Bull. Korean Fish. Soc. 20(3), 202~207, 1987 韓水誌 20(3), 202~207, 1987

알긴산의 적정 에스테르화 조건

하 재 호·허 우 덕·신 동 화
농수산물유통공사 종합식품연구원
(1987년 3월 16일 수리)

Optimum Conditions to Esterify Alginic Acid

Jae-Ho HA, Woo-derck HAWER, and Dong-Hwa SHIN
Food Research Institute, Agriculture and Fishery Marketing Corporation
Dangsoo-ri Hwasoog-gun, Kyonggi-do, 170-31. Korea
(Received March 16, 1987)

Esterifying conditions to produce propylene glycol alginate (PGA) with alginic acid and propylene oxide were determined, and physico-chemical properties of the PGA were also determined. The rate of esterification increased with the content of propylene oxide up to 4 mole. Alginic acid containing 30% of water showed maximum esterification, however, it was dificult to remove the surplus moisture in the alginic acid when it cotained the moisture above 70%. Maximum esterification was taken place when alginic acid with 44.15% of water was reacted with 4mole of propylene oxide at 70°C. The rate of esterification of alginic acid with 50.05% of water increased up to 1 hour at 70°C, followed by no significant increase with reaction time. No significant decrease in the viscosity of 2-3% PGA solution occurred, up to pH 3.0. Pseudoplastic characteristics were kept in case of 1%, 2%, 3% and 5% of PGA solution in the pH of 1.0-5.0.

서 론

알긴산과 알긴산소다는 1883년 갈조류에서 발견된 이후 상업적으로 광범위하게 이용되어 왔다. 이들은 유화제, 겔형성제, 점증제 또는 결착제로써 사용될 수 있는 물리화학적인 성질에 따라 그 사용 범위가 결정되는데 알긴산을 보다 광범위하게 이용하기 위하여 물리화학적으로 안정된 유도체의 제조에 관하여 많은 연구가 시도되었다. Steiner and Jolla[1] 는 알긴산의 carboxyl 기에 alkylene glycol 등을 결합시켜 glycol alginate 를 제조하였고 Köhler[2] 등은 알긴산과 암모니아, 1차아민류, 2차 아민류 및 carboxylic acid amide 를 에스테르화시켜 알긴산의 amide를 제조하였다. Noto[3] 등도 glycol alginate 의 제조를 시도하여 물에 잘 녹고 pH 안정성이 높은 알긴산 유도체를 제조하였다. 알긴산에 관한 국내의 연구는 비교적 활발한 편이나 알긴산의 추출조건 검토[4] 및 계절적인 함량 변화에 관한 것이 대부분이며[5),6)] 알긴산을 보다 효율적으로 이용하기 위한 유도체 제조에 관한 연구는 그다지 이루어지지 않았다. 본 연구는 국내산 알긴산을 이용하여 식품첨가물로써 이용도가 높은 알긴산 유도체를 제조하기 위하여 알긴산에 propylene oxide 를 가하여 에스테르화시킨 propylene glycol alginate(PGA)의 효율적인 제조 조건 및 제조된 PGA 의 이화학적인 성질을 검토하여 그 결과를 보고한다.

재료 및 방법

1. 재 료

실험에 사용된 알긴산은 감태(*Eckronia cava*)와 미역(*Undaria pinnatifia*)에서 황산응집법으로 추출한 것으로 (주)현대화성에서 제공한 시료를 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 알긴산의 에스테르화

Propylene glycol alginate(PGA)를 만들기 위하여 우선 알긴산에 대하여 4배량의 물을 가하여 알긴산을 팽윤시킨후 잘 교반하여 이것을 하룻밤 실온에 방치시키고 60~70°C에서 건조시켜 수분량이 일정하게 되도록 조절하였다. 알긴산에 대하여 일정량의 propylene oxide를 취한 후 스테인레스스틸로 만든 반응조(내경 4.5*cm*, 높이 11*cm*)에 넣어서 일정한 온도로 유지된 oil bath상에서 반응을 시켰다. 반응이 끝난 제품은 약 10배량의 Acetone을 가하고 12시간 방치하여 에스테르화에 사용되지 않은 여분의 propylene oxide와 수분을 제거시키고 다시 약 10배량의 methanol을 가하여 재 탈수 시켰다. 탈수된 제품은 80°C에서 건조시켜 제품의 에스테르화율을 측정하였다[7].

2) 에스테르화율의 측정

시료를 일정량 달아 증류수 10 *ml*을 가하고 하룻밤 방치시킨 후 과잉의 0.05N NaCH를 가하여 12시간 방치시켜 에스테르화에 관여하지 않은 Carboxyl기를 중화시키고 남은 NaOH를 1/100N HCl로 적정하였다[7].

3) 색택의 측정

Yasuda Seikei Seisakuso사 색차계를 사용하여 Hunter 색차계에 따라 L값과 ΔE값을 측정하였다.

4) 점도의 측정

점도는 Brabender사 Viscotron(Model No.8 024)으로 전단율과 전단응력을 측정하였고 실린더는 D14를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 에스테르화 조건의 결정

1) 에스테르화에 미치는 propylen oxide량의 영향

Fig. 1은 수분함량을 43.2%로 조정한 알긴산에 대하여 propylene oxide의 몰분율을 달리하면서 70°C에서 3시간 에스테르화 시킬 때 일어나는 에스테르화율을 측정한 것인데 propylene oxide를 4M 가할 때까지 에스테르화가 급격히 증가하다가 그 이후는 큰 변화가 없었다. 高橋[7],[8] 등은 알긴산에 propylene oxide를 가하여 80°C에서 1시간 반응시킬 때 약 4 M까지 에스테르화가 증가하다 그 후 큰 변화가 없

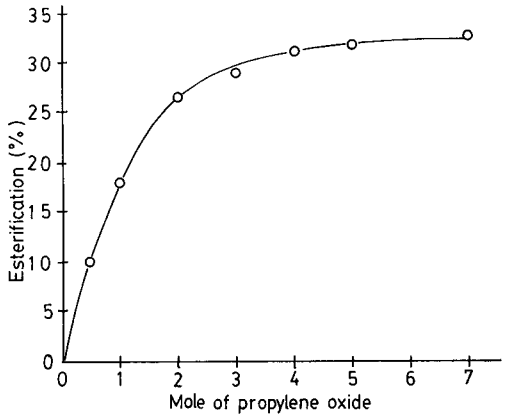

Fig. 1. Esterification of alginic acid by mole of propylene oxide (43.2%, 70°C, 3hours).

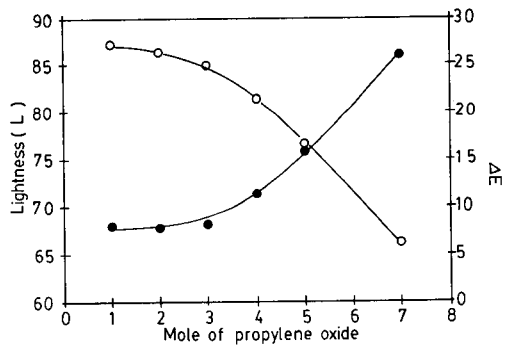

Fig. 2. Change in lightness and ΔE of PGA by mole of propylene oxide (43.2%, 70°C, 3hours).

음을 보고하였는데 본 실험의 결과도 비슷한 경향을 보였다. 한편 이때 제조한 제품의 색택변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었는데 몰분율이 증가할수록 L값은 감소하였고 ΔE값은 증가하였다. Fig. 3은 propylene oxide의 몰율을 달리하여 만든 제품의 점도를 측정한 것인데 몰율이 증가함에 따라 점도 역시 증가하였고 Fig. 1의 결과에서 미루어 볼 때 에스테르화율이 증가할수록 제품의 점도 역시 증가하는 것을 알 수가 있었다.

2) 에스테르화에 미치는 알긴산의 함수량의 영향

알긴산과 propylene oxide의 반응은 propylene oxide가 고체 알긴산의 내부로 침투되어가는 속도에 의하여 반응속도가 영향을 받는다. 따라서 propylene oxide의 침투를 용이하게 하기위하여 알긴산을 물에 충분히 팽윤시킬 필요가 있다. 그러나 알긴산에 과량의 수분을 가한 경우는 수분에 의하여 오히려 pro-

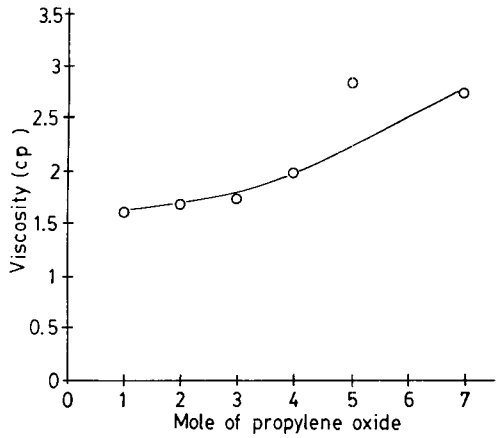

Fig. 3. Changes in viscosity of PGA by mole of propylene oxide(43.2%, 70°C, 3hours).

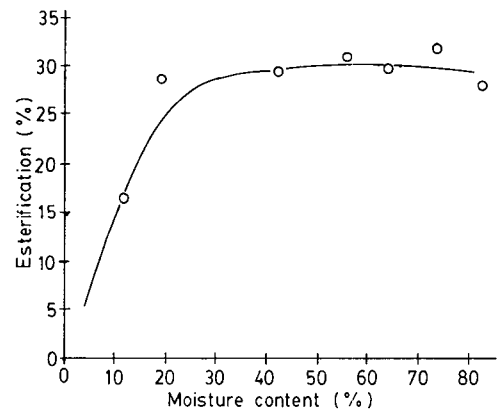

Fig. 4. Esterification of alginic acid by its moisture content (4M, 60°C, 3hours).

pylene oxide가 분해되기 때문에 에스테르화율이 낮아진다고 보고되고 있다[7),8)]. 그러므로 에스테르화가 가장 잘 일어나도록 알긴산의 수분함량을 조정할 필요가 있다. Fig. 4는 알긴산의 수분함량을 10%에서 80%까지 조정하여 에스테르화 반응을 시켰을 때 에스테르화가 일어나는 정도를 측정한 것으로 propylene oxide를 4 M 가하고 60°C에서 3시간 반응시킨 결과이다. 알긴산의 함수량이 약 30% 정도 까지 에스테르화가 급격히 증가하다가 그 이상의 수분을 함유한 알긴산은 에스테르화 정도에 있어 큰 차이가 없었다. 알긴산의 에스테르화율은 함수량에 크게 영향을 받으나 함수량이 70%이상인 알긴산을 에스테르화 시킨 경우는 반응 종료후 탈수가 용이하지 않은 단점이 관찰되었다. 따라서 제품을 효율적으로

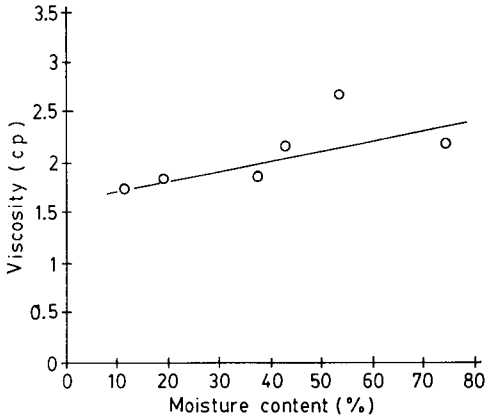

Fig. 5. Changes in viscosity of PGA by moisture content of alginic acid (4M, 60°C, 3hours).

제조하기 위하여 알긴산의 함수량을 30~70%정도로 조절하는 것이 적당할 것으로 사료되었다[9),10)]. Fig. 5는 알긴산의 함수량을 달리하여 에스테르화시킨 각 제품의 점도를 나타낸 것으로 함수량이 많은 알긴산을 에스테르화 시킨 제품일 수록 점도가 높은 경향을 보였다.

3) 에스테르화에 미치는 반응온도의 영향

알긴산과 propylene oxide의 에스테르화 반응 속도는 propylene oxide가 알긴산에 침투되는 속도에 의하여 상당히 영향을 받으며, 용매의 침투속도와 반응은 온도에 의하여 영향을 받게되므로 반응온도를 변화시키면서 에스테르화가 일어나는 정도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 온도가 약 70°C 정도까지 에스테르화율이 증가하다가 그 이상의 온도에서

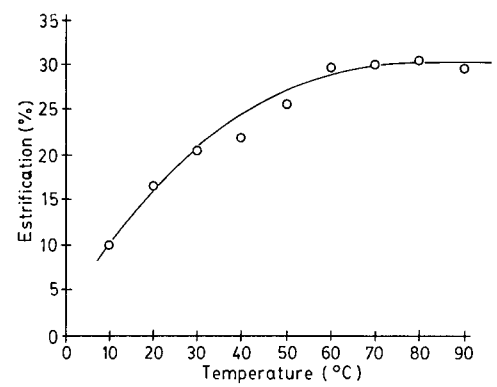

Fig. 6. Esterification of alginic acid by reaction temperature (4M, 44.15%, 1hour).

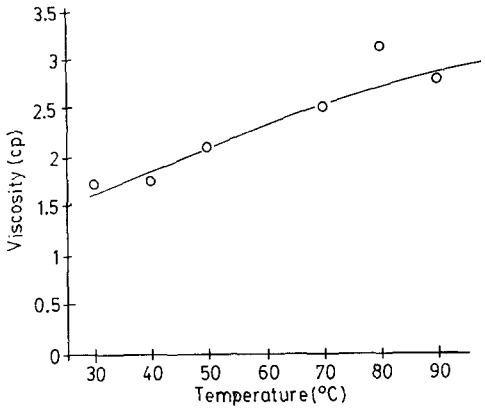

Fig. 7. Changes in viscosity of PGA by reaction temperature (4M, 44.15% 1hour).

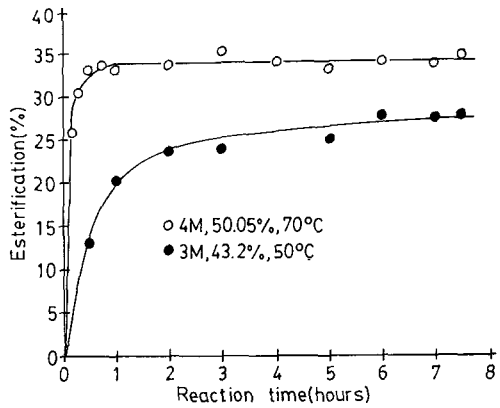

Fig. 8. Esterification of alginic acid by reaction time.

반응시킨 경우는 큰 차이를 볼 수 없었다. V.H. Noto[3] 등은 알긴산과 propylene oxide를 반응시켜 PGA를 제조할 때 약 75°C에서 1시간 정도 반응시켜 PGA를 얻을 수 있었다고 하였으며 반응온도를 높이면 시간은 단축되나 색택이 좋은 제품을 얻을 수 없다고 하였다[11~13]. 따라서 알긴산으로 PGA를 제조할 경우는 약 70°C에서 에스테르화 시키는 것이 좋을 것으로 사료된다. 한편 반응온도를 달리하여 만든 각제품의 점도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었는데 반응온도가 높은 제품일 수록 점도가 증가하는 경향이었고 이는 반응온도가 높을 수록 에스테르화가 많이 진행되어 제품의 점도가 증가하는 것으로 사료된다.

4) 에스테르화에 미치는 반응시간의 영향

반응시간에 따른 에스테르화율을 비교하기 위하여 수분함량이 약 50%인 알긴산에 propylene oxide를 4 M 가한 후 70°C에서 반응시킨 제품과 수분함량이 43.2%인 알긴산에 propylene oxide 3 M 가하고 반응온도를 50°C로 하여 8시간까지 반응시킨 제품의 에스테르화 정도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다, 전자의 경우 반응시간이 1시간에 이를 때까지 에스테르화율이 급격히 증가하였고 그 이상의 시간에서는 서서히 증가하는 경향을 나타내었으며 후자의 경우 반응시간이 2시간에 이를 때까지 에스테르화율이 급격히 증가하였으나 그 후는 큰 변화가 없었다[13]. 한편 Fig. 9는 이들 각 제품의 점도를 측정하여 나타낸 것인데 초기 반응시간에서는 점도의 변화가 다소 커나 그후에 있어서 점도는 서서히 증가하는 경향을 나타내었다.

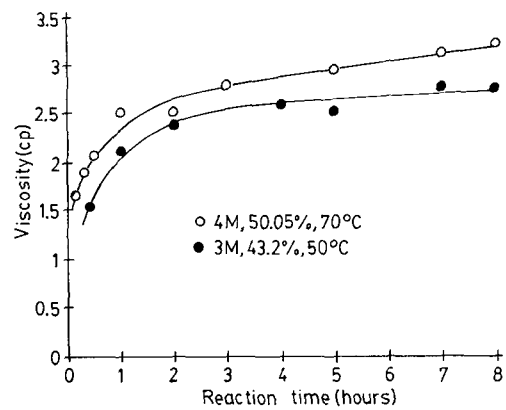

Fig. 9. Changes in viscosity of PGA by reacion time.

2. PGA의 이화학적 특성 조사

PGA의 이화학적인 특성을 알아보기 위하여 앞에서 결정된 에스테르화 조건에 준하여 Table 1과 같이 하여 PGA를 제조하였다. Fig. 10은 Table 1의 조

Table 1. Esterifying conditions of alginic acid with propylene oxide

Items	Conditions
Mole of propylene oxide	4M
Moisture content	58.97%
reaction temperatue	70°C
Reaction time	2 hours
Esterification	35.60%

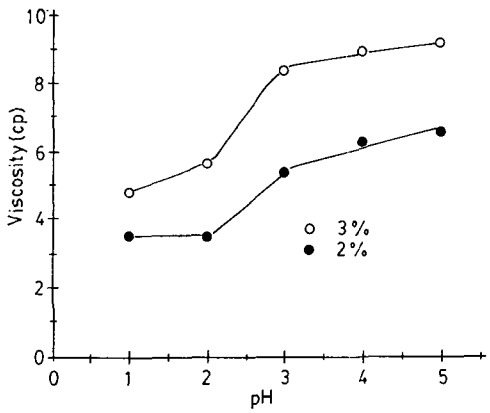

Fig. 10. Changes in viscosity of PGA of various concentrations as a fuction of pH.

건으로 제조한 PGA의 pH 변화에 대한 안정성을 보기 위하여 2 N HCl을 사용하여 pH 1.0에서 pH 5.0까지 조정한 수용액에 PGA를 2%와 3% 가하여 용해시킨 후, VISCOTRON을 사용하여 20°C에서 점도의 변화를 측정한 결과인데 용액의 pH가 3.0일 때까지 점도의 감소는 적었으나 pH 2.0에서는 현저히 감소하였다. 식품첨가물로써 많이 이용되고 있는 알긴산소다의 경우 보통 pH 4.0 이하에서는 용해성과 점도가 급격히 감소하는데[14] PGA의 경우는 pH 3.0까지 용해성 및 점도가 비교적 안정함을 알 수가 있었다.

한편 제조한 PGA의 물성을 측정하기 위하여 1%, 3%, 5% PGA 용액을 만들어 전단율을 변화시키면서 전단응력을 측정한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 유체의 유동특성을 나타내는 식에 대하여 Herschel-Bulkey은 $\tau = K\nu^n + \tau y$가 됨을 발견하였고 이 식은 다시 ν의 종속수로 표시하여 $\nu = b(\tau - \tau y)^S$의 형태로 쓸수가있다. b와 S는 Herschel-Bulkey의 식에서 K 및 n과는 $K=b$, $S=\frac{1}{n}$의 관계가 있다. 여기서 $n=1$, $\tau y=0$이면 뉴우톤유체 거동을 나타내고$n>1$, $\tau y=0$이면 딜라탄트유체, $0<n<1$, $\tau y=0$이면 의가소성유체, $n=1$, $\tau y>0$이면 빙햄유체이며 또한 $0<n<1$, $\tau y=0$이면 빙햄의 가소성유체의 거동을 나타낸다. PGA의 농도를 달리한 각 용액의 n 및 τy의 값은 Table 2에 나타낸 바와 같이 $\tau y=0$, $0<n<1$의

Table 2. Correlation between the shear stress and shear rate of PGA solution of the various concentrations

Concentration of PGA	τy	n	Coefficient of correlation
1%	0	0.6566	0.99986
3%	0	0.9216	0.99996
5%	0	0.9273	0.99995

범위에 있으므로 PGA의 유체거동은 의가소성유체의 특성을 나타냄을 알 수가 있다[15]. 이와 더불어 pH 변화에 따른 PGA의 유체거동을 알아보기 위하여 수용액의 pH를 1.0, 2.0, 3.0, 5.0으로 조절하여 여기에 3%의 PGA를 가한 후 전단율에 대한 전단응력의 변화를 측정하여 Fig. 12에 나타내었다, PGA는 pH가 변화하여도 의가소성유체의 성질을 나타냄을 알 수가 있었고 이때 유동특성을 나타내는 τy와 n 값을 Table 3에 나타내었다.

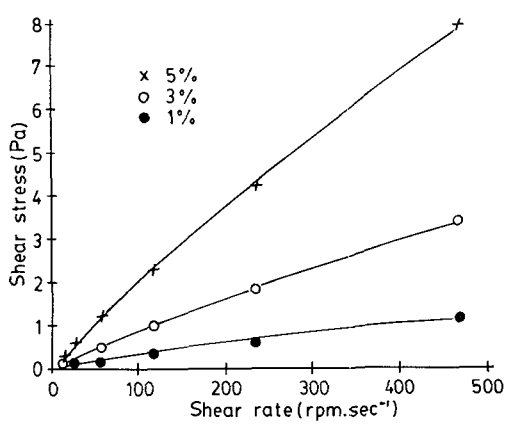

Fig. 11. Changes in the shear stress of PGA as a fuction of the shear rate.

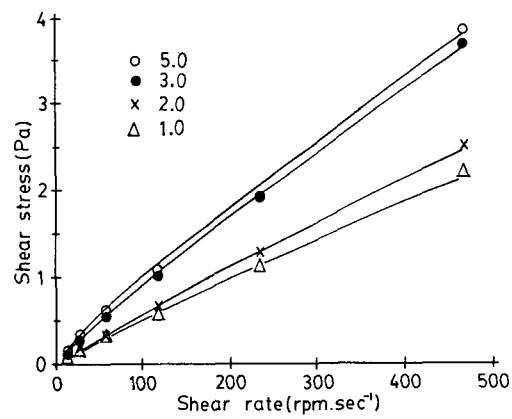

Fig. 12. Changes in the shear stress of PGA in various pH as a fuction of the shear rate.

Table 3. Correlation between the shear stress and the shear rate of 3% PGA Solution in various pH

pH of solutions	τy	n	Coefficient of correlation
1.0	0	0.9476	0.99978
2.0	0	0.9334	0.99956
3.0	0	0.9417	0.99999
5.0	0	0.9021	0.99963

요 약

알긴산에 propylene oxide를 가하여 PGA를 제조할 때의 에스테르화 조건을 구하고 이때 제조한 제품의 이화학적인 특성을 조사하였다.

1. 알긴산에 대하여 propylene oxide을 4몰 가할 때까지 에스테르화가 증가하였으나 그 후는 큰 변화가 없었다.

2. 에스테르화가 잘 일어나는 알긴산의 함수량은 30% 이상이었으며 수분함량이 70% 이상인 경우는 제품의 탈수가 제대로 되지않았으므로 수분함량을 30~70%로 하는 것이 좋았다.

3. 수분함량이 44.15%인 알긴산에 대하여 propylene oxide를 4몰 가하고 1시간 동안 반응시켰을 때 반응이 최대로 일어나는 온도는 70°C이었다.

4. 수분함량이 50.05%인 알긴산에 propylene oxide를 4몰 가하고 70°C에서 반응시킬 때 반응시간 1시간까지 에스테르화율이 급격히 증가하였으나 그 후는 큰 차이가 없었다.

5. 2% 및 3% PGA 용액의 pH에 대한 안정성을 검토한 결과 pH 3.0까지 점도의 저하가 거의 없었고 그 이하에서는 감소하였으며, 1%, 2%, 3% 및 5%의 PGA 용액은 의가소성유체의 특성을 보였고 pH를 변화시킨 경우에도 의가소성유체의 특성은 유지되었다.

문 헌

1. Steiner A.B. and La Jolla. 1947. Manufacture of glycol alginates. U.S. Patent 2, 426, 125.
2. Köhler, R. and W. Dierichs. 1959. Amide of alginic acid. U.S. Patent 2, 881, 161.
3. Noto, V. H. and D. J. Pettit. 1976. Production of propylene glycol alginic acid esters. U.K. Patent 1, 563, 019.
4. 김 길환·정 종주. 1984. 미역 알긴산의 추출조건 및 그 추출잔사의 아미노산 조성. 한국식품과학회지. 16(3), 336—340.
5. 김 장량·박 영호. 1975. 갈조류의 알긴산 함량에 관한 연구. 수대연보, 15(1,2), 27—30.
6. 김 동수. 1984. 알긴산의 화학적 조성 및 그 물성에 관한 연구. 부산수대 박사학위 청구논문.
7. Takahashi, T. and E. Nishide. 1958. Manufacture and utilization of alginic acid derivatives. Kogyo Kagaku Zasshi. 61, 441—444.
8. Nishide, E. 1962, Effect of added neutral salt and heating the flow properties of alginic acid propylene glycol ester solutions. Kogyo Kagaku Zasshi. 65, 1279—1281.
9. McNeely, W.H. 1961. Derivatives of water-soluble gums. U.S. Patent 2, 979, 499.
10. McNeely, W.H. and J.J. O'Connell. 1959. Carboxymethyl alginate. U.S Patent 2, 902, 479.
11. Steiner, A.B. and W.H. McNeely, 1951. Organic derivatives of alginic acid. Industrial and Engineering Chemistry, 2073—2077.
12. Shyder, E.G. 1950. Alginic acid esters and their water soluble salts. U.K. Patent 676, 564
13. Steiner, A.B., La Jolla and W.H. McNeely. 1950. Higher alkylene glycol esters of alginic acid. U.S Patent 2, 494, 912.
14. Harada, Y. 1964. Fundamental studies on the production of alginic acid. U.S. Patent 2, 494, 912.
15. 김 성곤. 1983. 옥수수전분의 리올로지. 단국대학교부설 식량개발연구소 보고서.