

치오글리콜산칼슘의 安定性

李 啓 胃 · 柳 柄 泰

忠南大學校 藥學科

Decomposition Rate of Calcium Thioglycollate

Gye Ju RHee and Byeong-Tae Yoo

The rate of decomposition of calcium thioglycollate in aqueous solution was shown to increase with increasing temperature and with diluting concentration of calcium thioglycollate.

The effect of additive on oxidation rate of calcium thioglycollate was studied to prepare the more stable depilatory formula using additives, such as thiourea, mannitol, sodium thiocyanide, nicotinamide, triethanolamine and ethylenediamine. In all cases, the rate of oxidation was reduced when the additive was present in the solution, among them triethanolamine and ethylenediamine inhibited the decomposition rate remarkably. It is assumed that the decomposition reaction in aqueous solution is pseudo-first order reaction.

치오글리콜산칼슘($C_2H_2CaO_2S \cdot 3H_2O$)은 收斂성과 除毛效果가 있어서 脫毛劑의 主成分으로 使用되는 化合物이다. 脫毛劑는 夏節期에 女性의 露出部位에 對한 除毛用이나, 演藝人들의 舞臺生活에서 除毛用으로 使用되고, 外科部門에서는 手術前 患者의 便宜上 除毛方法으로 面刀 代身에 愛用하였다고 Powis等¹⁾은 報告하고 있다. 特히 面刀가 傷處의 感染性 危險이 높고 皮膚에 微細한 傷處를 남길 수 있는 缺陷을 가지고 있으나, 脫毛劑는 이를 除去시킬 수 있는 處置法으로 本製劑가 愛用되고 있다.

따라서 脫毛劑는 外科의 處置用 또는 日常生活上 頻用되는 製劑로서 그 製形도 液劑 軟膏劑 및 stick型 등 여러가지가 利用되고 있으나, 그의 酸化性에 依한 安定性은 크게 問題視되고 있다. 이의 迅速한 除毛效果와 安定性에 關해서는 特許가 있을뿐 確實한 報告는 없다.

이에 著者は 치오글리콜산칼슘의 酸化分解反應에 미치는 影響을 濃度, 溫度 및 添加劑에 對하여 檢討하였고, 몇가지의 添加劑가 水溶液中에서 치오글리콜산칼슘의 安定化에 미치는 影響을 加速安定度分析法으로 檢討하였다.

實 驗 方 法

濃度別試料의 調劑——치오글리콜산칼슘 0.1%, 0.5%, 1.0%, 2.0% 및 5.0%의 水溶液

Chung-Nam National University, Dept. of Pharmacy

알카리의 添加—1%-calcium thioglycollate水溶液中에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 0.5%, 1.0%, 2.0% 및 5.0% 含有하도록 調製하였다.

安定化劑의 添加—1%-calcium thioglycollate水溶液中에 1%- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 thiourea, manitol, nicotinamide sodium thiocyanide, triethanolamine 및 ethylene diamine 各 1%를 含有하는 水溶液으로 調製하였다.

試 驗 方 法

各試料를 調製한 다음, $40^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ 의 恒温槽에서 濃度別試料와 알카리添加試料에 對하여 暗所에서 60時間 貯藏하면서 經時的으로 一定時日마다 試料를 取하여 글리콜산칼슘의 量은 요오드메트리法으로 測定하였다.

安定劑 添加試料에 對해서도 亦是 暗所에서 온도 40° , 60° 및 80°C 에서 加速安定度分析을 110日間까지 試驗하였다.

實 驗 結 果 및 考 察

空氣와 光線을 遮斷하여 貯藏하였을 때, 치오글리콜산칼슘의 酸化分解는 濃度가 낮을 수록 빨랐으며 (Fig. 1), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 添加量이 많을수록 分解가 阻止되는 傾向이 있었다 (Fig. 2).

Thioglycollate의 損失은 주로 dithioglycollate²⁾로 酸化되는데 基因한다고 報告되었으며 특히 $\text{Cu}^{2-6)}$, $\text{Fe}^{2,3,4,7)}$ 및 $\text{Co}^{8)}$ 등의 金屬은 이의 酸化를 促進시키며, 이들 金屬이온의 量에 따라 分解가 比例的으로 促進되는 것으로 알려져 있기 때문에 本製劑中에는 반드시 金屬이온

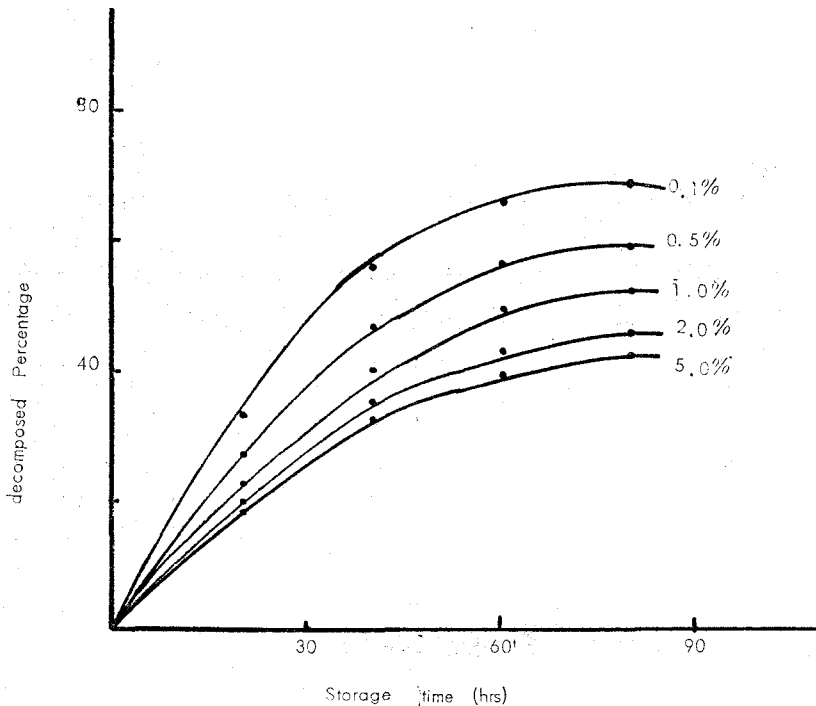


Figure 1—Decomposition curves of calcium thioglycollate solution at 40° .
Key: The percentage next to each curve indicates the concentration of calcium thioglycollate.

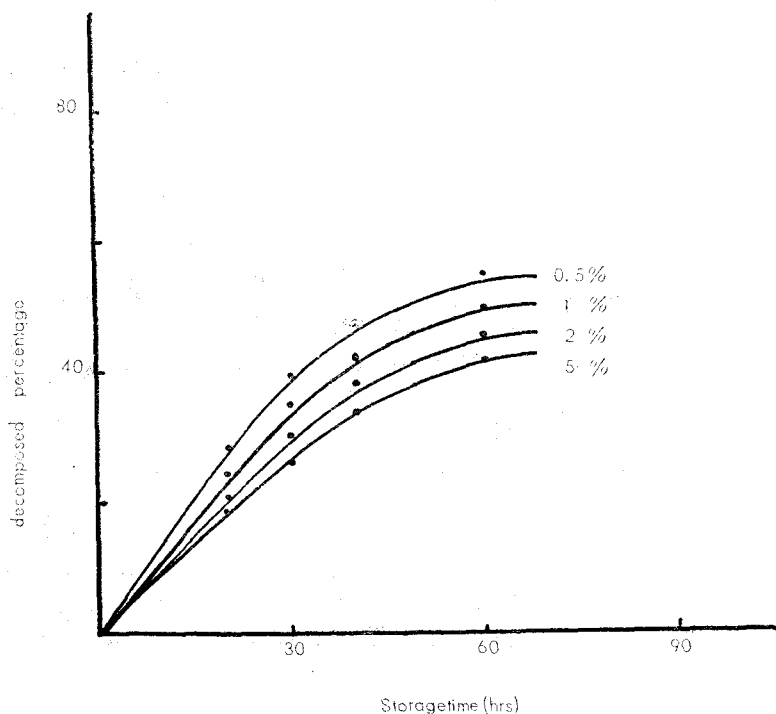


Figure 2—Decomposition curves of 1%-calcium thioglycollate solution added $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of various amount at 40° . Key: The percentage next to each curve indicates the concentration of calcium hydroxide.

Table 1—Decomposition Rate Constants of 1%-Calcium Thioglycollate Solution added Stabilizers

Stabilizers(1%)	Rate Constant (hr^{-1})		
	40°C	60°C	80°C
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2.112×10^{-2}	6.691×10^{-2}	1.379×10^{-2}
Thiourea	1.402×10^{-2}	4.601×10^{-2}	9.002×10^{-2}
Mannitol	6.394×10^{-3}	1.903×10^{-2}	3.705×10^{-2}
Nicotinamide	8.655×10^{-3}	2.628×10^{-2}	5.132×10^{-2}
Sodiumthiocyanide	1.086×10^{-2}	3.485×10^{-2}	7.056×10^{-2}
Triethanolamine	1.162×10^{-3}	3.667×10^{-3}	7.313×10^{-3}
Ethylenediamine	1.782×10^{-3}	5.966×10^{-3}	1.168×10^{-2}

을 완전히 배제함이 필요하다. 勿論 液性이 thioglycollate의 安定性⁹⁾과 關係가 있으며, 酸化 生成物인 disulfide는 thioglycollate의 酸化反應에 다시 觸媒로 作用한다고 알려져 있고^{4,5,9,10)}, 이 밖에 酸化生成體로서는 H_2O_2 ^{6,11)}, H_2SO_4 ³⁾等도 報告되고 있다. 各 添加劑를 加하였을 때, 그 酸化分解反應은 Fig. 3~5에서와 같이 阻止效果를 나타내었으며 阻止效果는 triethanolamine, ethylenediamine, mannitol, nicotinamide, sodium thiosulfide, thiourea 와 calcium hydroxide의 順으로 나타났다. 特히 添加劑中에서 triethanolamine이나 ethyl-

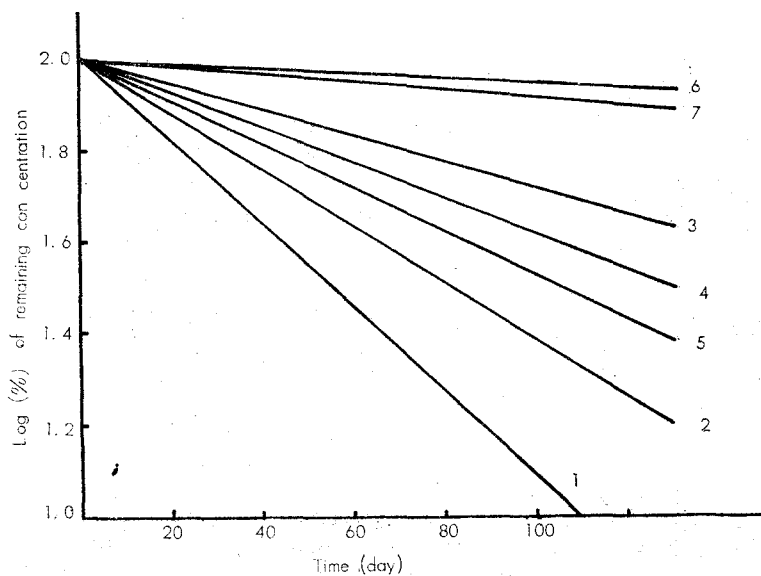


Figure 3—Stability curves of 1%-calcium thioglycollate in aqueous solution at 40°C. Key: 1, calcium hydroxide; 2, thiourea; 3, mannitol; 4, nicotinamide; 5, sodium thiocyanide; 6, triethanolamine; 7, ethylenediamine

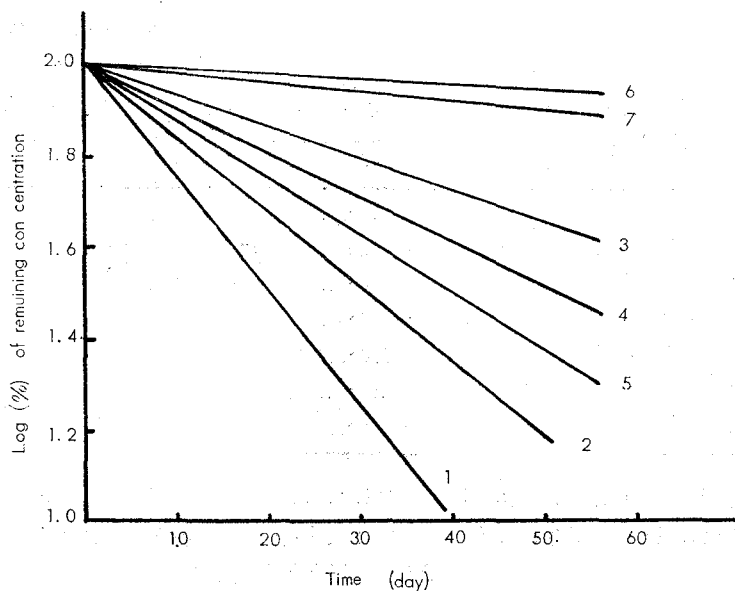


Figure 4—Stability curves of 1%-calcium thioglycollate in aqueous solution at 60°C. Key: 1, calcium hydroxide; 2, thiourea; 3, mannitol; 4, nicotinamide; 5, sodium thiocyanide; 6, triethanolamine; 7, ethylenediamine.

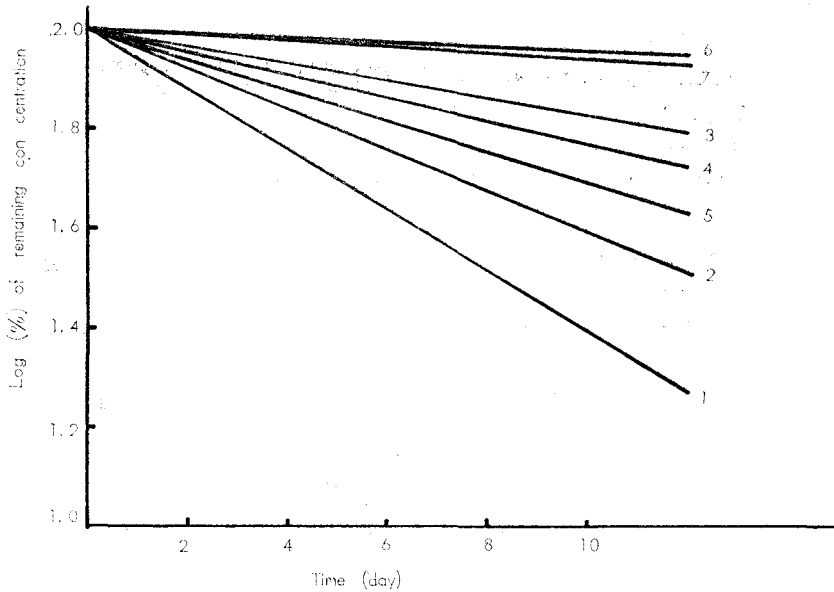


Figure 5—Stability curves of 1%-calciumthioglycollate in aqueous solution at 80°C. Key: 1, calcium hydroxide; 2, thiourea; 3, mannitol; 4, nicotinamide; 5, Sodium thiocyanide; 6, triethanolamine; 7, ethylenediamine

ene diamine과 같은 amine類는 安定劑로서 良好한 效果를 나타내었다. 이와같은 amine類는 脫毛劑의 脫毛效果에도 影響을 주므로 calcium thioglycollate의 安定劑로서는 適切한 化合物이라고 思料된다.

Calcium thioglycollate가 水溶液中에서 일어나는 分解反應을 加速安定度分析 結果로 부터 考察하면 Fig. 3~5에서와 같이 擬一次反應的으로 分解됨을 알 수 있고, 그 分解反應의 速度定數를 求해 보면 Table I과 같다.

따라서 calcium thioglycollate의 安定化 方法으로서는 光線이나 空氣의 遮斷 및 金屬이온의 除去가 必要하다고 알려져 있지만 Leussy¹²⁾의 試圖라든가, WHO report¹³⁾ 등으로 미루어 보아, calcium thioglycollate의 安定化는 大端히 어려운 問題로 생각이 되나 適切한 安定劑의 添加가, 安定性에 크게 影響을 미친다고 思料된다.

結 論

치오글리콜칼슘은 水溶液中에서 濃度가 稀薄할수록, 貯藏溫度가 높을 수록 分解가 促進되며, 分解反應速度는 擬一次反應이다.

치오글리콜칼슘水溶液에 安定劑를 添加함으로써 그 分解速度를 阻止할 수 있었으며 特別히 triethanolamine과 ethylenediamine은 安定作用이 良好하였다.

文 獻

- 1) S. J. A. Powis, et al., *Brit. Med. J.*, **13**, 1166(1976)
- 2) Mulvaney, *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.*, **5**, 33(1947)
- 3) Wieland and Franke, *Ann.*, **77B**, 371(1944)
- 4) Elliott, *Biochem. J.*, **24**, 310(1930)

- 5) Kharasch, et al., *J. Biol. Chem.*, **113**, 537(1936)
- 6) Holtz and Triem, *Z. Physiol. Chem.*, **248**, 1(1937)
- 7) Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4077(1932)
- 8) Michaelis and Schubert, *ibid.*, **52**, 4418(1930)
- 9) Dixon and Tunnidiffe, *Proc. Roy. Soc. Lond. B.*, **94**, 266(1923)
- 10) Harrison, *Biochem. J.*, **21**, 1404(1927)
- 11) Chales, *Ber.*, **71B**, 447(1938)
- 12) Leussing and Kolthoff, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 334(1953)
- 13) W. H. O., *Tech. Rep. Ser.*, No.61, (1953)