
碩士學位論文

PROPYLENE GLYCOL ALGINATE 製造에
관한 研究

濟州大學校 大學院
食品工學科

吳 贊 烈



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1986年 12月

PROPYLENE GLYCOL ALGINATE 製造에
관한 研究

指導教授 宋 大 鎭

吳 贊 烈

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함.

1986年 12月

吳贊烈의 工學碩士學位 論文을 認准함.

審査委員長

金花河

委員

金珠賢

委員

朴吉淳

濟州大學校 大學院

1986年 12月

**A STUDY ON THE PREPARATION OF
PROPYLENE GLYCOL ALGINATE (PGA)**

Chan - Yeul, Oh

(Supervised by Professor Dae - Jin, Song)



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING**

**DEPARTMENT OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

1986. 12

目 次

Summary	1
I. 緒 論	2
II. 材料 및 方法	4
1. 材 料	4
2. 알긴酸的 抽出	4
3. 알긴酸的 前處理	5
4. PGA 의 合成	5
5. 合成 PGA 의 確認法	7
III. 結果 및 考察	9
1. 알긴酸 沈澱 pH와 時間에 따른 ester 化度와의 關係	9
2. P. O. 濃度에 따른 ester 化度와의 關係	13
3. 메타놀이에 대한 알긴酸的 濃도와 ester 化度와의 關係	17
4. 反應器 容量에 대한 無水 알긴酸과 ester 化度와의 關係	18
5. 無水 알긴酸에 대한 觸媒量과 ester 化度와의 關係	20
6. 原藻에 따른 pH조건과 P. O. 濃도가 ester 化도에 미치는 影響	22
摘 要	26
參考文獻	27

Summary

Using alginic acid extracted from *Ecklonia cava*, optimum conditions for synthesis of PGA, raw alginic acid and propylene oxide contents, change of catalyst amount were evaluated to see the influence on the degree of free alginic acidification and esterification in PGA.

Optimum condition for PGA was also compared on the differences of raw alginic acid.

Free alginic acid content in PGA was decreased with pH rise by pretreatment of raw alginic acid while Na-alginate content was increased and esterification degree was decreased.

Optimum pretreatment condition was 1.8-2.0 and 6 hours in pH and dipping time respectively.

Under the high P.O. concentrate free alginic acid content in PGA was rapidly decreased.

More than 80% of esterification was obtained with higher than 3.5 mol and 4 hours in concentrate and reaction time respectively.

It was shown that raw alginic acid content was optimal at 6-8 mol concentrate and the ratio of reactor volume to total reacting liquid volume was optimal at the range of 1:10 – 1:15(W/V).

The amount of catalyst did not give any influence on the esterification of PGA(more than 80%) and high degree of esterification could be obtained at low concentration of P.O. due to the high reactivity of *Ecklonia cava* compare to other raw algae.

I. 緒 論

天然 資源의 高度利用이라는 측면에서 水産 資源중 海藻 資源의 利用은 중요하며 비교적 많은 研究를 필요로 하는 分野이다.

특히 濟州道는 감태, 툫, 모자반 등 풍부한 褐藻類 資源을 가지고 있어 이들의 효율적 이용 및 이에 관한 연구가 필요하며 현재 褐藻類의 利用은 食品, 飼料 및 工業의 利用 등을 들 수 있으며 이중에서 資源의 附加價値 증대면에서 工業적 이용이 바람직하다.

褐藻類의 工業적 이용은 褐藻類의 主成分인 알긴酸의 抽出 및 利用이다. 이 알긴酸은 多糖類에 속하며 褐藻類의 細胞膜 또는 細胞膜間 充填 物質로 褐藻類의 種類에 따라서는 20 ~ 30%를 함유하고 있다(Chapman, 1970).

알긴酸의 化學的 構造에 대해서는 Vincent(1960)에 의하여 mannuronic acid(M)와 guluronic acid(G)가 동일 分子내에 존재하는 것으로 밝혀낸 후 여러 연구자에 의하여 이들의 結合形態 및 이들 M/G比가 原藻의 種類, 季節 및 部位에 따라 달라지며 이용면에서 알긴酸의 物性에도 깊은 관련이 있는 것으로 밝혀내고 있다(Hirst 등, 1964; Hang, 1964; Penman 과 Sanderson, 1972).

한편 현재 食品 및 纖維 工業에 利用하는 알긴酸은 주로 Na鹽 形態로 이용되고 있으나 이들은 中性에서 溶解性이 좋으나 酸性 條件下에서는 沈澱 凝固하여 사용 범위가 한정되어 있으며 食品에서 요구되는 乳化劑로서의 능력도 부족한 것으로 알려지고 있다(石館, 1979). 이러한 알긴酸의 短點을 보완하기 위하여 현재 溶解性 등의 개선을 위한 水溶性 알긴酸 등의 연구가 진행되고 있으나 아직 완전하지 못하며 오래전부터 알긴酸의 誘導體化, 특히 알긴酸의 alkyl化에 의한 방법이 연구되어 왔다.

알긴酸의 誘導體로는 sodium alginate, potassium alginate, ammonium alginate, amine alginate, acetyl alginate, algin sulfate, carboxy methyl alginate, alkylene系 環狀 酸化物 誘導體 등을 들 수 있으며 이중에서 1947년 미국 Kelco社에서 알긴酸에 propylene oxide(以下 P.O.)를 反應시켜 만든 propylene glycol alginate(以下 PGA)를 생산하였으며 乳化安定劑로서의 역할에 대한 우수성이 인

정되어 많은 연구가 이루어졌다(石館, 1979). 최초의 PGA 합성은 알긴산의 高級 alkylene glycol ester 의 製造(Steiner 와 McNeely, 1950, 1951, 1952)에 관한 연구가 수행되어졌으며 그 후 알긴산 誘導體의 製造와 利用에 關한 研究(高橋 등, 1958, 1962, 1963; 西出, 1962, 1963)가 일본에서 연구되기 시작하였다. 그러나 PGA 原料가 되는 알긴산의 前處理 條件이나 原藻別에 따르는 合成 條件 등이 불명확한 상태이며 國內產 原藻를 이용한 PGA 合成 연구는 전혀 볼 수 없는 실정이다.

濟州道에서 生産되는 주요 褐藻類는 감태, 툫, 모자반, 미역 등이 주로 사용되고 있으나 資源量 및 物性面에서 감태가 가장 중요한 알긴산 原藻가 되고 있다.

濟州道產 감태의 알긴산에 관한 연구는 含量 및 季節的 變化(朴, 1969), 抽出 收率(姜과 宋, 1978) 및 化學的 組成 및 物性(金, 1984)등이 발표되고 있다.

한편 濟州道 감태의 生産량이 감소하고 있으며 原藻 生産費가 매년 상승함에 따라 製品의 高級化 또는 附加價値 向上이 生産的인 측면에서 절실한 문제로 대두되고 있으며 알긴산에 비하여 3~4 배의 附加價値를 가진 PGA 의 生産은 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 비교적 고가인 알긴산 原藻의 附加價値 向上과 PGA 의 국내 生産을 위하여 감태에서 抽出된 알긴산을 사용하여 PGA 合成 條件을 검토하고 또한 감태와 국내외 기타 原藻 등을 PGA 合成面에서 비교 분석하였다.



II. 材料 및 方法

1. 材 料

原藻는 濟州道産 감태(*Ecklonia cava*)를 가지고 실시하였으며 原藻差에 따른 比較는 濟州産 모자반(*Sargassum fulvellum*), 완도산 미역(*Undaria pinnatifida*)과 다시마(*Laminaria japonica*) 및 外國産 *Macrocystis pyrifera*(칠레), *Ecklonia stolonifera*(中國)등을 사용하여 알긴酸을 抽出하였으며 PGA 合成에 사용된 試藥은 工業用 methanol, 分析試藥 P. O. 및 magnesium acetate 이다.

2. 알긴酸의 抽出

原藻에서 알긴酸의 抽出은 常法에 따라 Fig. 1.과 같이 하였다(Chapman, 1970).

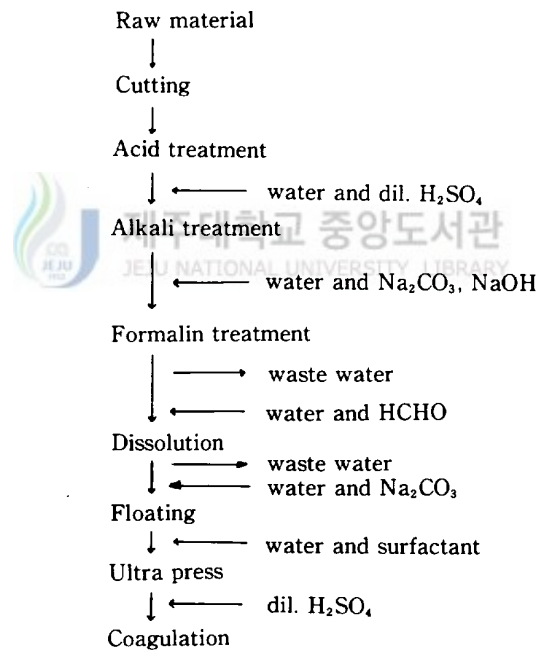


Fig. 1. Manufacturing process of alginic acid for PGA.

3. 알긴酸的 前處理

Fig. 1.과 같은 工程을 거쳐 凝固된 알긴酸을 methanol 에 沈漬시킨 다음 NaClO로 漂白시킨 후 壓搾 脫水된 것을 粉碎機로 분쇄하였다. 분쇄된 알긴酸을 methanol 에 沈漬시킨 후 稀鹽酸으로 pH를 변화시켜 하룻밤 방치하였다. 일정 시간 경과된 濕潤 알긴酸을 압착 탈수시켜 固形分을 60%로 조정하여 시료로 사용하였다.

4. PGA 의 合成

調製된 감태 알긴酸을 가지고 PGA 의 合成은 Fig. 2.와 같이하여 Fig. 3.과 같은 反應器내에서 행하여 졌다. PGA 의 合成 條件에 미치는 因子중 알긴酸 前處理로서 pH 및 沈漬 時間, 알긴酸에 대한 P.O.濃度, 알긴酸의 용매에 대한 농도, 反應기 용량에 대한 알긴酸量, 添加 觸媒量 및 原藻差 등에 대하여 比較 檢討하였다.

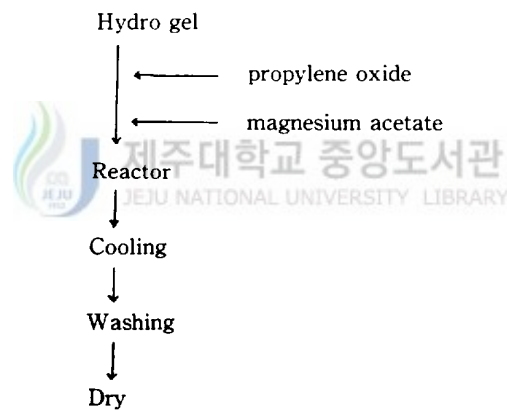


Fig. 2. Synthesizing process of PGA.

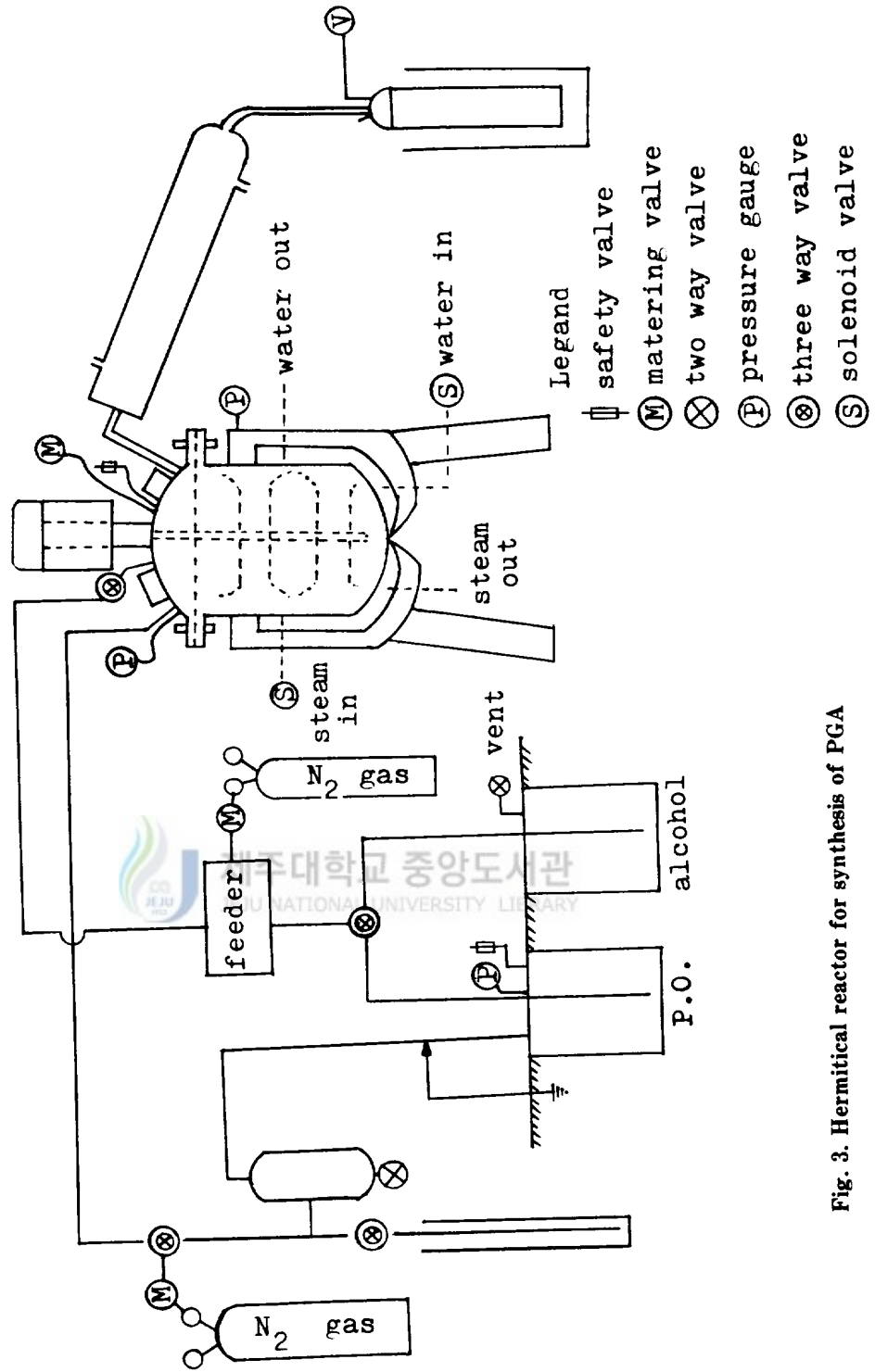


Fig. 3. Hermetic reactor for synthesis of PGA

5. 合成 PGA 의 確認法

각 조건하에서 合成된 PGA 에 대한 조건 변화의 영향을 調査하기 위하여 合成된 PGA 의 遊離 알긴酸量, 알긴酸소다 含有量, 不溶性 灰分 및 ester 化度를 石館(1979)法에 따라 다음과 같이 측정하였다.

1) 遊離 알긴酸 含有量(%)

105°C에서 4 시간 건조한 다음 PGA 약 0.5 g 을 정밀히 秤量하여 물 200ml 에 녹이고 페놀프타레인을 두방울 가하여 0.02N NaOH 용액으로 홍색이 20초간 지속 될 때까지 적정하였다.

$$= \frac{0.02N \text{ NaOH 소비량 (ml)} \times 0.00352}{\text{檢體의 採取量 (g)}} \times 100 (\%)$$

2) 알긴酸소다 含有量(%)

105°C에서 4 시간 건조한 다음 PGA 약 1 g 을 정확히 秤量하여 백금제 도가니에서 천천히 가열, 昇溫시켜 400°C에서 2 시간 정도 炭化시킨다. 냉각한 다음 유리봉으로 잘 부수어 도가니와 같이 비이커에 넣고 증류수 50ml 를 가하고 0.1N H₂SO₄ 를 가한 다음 시계접시를 덮어 수욕상에서 1 시간 가열하여 완전 溶解시킨 후 여과한다. 그 여액에 methyl orange 두방울을 넣고 0.1N NaOH 로 적정하였다.

$$= \frac{0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{의 소비량 (ml)} \times 0.0198}{\text{檢體의 採取量 (g)}} \times 100 (\%)$$

3) 不溶性 灰分(%)

2)에서 얻은 여과지상의 殘留物이 항량으로 될 때까지 强熱하여 그 양은 1.5% 이하이어야 한다.

4) ester 化度

合成된 PGA 의 ester 化度は 다음 式에 의하여 계산하였다.

$$\text{Degree of esterification} = 100 - (a + b + c)$$

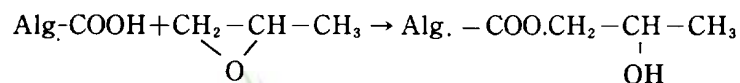
-
- ※ a: PGA 중 遊離 알긴酸含量(%)
 - b: PGA 중 알긴酸소다 含量(%)
 - c: PGA 중 不溶性 灰分(%)

III. 結果 및 考察

1. 알긴酸 沈漬 pH와 時間에 따른 ester 化度와의 關係

알긴酸의 前處理 條件중 전처리 pH와 沈漬 時間 變化에 따른 合成 PGA 중 遊離 알긴酸量의 變化(Fig. 4.), 알긴酸소다 含量의 變化(Fig. 5.) 및 合成 PGA 의 ester 化度(Fig. 6.)의 結果를 보면 Fig. 4. 5. 6.과 같다. Fig. 4에서 거의 비례적으로 침지 시간의 증가와 침지 pH의 하강에 따라 遊離 알긴酸量은 증가하고 있다. 또한 Fig. 5.에서 알긴산소다 함량은 遊離 알긴산 含量과는 역비례 關係를 나타내었다. 즉 침지 시간의 증가와 pH의 하강에 따라 알긴酸소다 含量은 거의 비례적으로 감소하였다. 그리고 Fig. 6.에서 PGA 의 ester 化度は 침지 시간이 길수록, 침지 pH(1-2, 4)가 높을수록 ester 化도가 높아지고 있으며 ester 化도는 65~85%를 나타내고 있다.

PGA 合成은 유기 용매중에서 알긴酸과 P.O.를 반응시켜 알긴酸중에 carboxyl 基에 propylene glycol 基를 도입하는 것으로 이때 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Steiner 와 McNeely (1951)에 따르면 이 반응에서의 主 反應은 알긴酸이라기 보다는 알긴酸 ion 에서 주로 이루어지므로 알긴酸중의 遊離 carboxyl 基중 10~20%정도를 반응 전에 부분 중화한다면 높은 ester 化도를 짧은 시간에 얻을 수 있다고 하였다. 또한 合成된 PGA 의 品質에 關係하는 것은 ester 化도 뿐만 아니라 遊離 알긴酸 含量 및 Na와 結合된 알긴酸 含量이 서로 상관 關係를 가지고 있다. 또한 100% ester 化도는 실제로 불가능하여 보통은 ester 化도 75~85% 정도가 적당한 것으로 알려지고 있다(石館, 1979). 따라서 原料 알긴酸은 전처리 과정에서 NaClO로 표백시킴에 따라 상당 부분의 carboxyl 基가 Na와 結合하게 되며 이 Na-alginate는 희염산에 의하여 알긴酸 ion 을 만들어 ester 化를 용이하게 하며, 그리고 나머지 알긴酸소다(Alg. - COONa)에 의하여 PGA 의 溶解性을 증가시킬 필요가 있다.

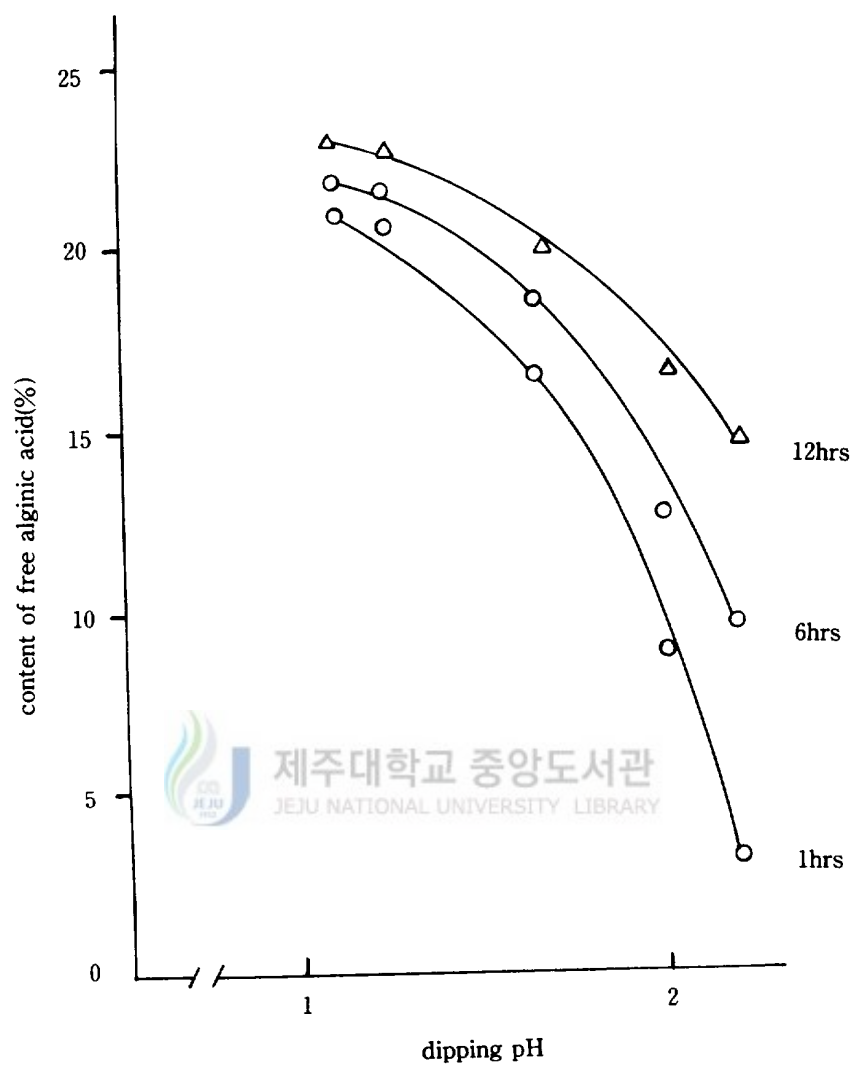


Fig. 4. Relationship between dipping pH and content of free alginic acid in PGA with three different dipping time.

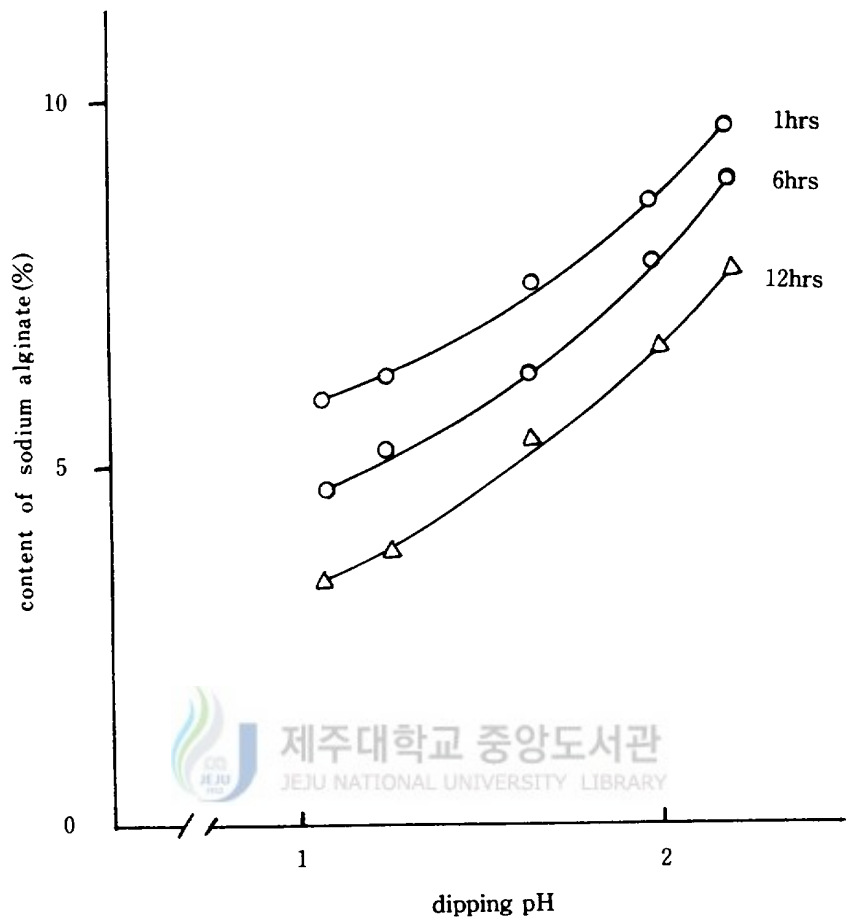


Fig. 5. Relationship between dipping pH and content of sodium alginate in PGA with three different dipping time.

따라서 본 실험 결과 높은 ester 化度를 위해서는 장시간 비교적 높은 pH로 原料 알긴酸을 전처리할 필요가 있으나 장시간 및 높은 pH에 의하여 合成된 PGA는 1% 용액 상태에서 pH가 5 이상이 되므로 PGA의 특성중의 하나인 유화성이

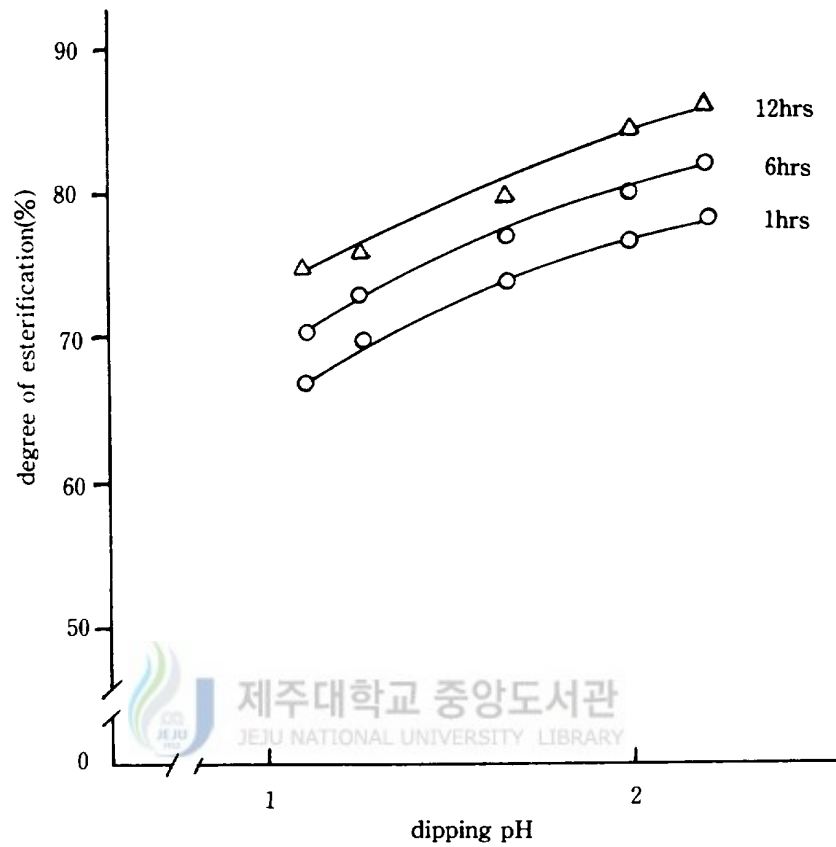


Fig. 6. Relationship between dipping pH and degree of esterification in PGA with three different dipping time.

급격히 떨어지고 내산성이 약해지므로 질이 높은 PGA 를 위해서는 1% 용액, 그리고 pH는 3.5~4.5사이의 범위가 되지 않으면 안된다.

2. P.O. 濃度에 따른 ester 化度와의 關係

P.O.는 蒸氣壓이 크기 때문에 完全 密閉된 反應器內에서 알긴酸과 反應하여야 한다. PGA는 다른 무기염류와 같이 當量 대 當量에 의해서 일어나는 反應이 아니고 氣相反應, 즉 固體 알긴酸에 氣化된 P.O.의 침투에 의한 反應이기 때문에 無수 알긴酸에 대한 P.O.의 mol 比를 높여야만 한다.

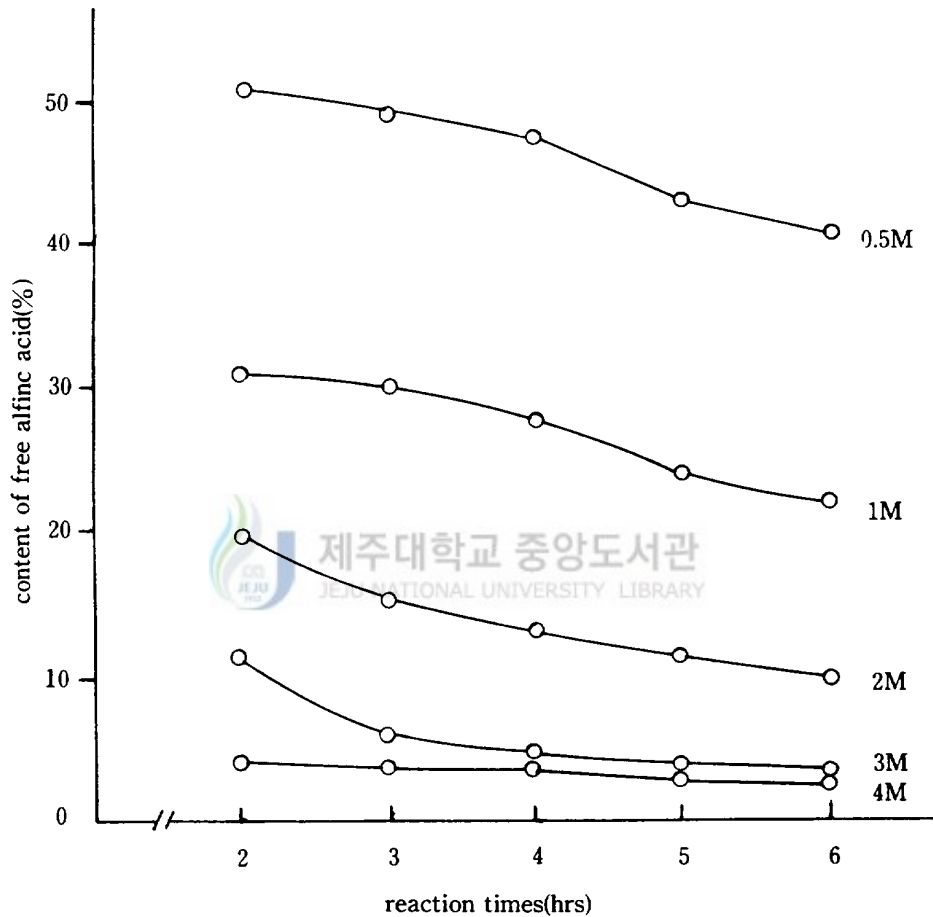


Fig. 7. Relationship between reaction time and content of free alginic acid with different P. O. mol concentrates in PGA

Fig. 7, 8, 9에서 보는 바와 같이 P.O.의 mol比가 높을수록, 그리고 반응 시간이 길수록 遊離 알긴酸 含量이 낮아지며 상대적으로 높은 ester化度를 얻을 수 있다. 그리고 침지 pH가 높을수록 遊離 알긴酸 含量이 감소하는 것은 부분중화에 의한 결과와 비슷한 현상을 보여 주고 있다.

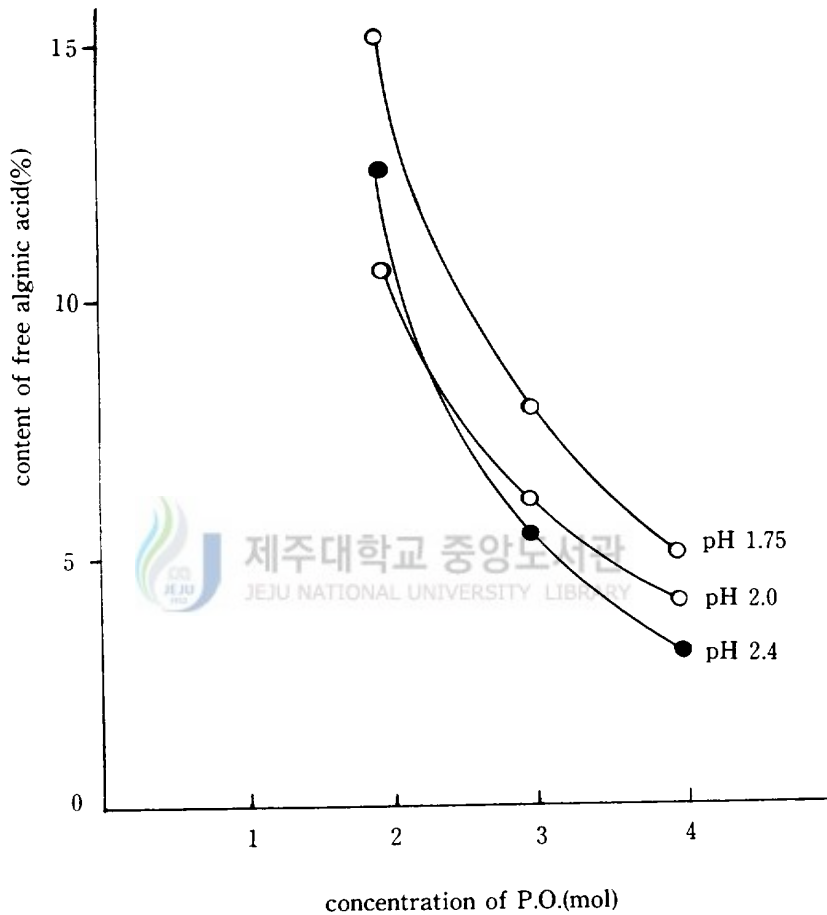


Fig. 8. Relationship between P. O. mol concentrates and content of free alginic acid with different dipping pH in PGA

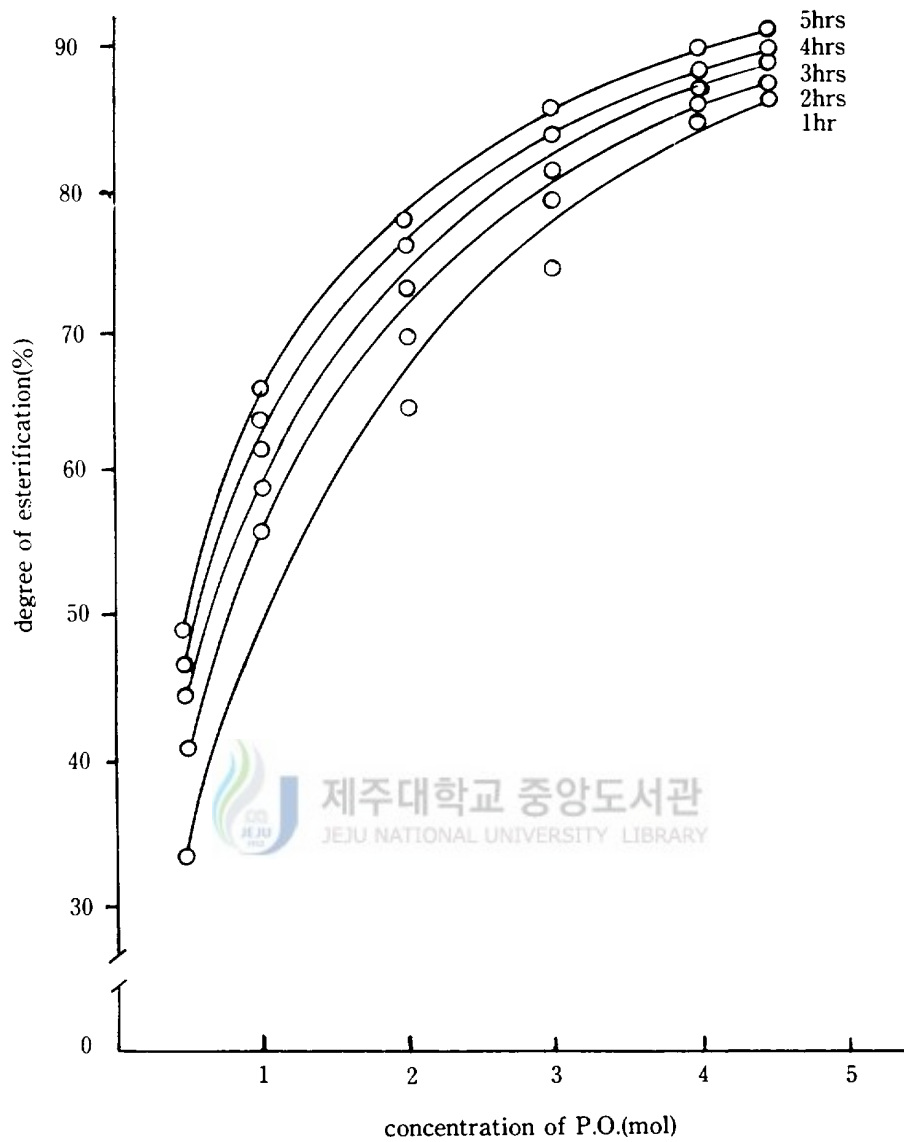


Fig. 9. Relationship between P. O. mol concentrates and degree of esterification with different reaction time in PGA

高橋(1963), 西出(1962,1963), Steiner(1951), Kelco社(1972)등에 의하면 무수 알긴산에 대한 P.O.의 mol比는 1:3~1:4比率로 반응시켰음을 보고하였고 반응 시간과 반응 온도에 대해서는 Steiner와 McNeely(1950)은 대체로 70~80℃에서 4시간을 반응시켜야만 높은 ester化를 얻을 수 있다고 보고 하였다. Fig. 9.에서 보는 바와 같이 무수 알긴산에 대한 P.O.의 mol比(1:3~1:4)와 반응시간(4시간)은 高橋(1963), Steiner와 McNeely(1950)의 결과와 일치한다.

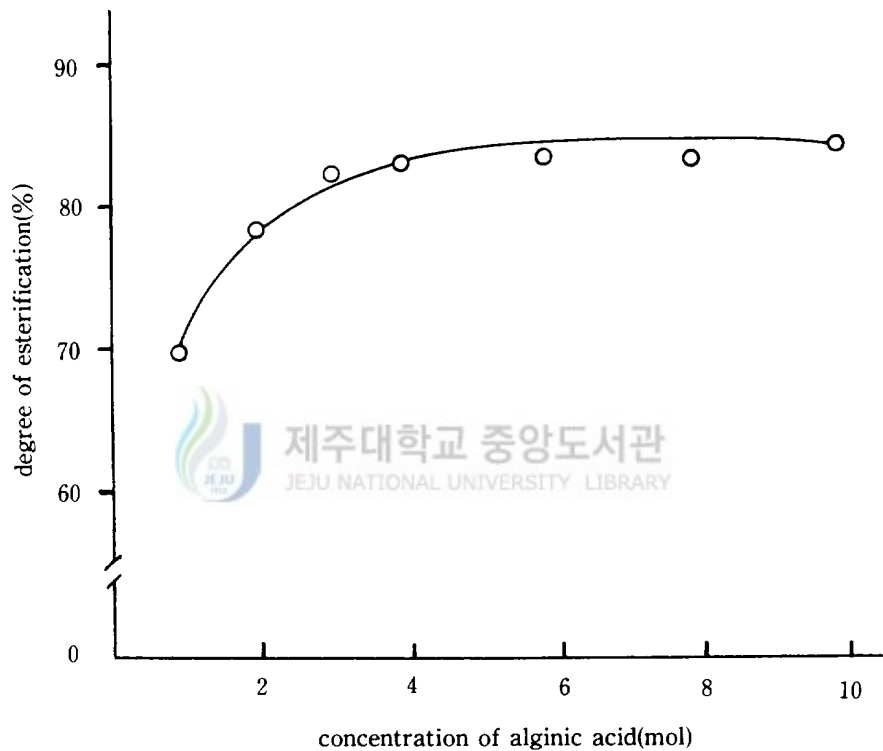


Fig. 10. Relationship between mol concentrate of raw alginic acid to methanol and degree of esterification of PGA.

3. 메타놀에 대한 알긴산의 농도와 ester 化度와의 關係

메타놀에 대한 알긴산의 농도는 PGA 合成에 중요한 역할을 한다.

高橋(1962)등에 의하면 isopropanol, ethanol, acetone, methanol 등을 사용해서 ester 의 변화와 점도 변화와의 상관 관계를 보고하였는데 그에 의하면 isopropanol 이 가장 양효한 ester 化를 가지며 점도 저하가 가장 적다고 하였다.

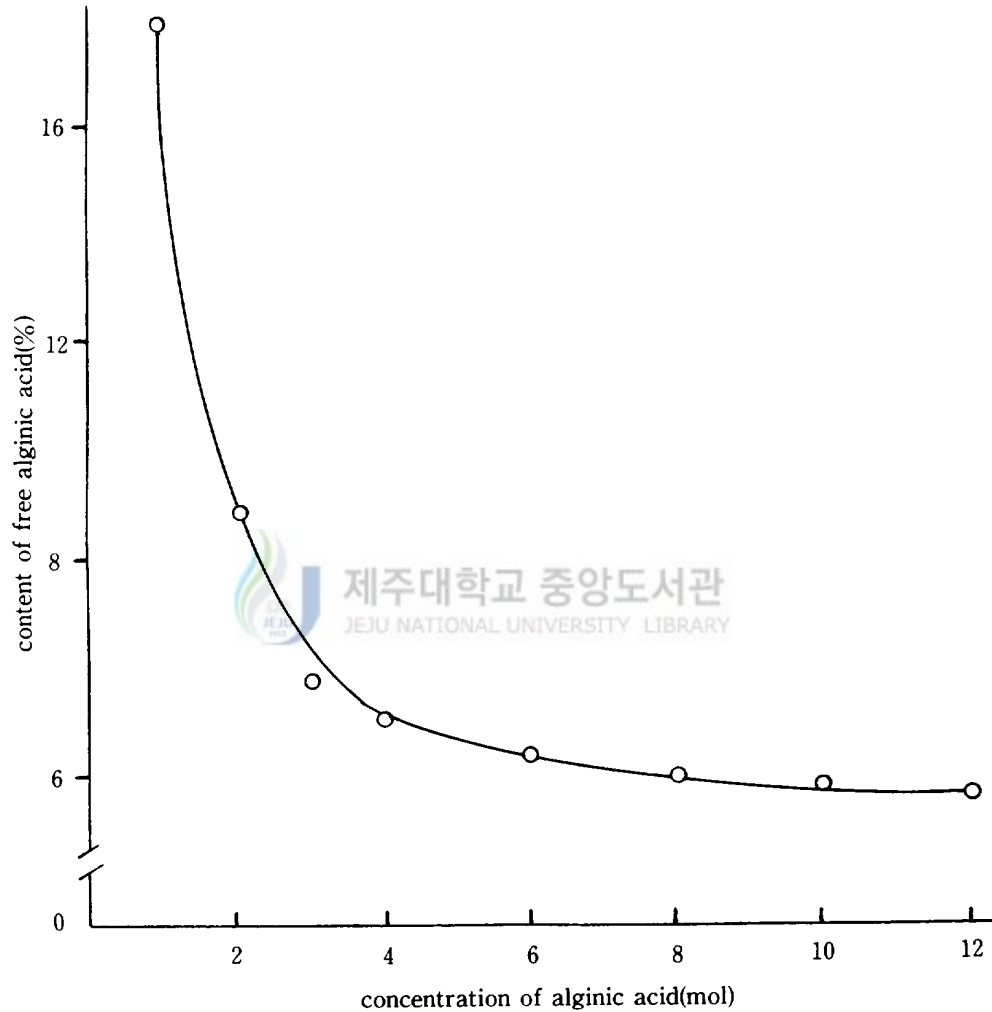


Fig. 11. Relationship between concentrate of raw alginic acid to methanol and content of free alginic acid.

Fig. 10. 11.에서 보는 바와 같이 유기용제에 대한 알긴酸的 농도가 높을 수록 遊離 알긴酸 含量이 감소하는 경향을 보이고 있으며 ester化度도 적정 상태를 유지하고 있다. 따라서 반응기 용량을 고려하여 6~8 M 정도가 타당하다고 생각한다.

4. 反應器 容量에 대한 無水 알긴酸과 ester化度와의 關係

반응기 용량은 PGA 에 상당한 영향을 끼치기 때문에 중요한 因子로 대두된다. PGA 합성에는 두가지 형태로 집약되는데 Steiner(1950)의 水溶媒法과 高橋(1958)의 有機容劑法으로 구분된다.

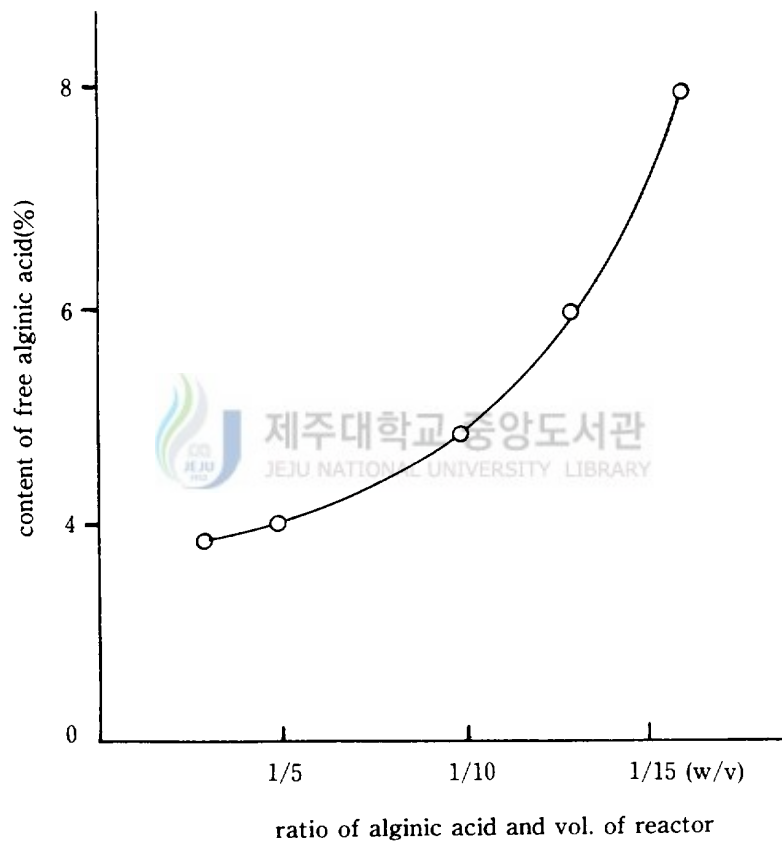


Fig. 12. Relationship between ratio of alginic acid to volume of reactor and content of free alginic acid in PGA.

高橋(1962)에 의하면 水溶媒法보다 有機溶劑法이 더 이상적이라고 보고하였다. 반응기 용량에 대한 무수 알긴酸의 비율을 Fig. 12, 13에 표시하였는데 그 결과를 보면 비율이 클수록 遊離 알긴酸은 적어지고 ester化度는 높은 것을 알 수 있는데 그 비율이 너무 크면 알긴酸 자체가 micelle을 형성하기 때문에 투입에 무리가 생긴다. 이런 점을 고려할 때 적정 비율은 1:10~1:15정도면 타당하다고 본다. 高橋(1962)등에 의하면 1:10~1:15에서 적정치를 나타낸다고 보고하였다.

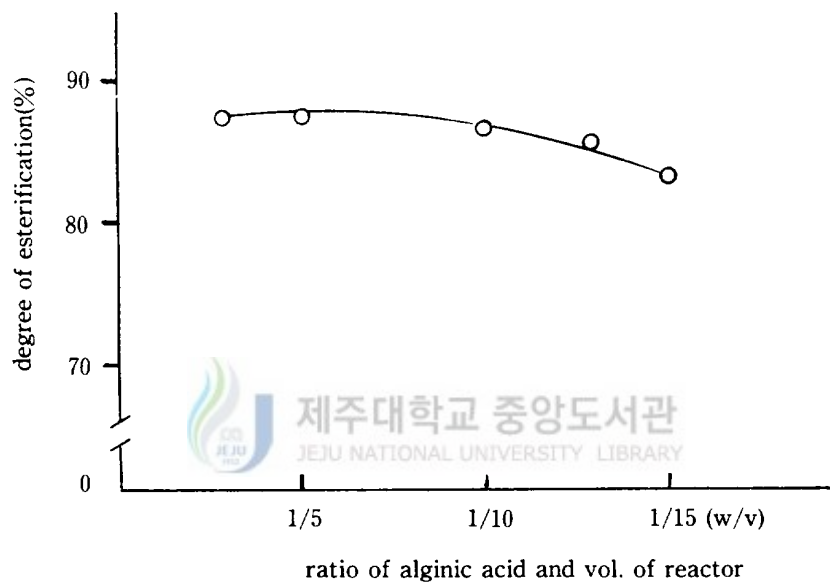


Fig. 13. Relationship between ratio of alginic acid to volume of reactor and esterification degree of synthesized PGA.

5. 무수 알긴산에 대한 촉매량과 ester化度와의 關係

무수 알긴산에 대한 촉매는 부분 중화라는 측면에서 중요한 의미를 지닌다. 촉매를 잘못 선택하면 PGA 수용액 자체에 의한 착색 문제가 대두되는데 이는 ester가 酸化, 加水分解에 의한 原因이라고 보고한 사례도 있다.

Fig. 14, 15.에서 보는 바와 같이 촉매량이 증가할 수록 遊離 알긴산의 量은 감소하는 반면 ester化度는 증가하는 경향을 보이고 있다. 본 실험에선 초산마그네슘을 사용하였는데 0.5% 이상 사용해도 무방하나 너무 많이 사용하면 醋酸臭가 생겨 제품에 영향을 미친다.

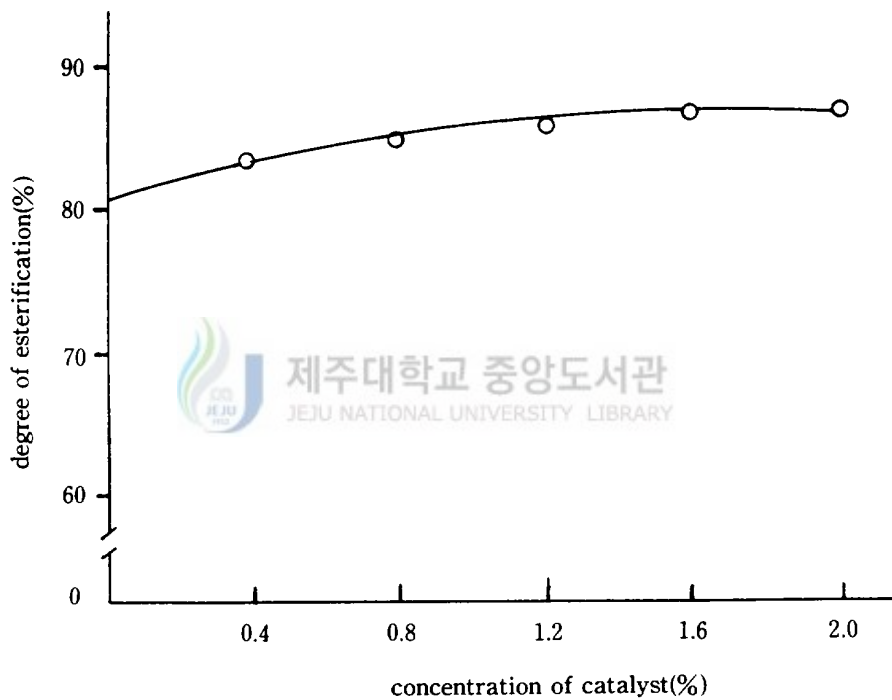


Fig. 14. Relationship between concentrate of catalyst in anhydrous alginic acid and esterification degree of synthesized PGA.

高橋(1962)등에 의하면 强酸性 鹽을 사용하면 알긴酸을 부분 중화시키면서 강산을 형성하여 ester를 가수분해시킨다고 하였고 제 3 인산칼슘인 경우에 pH상승, 점도저하, 黄色化 現象, 不溶解物이 생성된다고 하였다. 또한 NaClO_3 를 사용하면 pH상승, PGA 수용액의 褐色 現象을 수반하나 透明度가 대단히 높은 現象을 보인다고 보고하였다.

西出(1963)에 의하면 CaCl_2 를 4~10% 사용하면 가장 양호한 결과를 나타낸다고 하였고 Kelco社에서는 sodium triphosphate, diammonium phosphate, sodium acetate, sodium carbonate를 이용해서 부분 중화를 시켰다고 보고하였다. 특히 西出(1962)은 초산마그네슘을 너무 많이 사용하면 醋酸臭를 발생한다고 보고하고 있다.

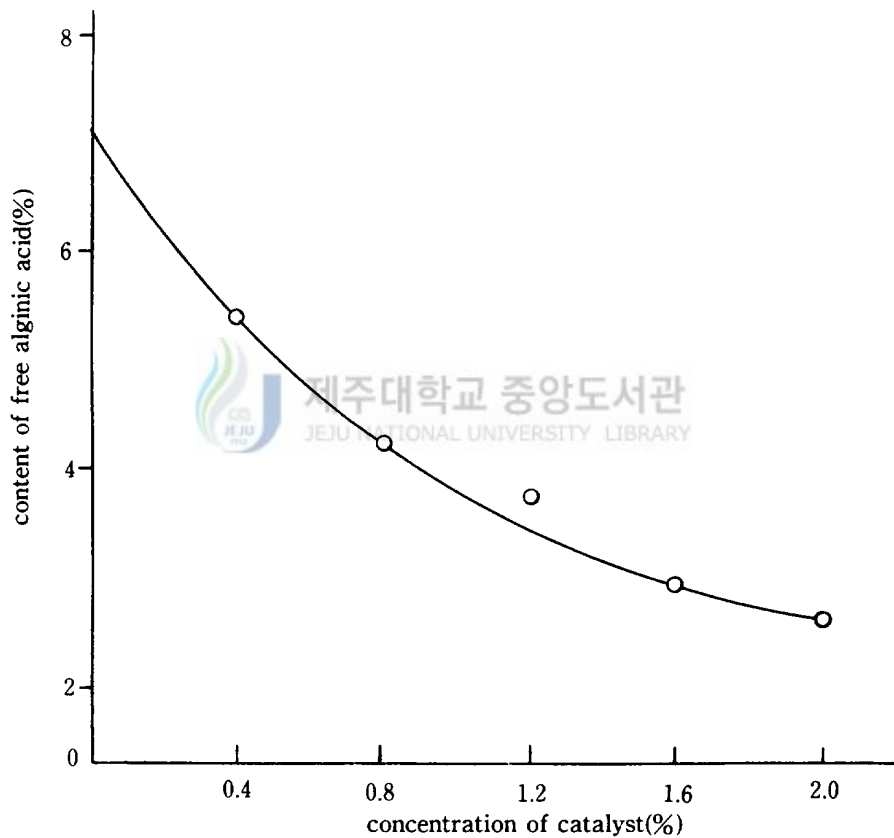


Fig. 15. Relationship between concentrate of catalyst in anhydrous alginic acid and content of free alginic acid in synthesized PGA.

6. 原藻에 따른 pH條件과 P. O.濃度가 ester化度에 미치는 影響

Fig. 16, 17, 18.에서 보는 바와 같이 原藻에 따라 다소 遊離 알긴酸 含量의 차이를 나타내고 있다. Fig.17.에서와 같이 pH 1.8에서 제조한 알긴酸을 試料로 선택시 원조의 종류에 따라 PGA 중의 알긴酸소다 含量은 원조에 따라 전부 다르다.

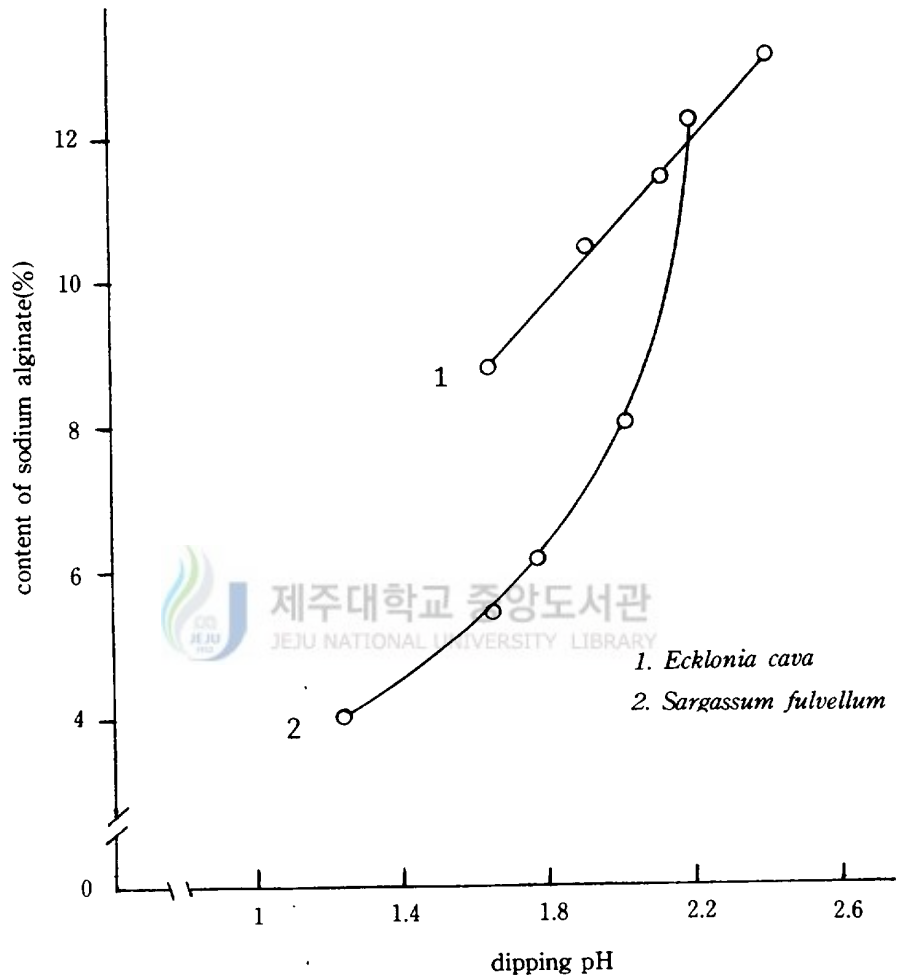


Fig. 16. Relationship between dipping pH of raw alginic acid and content of sodium alginate in synthesized PGA with two different raw material.

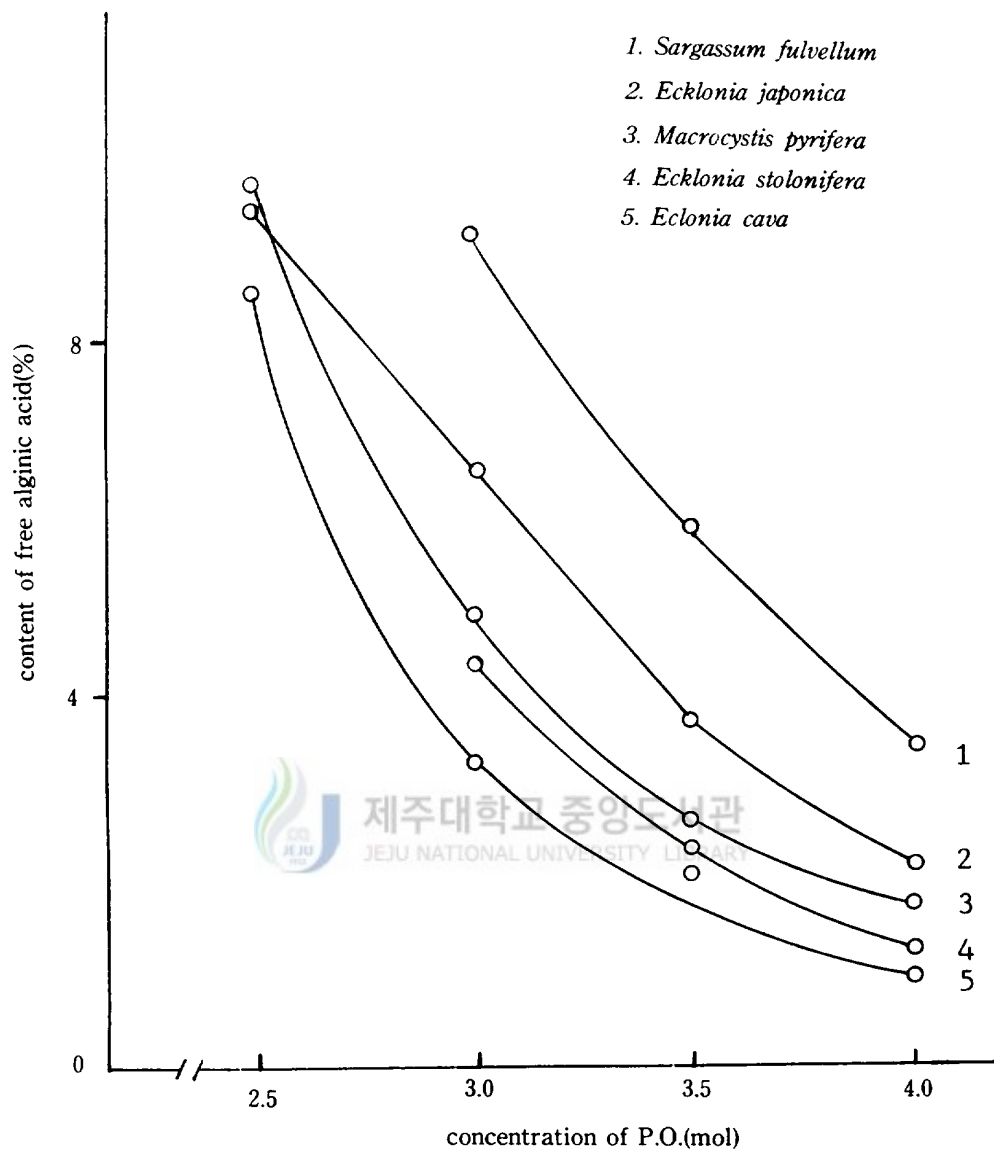


Fig. 17. Relationship between mol concentrate of P. O. in anhydrous alginic acid and content of free alginic acid in synthesized with five different raw materials.

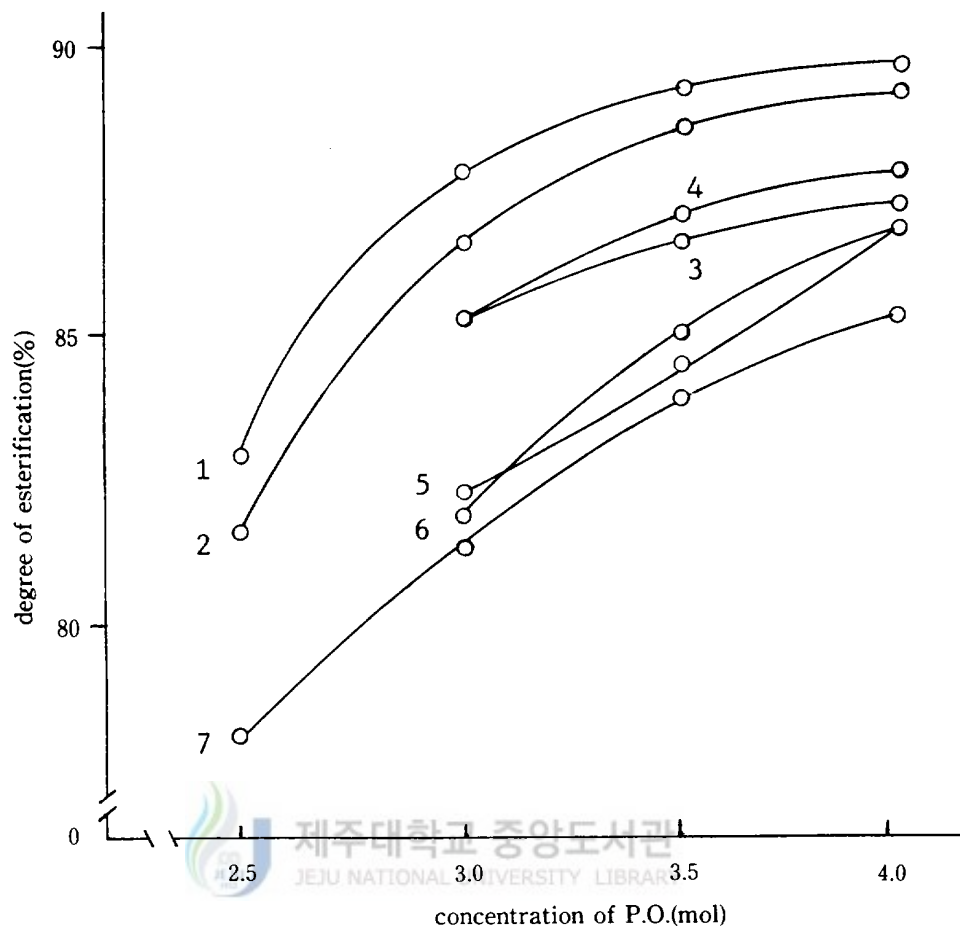


Fig. 18. Relationship between mol concentrate of P. O. and esterification degree in synthesized PGA with seven different raw materials.

1. *Ecklonia cava*
2. *Macrocystis pyrifera*
3. *Laminaria japonica*
4. *Undaria pinnatifida*
5. *Sargassum fulvellum*
6. *Ecklonia stolonifera*
7. *Ecklonia japonica*

이는 두 가지 이유로 집약시킬 수 있다. 하나는 원조에 따라 M/G比가 다른 이유이고 또 다른 이유는 알긴酸 자체가 hetero polymer 이기 때문에 분자내의 micelle 에 hydrogen ion 이 침투하기 위한 침투성은 원조에 따라 전부 다르다. 이런 두가지 원인을 토대로 살펴보면 알긴酸소다와 염산과의 置換은 U. pinnatifida > M. pyrifera > E. cava = S. fulvellum > E. stolonifera > E. japonica 순이다.

알긴酸과 P.O.와의 반응성은 PGA 중의 遊離 알긴酸량으로 표시할 수 있다. 무수 알긴酸과 P.O.의 반응에 대한 결과를 Fig. 17, 18.에 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 PGA 중의 遊離 알긴酸 含有量은 E. cava < E. stolonifera < M. pyrifera < E. japonica < U. pinnatifida < S. fulvellum 순이다.

이런 결과를 볼 때 제주도에서 생식하는 감태의 경우 반응성도 좋고 PGA 중의 알긴酸소다 含有量이 중간 정도여서 PGA 합성용 원료로서는 아주 양호하다. 즉 원조에 따라 알긴酸 含有量이 다르기 때문에 부분 중화를 어느 정도 유지하느냐에 달려 있다고 본다.



摘 要

감태 (*Ecklonia cava*) 에서 抽出된 알긴산을 原料로 하여 PGA 를 合成하는 最適 條件, 原料 알긴산 및 P.O. (propylene oxide) 濃度, 觸媒量 變化등이 PGA 의 遊離 알긴산 및 에스테르化度에 미치는 영향과 알긴산 抽出用 原藻의 種類에 따른 PGA 合成 適性を 比較 檢討하였다.

原料 알긴산의 前處理 pH가 상승함에 따라 PGA 내의 遊離 알긴산 함량은 감소 하고 알긴산나트륨 함량은 증가하며 에스테르化度는 감소하였다. 最適 前處理 條件 은 pH 1.8~2.0, 침지시간은 6 시간이 적당하였다.

P.O. 濃도가 높을 수록 PGA 내의 遊離 알긴산 함량이 급격히 감소하였으며 3.5mol 농도 이상 및 반응 시간 4 시간으로 에스테르化度는 80% 이상이 얻어졌다.

原料 알긴산의 濃도는 6~8 mol 에 적당하였고 反應器 용량에 대한 全 反應液 의 중량비는 1:10~1:15(w/v)정도가 좋은 것으로 나타났다.

觸媒量은 PGA 에스테르化度에 큰 영향을 주지 않았으며 감태가 다른 원조에 비 해 반응성이 높아서 P.O. 저농도에서 높은 에스테르化度(80% 이상)를 얻을 수 있었다.



参 考 文 献

1. Chapman, N. J., 1970. Seaweed and their usage. pp.194~217, Cameldt Press Ltd., New York.
2. 西出 英一, 1962. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第五報, アルギン酸プロピレングリコールエステルの水溶液に対する中性鹽および加熱の影響. 工化, 65(8), 1452~1454.
3. 西出 英一, 1962. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第七報, アルギン酸プロピレングリコールエステルの性状に及ぼす有機酸およびアルカリの影響. 工化, 65(9), 1417~1420.
4. 西出 英一, 1962. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第十報, アルギン酸プロピレングリコールエステル生成反応におけるメタノール中のカルシウム鹽の影響. 工化, 66(4), 458~460.
5. 西出 英一, 1963. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第十一報, アルギン酸プロピレングリコールエステル生成反応におけるメタノール中のマグネシウム鹽の影響. 工化, 66(10), 1452~1454.
6. David, R. L., 1982. Handbook of water-soluble gums and resins. pp. 2~5. McCraw Hill Book Co., New York.
7. 藤卷 正生, 三浦 洋, 大塚 謙一, 河端 俊治, 木村 進, 1985. pp. 891~896. 食料工業. 恒星社 厚生閣, 東京.
8. 高橋 武雄, 西出 英一, 1958. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第一報, アルギン酸プロピレングリコールエステルの製造. 工化, 61(4), 441~444.
9. 高橋 武雄, 笠原 文雄, 西出 英一, 1962. アルギン酸誘導体の製造ならびに利用に関する研究. 第六報, アルギン酸プロピレンオキシドとのエステル化反応における無機鹽類の影響. 工化, 65(9), 1414~1416.
10. 高橋 武雄, 笠原 文雄, 西出 英一, 1962. アルギン酸誘導体の製造ならびに利

- 用に関する研究. 第八報, 有機溶剤中におけるアルギン酸プロピレングリコールエステルの生成反応. 工化, 65(9), 1420~1422.
11. 高橋 武雄, 笠原 文雄, 西出 英一, 1963. アルギン酸誘導體の製造ならびに利用に関する研究. 第九報, アルギン酸プロピレングリコールエステル生成反応における有機溶剤中のナトリウムの影響. 工化, 66(2), 235~237.
12. Greene, L. C., N. J., Moorestown, A. Misher, and E. S. William, 1971. Concentrated antacid compositions and method of processing antacid activity. US pat. 3,591,680.
13. Hang, A., and B., Larsen, 1962. Quantitative determination of the uronic acid composition of alginate. Acta. Chem. Scand.,16, 1908~1918.
14. Hang, A., 1964. Composition and properties of alginate. Rept. No. 30, Norwegian Institute of Seaweed Research, Norway.
15. Hirst, E. L., E. Percival and J. K. Woid, 1964. Structure of alginic acid, 4. Partial hydrolysis of the reduced polysaccharide. J. Chem. Soc, 1493 ~1499.
16. 강영주, 송대진, 1978. 알긴산의 抽出 収率에 미치는 縮合 磷酸鹽 및 EDTA의 效果. 濟州大學 論文集, 自然科學編, 第十集, 145~149.
17. Kelco Co., 1952. Alkylene glycol esters of alginic acid, Brit. Pat. 676, 618.
18. Kelco Co., 1972. アルギン酸のプロピレングリコールエステルの製造法. Jap. Pat. 47-11847.
19. Kelco Co., Verfahren Zur Herstellung von propylenglykol alginat. Germ. Pat. 2,161,415.
20. 金東洙, 1984. 알긴산의 化學的 組成 및 그 物性에 관한 研究. 釜山水産大學 大學院, 工學博士學位 請求論文.
21. McDowell, R.H., 1970. New reactions of propylene glycol alginate. J.

- Soc. Cosmet. Chem., 21, 441~457.
22. Morgas, D. R., 1970. Preparation of acidified milk products. US Pat. 3,539,363.
 23. Nishide, E., and K. Tsukayama, 1982. Elimination of water soluble alginate from fucose containing polysaccharide of brown algae. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish, 48, 1771~1773.
 24. Nishide, E., K. Tsukayama, M. Uchida & K. Nishizawa, 1983. Isolation of water soluble alginate from brown algae. XI th International Seaweed Symposium. 19~25.
 25. Nishide, E., 1982. Extraction of fucose containing polysaccharide from brown algae. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish, 47, 1233~1235.
 26. O'Connell, J. J., 1971. High neutralized propylene glycol alginate in french dressing. US Pat. 3,574,641.
 27. Othmer, D. F., 1980. Encyclopedia of Chemical technology. John Wiley and Sons, p.52. New York.
 28. 朴榮浩, 1969. 褐藻類의 알긴산含量的季節的인變化에關하여. 韓水誌, 2(1), 71~82.
 29. Penman, A., and G. R. Sanderson, 1972. A method for the determination of uronic acid sequence in alginates. Carbohydr. Res., 25, 273~282.
 30. Rubenstein, I. H., 1967. Stabilizer compositions. US Pat. 3,343,967.
 31. 石館 守三, 1979. 食品添加物公定書解説書, 第四版, 慶川書店, B71~B75. Tokyo.
 32. Sheth, B. B., 1967. Alginate containing antacid compositions. US Pat. 3,326,755.
 33. Steiner, A. B., and W. H. McNeely, 1951. Organic derivatives of alginic acid. Ind. Eng. Chem., 43(9), 2073~2077.
 34. Steiner, A. B., and W. H. McNeely, 1950. High stability glycol esters of

-
- alginic acid. US Pat. 2,494,911.
35. Steiner, A. B., and W. H. McNeely, 1950. High alkylene glycol esters of alginic acid. US Pat. 2,494,912.
36. Vincent, D. L., 1960. Oligosaccharides from alginic acid. Chem. Ind. (London), 1109~1111.
37. Whistler, R. L., 1973. Industrial gums. p.54. Academic Press, New York.



謝 辭

本 論 文 을 作 成 함 에 있 어 서 始 終 一 貫 指 導 하 여 주 신 宋 大 鎮 教 授 님, 특 히 美 國 에 서 조 언 을 아 껴 지 않 으 신 姜 泳 周 教 授 님 께 고 개 숙 여 感 謝 드 리 며 本 論 文 을 校 閱 하 여 주 신 金 在 河 教 授 님, 朴 吉 淳 教 授 님, 金 洙 賢 教 授 님, 河 旻 桓 教 授 님 께 깊 이 感 謝 드 립 니 다.

또 한 오 늘 에 있 기 까 지 協 助 하 여 주 신 (株) 現 代 化 晟 宋 連 鳳 社 長 님, 洪 喜 久 常 務 님 그 리 고 社 員 여 러 분 께 感 謝 를 드 리 며 어 려 운 여 건 하 에 서 도 精 神 的 으 로 도 움 을 주 신 아 내 께 이 論 文 을 바 칩 니 다.

