

混合溶媒中에서의 食用 Tar色素의 解離定數에 關한 研究 (第 1 報)

2',4',5',7'- Tetraiodofluorescein Sodium鹽에 對하여

金博光 · 李民和 · 趙英美 · 金吉洙 · 文東轍

서울대학교 약학대학, 한국 과학기술연구소

A Study on the Effects of the Dissociation Constant of Edible Tar Pigment. I.

Bak-Kwang Kim, Min Hwa Lee, Young Mee Cho,
Kil Su Kim,* and Dong Chul Moon**

(Received June 5, 1980)

The dissociation constant of erythrosine in the mixed solvent systems of water-alcohols and water-acetone at various pH and in concentration media were determined by spectrophotometric method. Methanol, ethanol, and acetone were employed as solvents and studied the changes of pK values of erythrosine according to the kind and change of concentration of organic solvent which is mixed into water solution. The effect of organic solvent on pK is negligible at 40% while in the case of above 40% mixing, it is not negligible.

음식물 첨가제인 tar色素에 對하여 그 合成法^{1,2,3}, 構造^{4,5}, 精製法⁶ 및 指示藥^{7,8}으로
서의 應用性 等 諸般性質⁹에 關한 많은 研究가 보고되어 있다. 一般的으로 中和滴定法에서
반응되고 있는 指示藥이며 指示藥의 選擇은 滴定の 可能與否 및 正確度에 매우 重要하다는
것은 잘 알려진 사실이다. Kolthoff^{10,11}는 有機溶媒 混在時指示藥의 pK變化和 銳敏度에 關
한 研究를 發表한 바 있으며, M. Mizutaei¹²는 稀 alcohol中에서 弱電解質의 解離, Hall¹³
등은 pK와 alcohol濃度와의 關係曲線을 發表하였다. 龍¹⁴은 alcohol混在時 sulfophthalein계
指示藥의 pK變화를 測定하였으며, 金¹⁵은 phenol red指示藥의 混合溶媒中에서의 pK變化를
검토, 發表한 바 있다.

著者들은 混合溶媒가 食用 tar色素에 미치는 影響을 檢討할 目的下에 몇가지 水混合有機溶

College of Pharmacy, Seoul National University, * K.I.S.T., **

媒를擇하여 2',4',5',7'-tetraiodofluorescein sodium鹽(一名: erythrosine or Red No. 3)色素의 pK變化를 檢討하였다.

實驗方法

試藥 및 機器—Erythrosine(Red No. 3)은 標準品을 그대로 使用하였으며 ethanol, methanol 및 acetone(모두 和光, 特級)을 使用하고 물은 脫 ion水를 使用하였다. 使用한 spectrophotometer는 Unicam SP 1750이고 pH meter는 HORIBA M-7를 使用하였다.

吸收 spectrum의 測定—Erythrosine色素 $1 \times 10^{-5}M$ 水溶液을 有機溶媒의 濃度가 40%, 60%, 및 80%(V/V)가 되도록 調製하고 이들 溶液을 8個의 試驗管에 分取한다. 其中 1個는 黃酸으로 pH 1.0이하의 酸性으로 만들고 다른 1個는 NH_4OH 또는 $NaOH$ 로 pH 10이상의 알카리성으로 하며 다른 6개는 色이 연속적으로 變化하도록 黃酸과 암모니아水로 調製하였다. 各 blank溶液은 指示藥을 溶解시킨 溶媒를 使用하여 double beam spectrophotometer로 1 cm cell을 使用하여 波長 350nm에서 630nm까지의 범위내에서 測定하였으며 이때 吸收의 最大値는 가능한한 吸光度로서 1.0을 초과하지 않도록 조절하였다.

結果 및 考察

指示藥의 HIn의 pK는 다음 式에 依하여 有機溶媒가 混入된 때의 pK를 求한다.

$$pK = pH - \log \frac{(D_{HI} - D)}{(D - D_I^-)}$$

上記 式에서 吸收 spectrum中 酸性點波長의 吸光度의 最大値를 D_{HI} , 最少値를 D_I^- 로 하고 그 中間에 있는 spectrum의 同一 波長에 있어서의 吸光度를 D 라 하였다. pH 및 $\log(D_{HI} - D)/(D - D_I^-)$ 를 plot하여 그 直線上의 pH軸을 끊는 點으로부터 pK를 求하였으며 이 data處理에는 回歸式을 使用하였다. 測定한 pK値는 Table II과 Figs. 1, 2 및 3에 표시하였다.

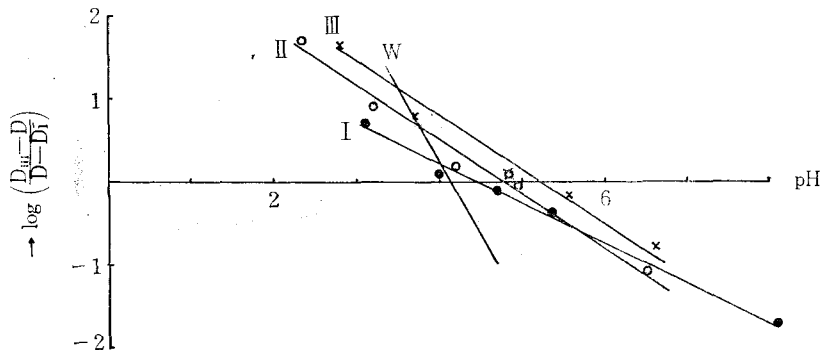


Figure 1—Plot of $\log \left(\frac{D_{HI} - D}{D - D_I^-} \right)$ vs. pH

Key: W, water solution; I, 40% methanol solution; II, 60% methanol solution; III, 80% methanol solution.

有機溶媒가 混入되지 않은 경우의 pK값은 4.17이고 methanol이 40% 混入되었을 때에는 3.55이며, 60%에서는 5.45이고 80%에서는 4.88이다. Ethanol이 40%混入時는 4.26, 60%混入時는 4.9, 또한 80% ethanol의 경우에 있어서는 60% 混入時의 경우와 同一하였다.

Table 1—Absorbance of Erythrosine in Various pH

Water	40% Mixture		
	Methanol	Ethanol	Acetone
0.885(7.0)	0.908(10.8)	0.882(9.3)	0.848(10.0)
0.721(4.4)	0.880 (7.6)	0.875(7.7)	0.834 (8.1)
0.629(4.3)	0.833 (5.7)	0.870(7.1)	0.526 (4.9)
0.302(4.0)	0.645 (4.5)	0.861(6.6)	0.521 (4.7)
0.210(3.8)	0.580 (3.9)	0.540(5.6)	0.438 (4.0)
0.131(3.6)	0.465 (3.4)	0.421(5.1)	0.210 (3.1)
0.111(3.5)	0.141 (2.5)	0.402(3.4)	0.076 (2.2)
0.075(1.5)	0.103 (1.6)	0.094(1.6)	

Water	60% Mixture		
	Methanol	Ethanol	Acetone
0.885(7.0)	0.934(13.6)	0.934(13.6)	0.829(13.7)
0.721(4.4)	0.811 (7.4)	0.910(12.9)	0.522 (8.4)
0.629(4.3)	0.807 (6.3)	0.807 (6.3)	0.482 (5.0)
0.302(4.0)	0.585 (5.6)	0.585 (5.6)	0.452 (4.8)
0.210(3.8)	0.436 (5.2)	0.436 (5.2)	0.377 (4.2)
0.131(3.6)	0.349 (5.0)	0.349 (5.0)	0.135 (3.3)
0.111(3.5)	0.144 (4.4)	0.144 (4.4)	0.57 (2.4)
0.075(1.5)	0.082 (3.9)	0.082 (3.9)	0.040(1.5)

Water	80% Mixture		
	Methanol	Ethanol	Acetone
0.885(7.0)	0.925(9.4)	0.922(10.0)	0.871(14.0)
0.721(4.4)	0.888(7.1)	0.875 (6.9)	0.828 (9.0)
0.629(4.3)	0.847(6.6)	0.821 (6.4)	0.529 (5.6)
0.302(4.0)	0.501(4.4)	0.442 (4.8)	0.427 (4.8)
0.210(3.8)	0.211(3.4)	0.379 (3.7)	0.142 (3.7)
0.131(3.6)	0.097(2.5)	0.099 (2.6)	0.043 (2.8)
0.111(3.5)	0.077(1.8)	0.074 (1.8)	0.024 (1.2)

Numbers in parentheses indicate pH values.

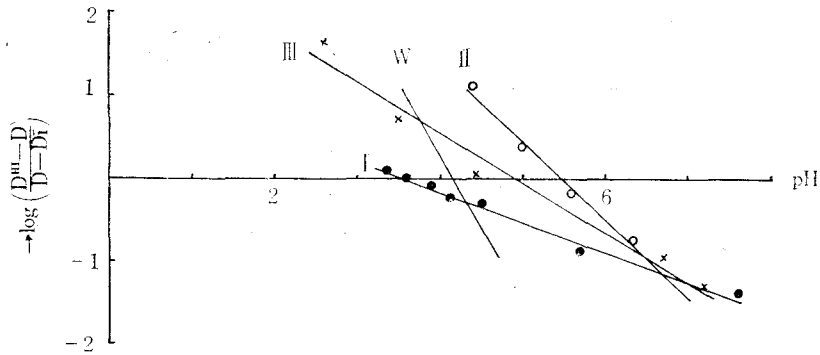


Figure 2—plot of $\log \left(\frac{D_{HI}-D}{D-D_{I^-}} \right)$ vs. pH.

Key: W, water solution; I, 40% ethanol solution; II, 60% ethanol solution; III, 80% ethanol solution.

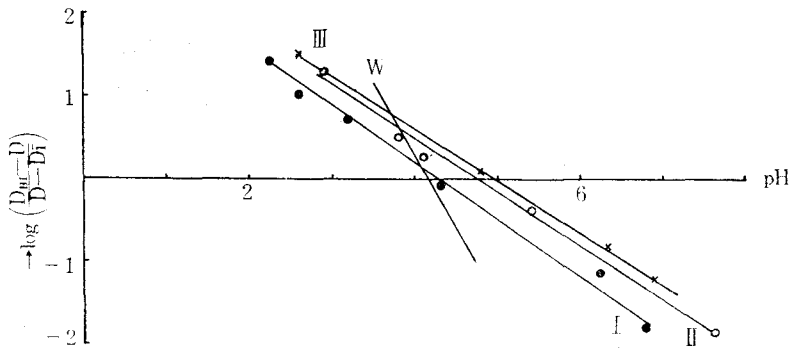


Figure 3—Plot of $\log \left(\frac{D_{HI}-D}{D-D_{I^-}} \right)$ vs. pH

Key: W, water solution; I, 40% acetone solution; II, 60% acetone solution; III, 80% acetone solution.

Aceton 40%混入時에는 4.5, 60%의 경우는 4.75, 80%混入時에는 5.2였다. 이상의 결과로 미루어 보면 첨가되는 유기용매량이 40%이상일 때는 현저한 해리정수변화가 일어나고 있음을 알 수 있다.

또 有機溶媒의 種類에 따른 解離定數 變化를 一定濃度에서 檢討해 보면 有機溶媒가 40%混入時에는 작은 變化가 일어나지만 60%混入時에는 acetone, ethanol보다 methanol, 80%混入時에는 methanol과 ethanol보다 acetone이 erythrosine의 解離定數에 對하여 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다(Fig. 4).

以上の 實驗結果를 要約해 보면 일반적인 酸-鹽基指示藥의 경우와 마찬가지로 食用 tar色素인 erythrosine의 경우에 있어서도 混入되는 有機溶媒量에 따라 解離定數의 變化가 일어나므로 分析操作의 正確度문제에 있어서 이 영향을 고려해야 한다.

끝으로 本實驗에 協助해준 藥劑學 研究室 趙愛利嬢에게 감사를 드립니다.

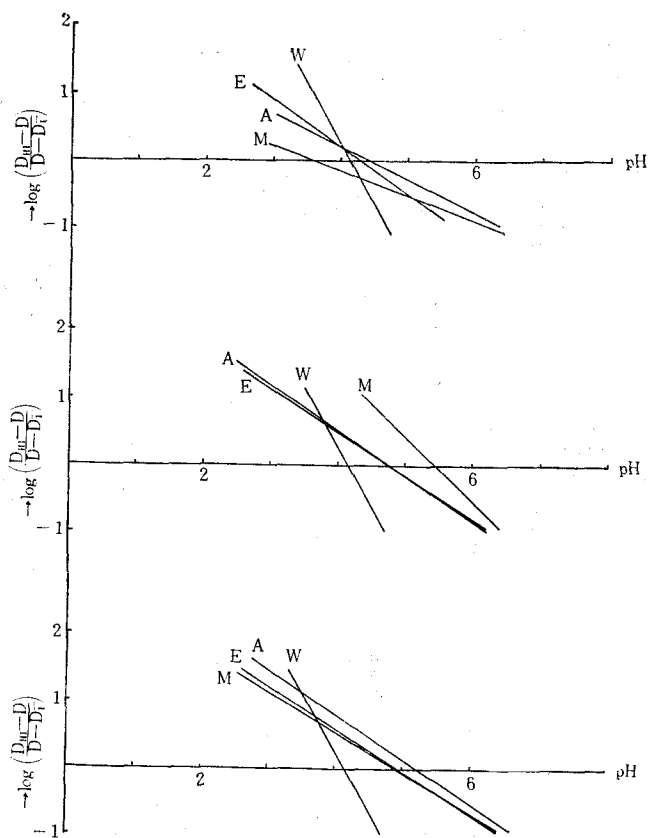


Figure 4—plot of $\lg \left(\frac{D_{HI}-D}{D-D_I^-} \right)$ vs. pH.

Key: [I]: W, water solution; M, 40% methanol solution; E, 40% ethanol solution; A, 40% acetone solution.

[II]: W, water solution; M, 60% methanol solution; E, 60% ethanol solution; A, 60% acetone solution.

[III]: W, water solution; M, 80% methanol solution; E, 80% ethanol solution; A, 80% acetone solution.

文 獻

- 1) F.W. Gillard et al., *Ger. Pat.* 108,838 (1899)
- 2) M. Gomberg and D.L. Tabern, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 115 (1922)
- 3) M. Dolinsky and J.H. Jones, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **34**, 114 (1951)
- 4) H. Wales, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 1657 (1923)
- 5) W.C. Holmes and J. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1595 (1927)
- 6) A. Pukirev, *Khim. Form. Prom.*, **2**, 58—63 (1933)
- 7) I.V. Kulikov, *Trans. Inst. Pure Chem. Reagents (Moscow)* No. 10, 36—44 (1931)
- 8) T. Katsurai, *J. Chem. Soc. Japan*, **59**, 199 (1938)
- 9) Georges Schwarz, *Science Ind. Phot.*, **8**, 97—9 (1937)

- 10) I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.*, **35**, 2732 (1931)
- 11) I. M. Kolthoff, *Rec. Tran. Chim.*, **42**, 25 (1923)
- 12) M. Mizutani, *Z. Physik. Chem.*, **118**, 318, 327 (1925)
- 13) W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3469 (1932)
- 14) 龍群鎬, 藥學會誌, **19**, 30 (1975)
- 15) 金良培, 藥學會誌, **20**, 41 (1976)