 기울기가 산제보다 비교적 함수율이 높은 정제에서 흩어져 있는 것을 볼 수 있었다. 그리고 그와같은 직선적인 관계는 ②식이 적

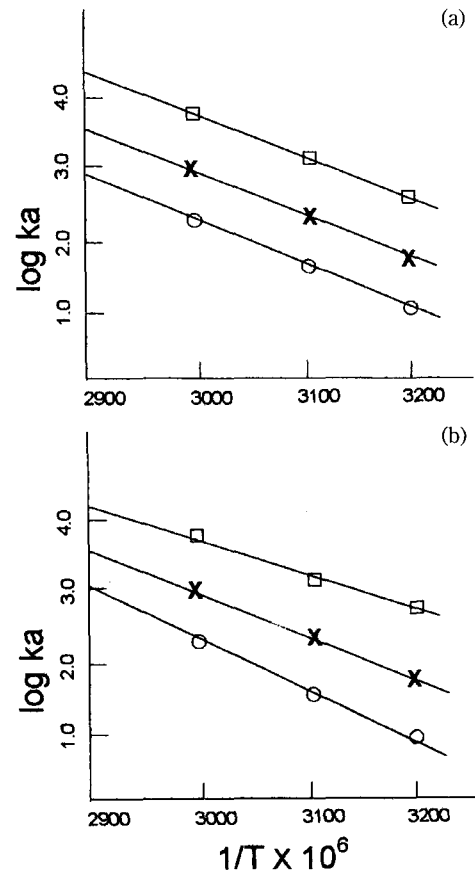


Fig. 4. Plot of the logarithm of the apparnt coloring rate constant (ka) against the reciprocal of the absolute temperature(T). (a)Thiamine monorhodanate(granules), (b) Thiamine monorhodanate(tablet). □-□, 3.0%; X-X, 2.0%; ○-○, 1.0% H<sub>2</sub>O.

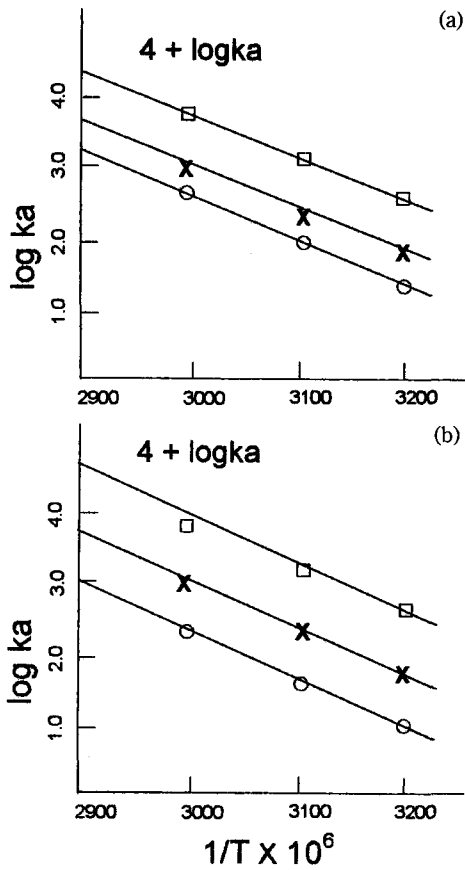


Fig. 5. Plot of the logarithm of the apparent coloring rate constant ( $k_a$ ) against the reciprocal of the absolute temperature ( $T$ ). (a)Thiamine monoiodide(granules), (b)Thiamine monoiodide (tablet). Symbols were the same as in Fig. 4

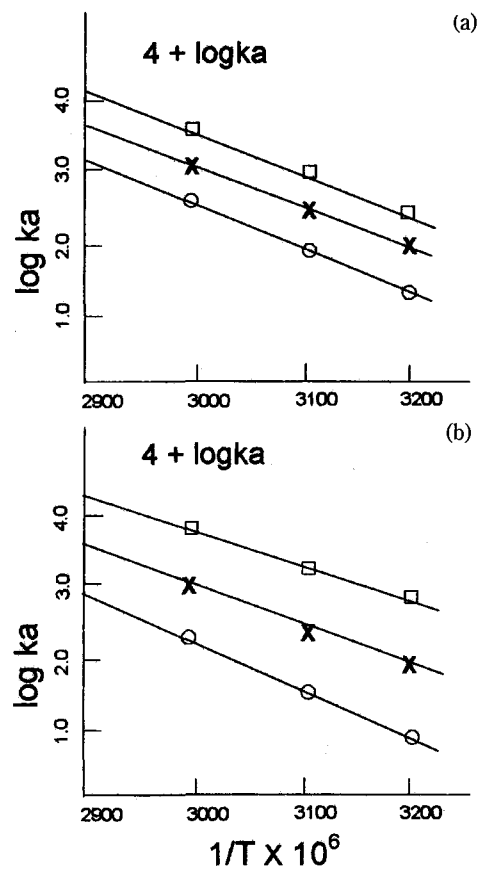


Fig. 6. Plot of the logarithm of the apparent coloring rate constant ( $k_a$ ) against the reciprocal of the absolute temperature ( $T$ ). (a)Thiamine monoiodide(granules), (b)Thiamine monoiodide (tablet). Symbols were the same as in Fig. 4

Table 4. Tabulation of solubility and log C in thiamine monosalts.

Thiamine monosalts	Water Content(%)	Solubility	log C
Thiamine monorhodanate (granules)	0.5, 1.0, 2.5	71.8, 54.7, 41.7	2.933, 3.466, 4.333
Thiamine monorhodanate (tablet)	0.5, 1.0, 2.5	81.4, 68.3, 45.7	3.133, 3.600, 4.266
Thiamine monoiodide (granules)	0.5, 1.0, 2.5	87.4, 62.3, 53.2	3.333, 3.666, 4.200
Thiamine monoiodide (tablet)	0.5, 1.0, 2.5	80.2, 74.8, 42.9	3.066, 3.800, 4.666
Thiamine monobromide (granules)	0.5, 1.0, 2.5	64.5, 51.3, 47.5	3.200, 3.400, 4.133
Thiamine monobromide (tablet)	0.5, 1.0, 2.5	92.3, 75.8, 59.4	2.800, 3.200, 4.333

C : frequency factor

용 가능하다고 사료되며, 함수율이 3%전에서 성립하였다.

Garrett<sup>17)</sup>는 비타민류의 분해는 모두 0차 또는 1차 반응의 형식에 따르며, Arrhenius의 관계를 이용하여 안정도를

예측한 것과 본 연구는 거의 일치함을 알 수 있었다. 또 Fig. 4, 5, 6의 직선의 구배 및 종축의 절편에서 S 및 Log C의 값을 산출하여 Table 4에 나타내었다. Log C는 본래  $T \rightarrow \infty$ 일때의 값이며, 70°C이상에서는 착색도와 일수 사이에는 직선관계가 성립하지 않으므로 ③식이 성립하는 범위를 70°C이하로 한정하였으며,  $(\log C) \times 2900$ 을 가지고 대응하였다. Table 4에서 나타낸 바와 같이 함수율이 높을수록 S값이 적고 착색이 쉽다는 것을 알 수 있다.

이상의 실험의 결과로부터 고형제제중에서 착색변화에 관계하는 수분이 유리상태의 수분이고 이 수분이 일종의 용액계를 형성하고 이 계내에서만 반응이 진행한다고 가정하면 균일계의 용액에서와 같이 속도론적 관계가 불균일계 내에서도 성립하는 것이 아닌가 추측된다. 일반적으로 용액계에서는 Arrhenius의 관계를 이용하여 반응속도 정수의 온도 변화식에서 제제의 안정도를 예측하는 방법이 희석용액에 한정되지 않고 농후한 용액에서도 적용된다.<sup>15)</sup> 실제 제로 비타민을 제제화하는 입장에서는 분해나 착색의 반응 차수를 정확히 포착하고 그의 반응기구를 논하는 목적보다는 어느 정도의 오차를 고려하여 현상을 단순화하고 보편성있는 안정도 예측방법을 확립하는 것이 급선무라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. Macek, T. J., B. A. Feller, and E. J. Hanus (1950) Pharmaceutical studies with thiamine mononitrate. *J. Am. Pharm. Assoc.* **39**, 365-369.
2. Hollenbeck, C. M., and H. G. Obermeyer (1952) Relative stability of thiamine mononitrate and thiamine chloride hydrochloride in enriched flour. *Cereal Chem.*, **29**, 82-87.
3. Yamamoto, R., T. Takahashi, and K. Inazu (1956) Studies on the stability of dry preparations. II. Stability of various thiamine salts in preparations (2). *Yakugaku Zasshi* **77**, 82-85.
4. Huber, W., W. Boehme, and S. C. Laskowski (1964) Water insoluble forms of thiamine and niacin. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 187-190.
5. 上尾庄次郎, 原田正男(1954) 種の添加劑を加元ときのビタミンB<sub>1</sub>の化について. *ビタミン* **7**, 729-734
6. 문범수 (1996) 식품첨가물, pp 331-332, 수학사, 서울
7. 지성규 (1994) 식품첨가물, pp 22-23, 광일문화사, 서울
8. 한인규, 맹원재, 박경규, 백인기, 오상집, 최윤재 공저 (1996) 사료가공학 pp 232-234, 선진문화사, 서울
9. 한인규, 이택원, 고영두, 윤재인, 박경규 공저 (1996) 사료학, pp 533-534, 선진문화사, 서울.
10. 한국영양사료학회편 (1994) 사료와 영양(상), pp 192-194, 선진문화사, 서울
11. 新村晋次郎 (1954) チアミンモノ酸類の製造法, 日本特許廳公開, 特許公報, 昭和 36-18770
12. Horikoshi, I., and I. Himuro (1996) Physicochemical studies on water contained in solid medicaments. V. Relationship between the character of contained water and the coloring of solid medicaments, *Yakugaku, Zasshi* **86**, 353-356.
13. 小寺明(1956) 物理化學實驗法, pp88-98. 朝倉書店, 東京
14. 日本藥學會編(1965) 衛生試驗法註解, pp137-141. 金原出版, 東京
15. Horikoshi, I., and S. I. Hata (1996) Physicochemical studies on water contained in solid medicaments. VI. On the evaluating of the coloring rate of solid medicaments. *Yakugaku Zasshi* **86**, 356-366.
16. Stadtman, F. H. (1948) The chemical deterioration of dried fruit during storage. III. Chromatographic separation of carbonyl compounds as 2, 4-dinitrophenyl hydrazones. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3583-3586.
17. Garrett, E. R. (1962) Prediction of stability of drugs and pharmaceutical preparations. *J. Pharm. Sci.*, **51**, 811-833.

The Relationship of Contained Water and Coloring Rate of Thiamine Monosalts in Preparations as an Additive of Food and Formula Feed

Hong Koo Park\* (Department of Food Engineering, Sejong University, Seoul 133-747, Korea)

Abstract : In order to find out the relationship between contained water and coloring rate of thiamine monosalts in preparations, three kinds of thiamine monorhodanate, -monoiodide, -monobromide were manufactured and investigated as powders, granules and compressed tablets, respectively. Apparent coloring rate constants and solubility in accordance with temperature changes were measured. Nature of contained water and coloration of thiamine monosalts in preparations was examined in detail. It was thereby found that if water attached in a free state, coloration occurred whose degree was approximately proportional to the quantity of such water, and a linear relation was found to hold between the logarithm of the apparent coloring rate constants and the reciprocal of the absolute temperature in granules and compressed tablets.

Key words : thiamine monosalts, additive of food and formular feed, preparations, nature of contained water, apparent coloring rate constants

\*Corresponding author