

Propylene Glycol Alginate 製造에 관한 研究

*吳贊烈 · *金榮祚 · **李將舜 · 康東燮 · 姜永周
*現代化晟(株) · **濟州專門大學 食品營養學科 · 濟州大學校 食品工學科

A Study on the Preparation of Propylene Glycol Alginate(PGA)

*Chan Yeul OH · *Young Jo KIM · **Jang Sun LEE
Dong Sub KANG · Yeung Joo KANG

*Hyun Dae Chemical Co. Ltd. **Department of Nutrition and Food Sci., Cheju Junior College,
Department of Food Sci. and Tec, Cheju Nat'l Univ.

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.

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 reactiveness of *Ecklonia cava* compare to other raw algae.

緒 言

濟州道는 감태, 툇, 모자반 등 풍부한 褐藻類 資源을 가지고 있어 이들의 효율적 利用 및 이에 관한 研究가 필요하며, 현재 褐藻類의 利用은 食品, 飼料 및 工業的 利用 등을 들 수 있으며, 이 중에서 資源의 附加價値 증대면에서 工業的 利用이 바람직하다.

褐藻類의 工業的 利用은 褐藻類의 主成分인 알긴산의 抽出 및 利用이다. 이 알긴산은 多糖類에

속하며 褐藻類의 細胞膜 또는 細胞膜間 充填物質로 갈조류의 種類에 따라서는 20~30%를 함유하고 있다(Chapman, 1970).

한편 현재 食品 및 섬유공업에 利用하는 알긴산은 주로 Na 염 形態로 利用되고 있으나 이들은 中性에서 溶解性이 좋으나 酸性 條件下에서는 沈澱 凝固하여 使用 범위가 한정되어 있으며 食品에서 요구되는 乳化劑로서의 능력도 부족한 것으로 알려져 있다(石館, 1979). 이러한 알긴산의 短點을 보완하기 위하여 현재 溶解性 등의 개선을 위한 水溶性 알긴산 등의 研究가 進行되고 있으나

아직 완전하지 못하며 오래전부터 알긴산의誘導體化, 특히 알긴산의 alkyl 化에 의한 方法이 연구되어 왔다.

알긴산의 유도체로는 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, 이 중에서 1947년 미국 Kelco 社에서 알긴산에 propylene oxide(이하 P. O.)를 反應시켜 만든 propylene glycol alginate(이하 PGA)를 生産하였으며, 乳化安定劑로서의 역할에 대한 우수성이 인정되어 많은 研究가 이루어졌다(石館, 1979). 최초의 PGA 合成은 알긴산의 高級 alkylene glycol ester 의 製造(Steiner 와 Mc-Neely, 1950, 1951, 1952)에 관한 研究가 수행되어졌으며, 그 후 알긴산 誘導體의 製造와 利用에 관한 研究(高橋 등, 1958, 1962, 1963)가 일본에서 研究되기 시작하였다. 그러나 PGA 原料가 되는 알긴산의 前處理 條件이나 原藻別에 따르는 合成 條件 등의 불명확한 상태이며 國內産 原藻를 利用한 PGA 合成 研究는 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.

濟州道産 감태의 알긴산에 관한 研究는 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 生産量이 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 問題로 대두되고 있으며, 알긴산에 비하여 3~4배의 附加價値를 가진 PGA 의 生産은 필수적이다.

따라서 본 研究에서는 國內에서 비교적 高價인 알긴산 原藻의 附加價値 向上과 PGA 의 國內 生産을 위하여 감태에서 抽出된 알긴산을 사용하여 PGA 合成 條件을 검토하고 또한 감태와 國內外 기타 原藻 등을 PGA 合成面에서 비교 分析하였다.

材料 및 方法

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 알긴산을 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.

알긴산의 抽出

原藻에서 알긴산의 抽出은 Fig. 1과 같은 方法으로 실시하였다(Chapman, 1970).

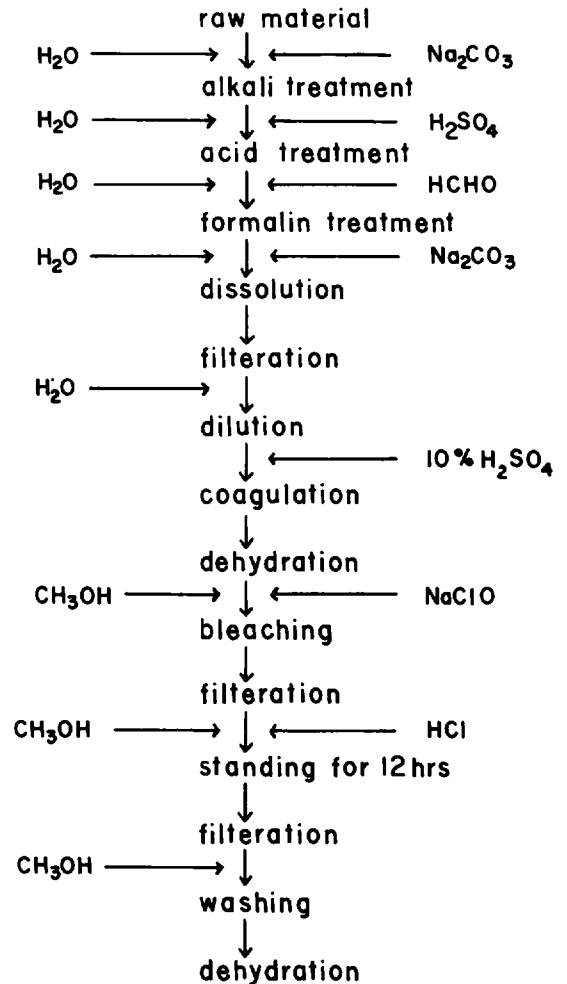


Fig. 1. Manufacture of alginic acid.

알긴酸的 前處理

抽出하여 凝固된 알긴酸은 methanol 에 沈積시킨 다음 NaClO 로 漂白시킨 후 壓搾 脫水된 것을 분쇄하였다. 분쇄된 알긴酸을 methanol 에 沈積시킨 후 희염산으로 pH 를 변화시켜 하룻밤 방치하였다. 일정시간 경과된 濕潤 알긴酸을 압착 脫水시켜 固形分을 60%로 조정하여 試料로 사용하였다.

PGA 의 合成

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

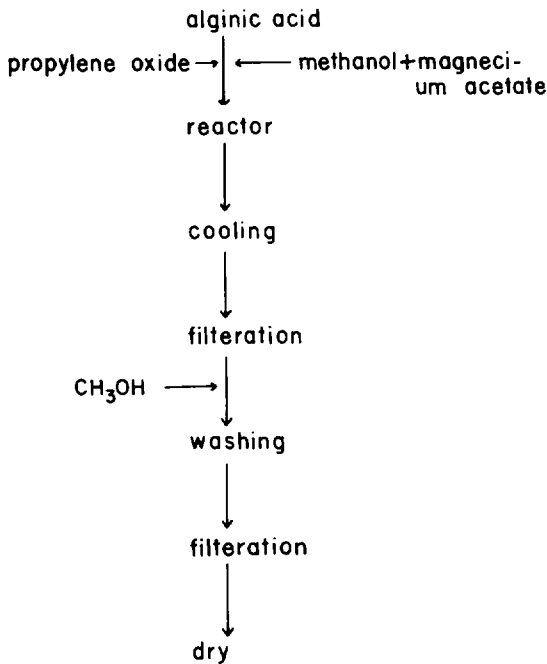


Fig. 2. Synthetic method of PGA.

合成 PGA 의 確認法

각 조건하에서 合成된 PGA 에 대한 조건 변화

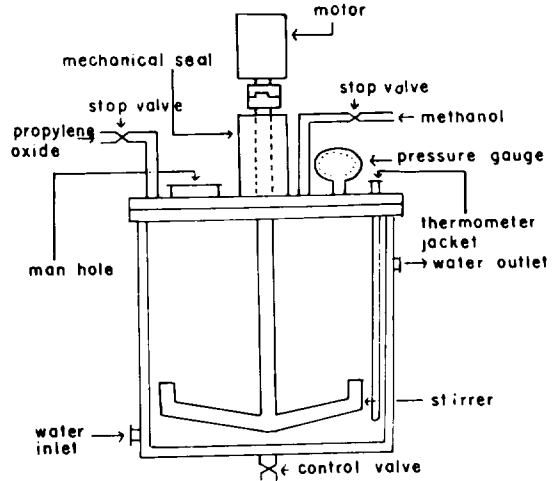


Fig. 3. Scheme of reactor.

의 영향을 調査하기 위하여 合成된 PGA 의 遊離 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.

遊離 알긴酸 含有量(%)

105°C 에서 4 시간 건조한 다음 PGA 약 0.5g 를 정밀히 秤量하여 물 200ml 에 녹이고 페놀프타레인을 두방울 가하여 0.02N NaOH 용액으로 홍색이 20초간 지속될 때까지 적정하였다.

$$\frac{0.02N \text{ NaOH 消費量}(ml) \times 0.00352}{\text{檢體의 採取量}(g)}$$

알긴酸소다 含有量(%)

105°C 에서 4 시간 건조한 다음 PGA 약 1g 을 정확히 秤量하여 백금제 도가니에서 천천히 가열, 昇溫시켜 400°C 에서 2 시간 정도 炭化시킨다. 냉각한 다음 유리봉으로 잘 부수어 도가니와 같이 비이커에 넣고 증류수 50ml 를 가하고 0.1N H₂SO₄ 20ml 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.

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

不溶性 灰分(%)

알긴酸소다 含有量(%)에서 얻은 여과지상의 殘

留物이 항량으로 될 때까지 强熱하여 그 양을 측정하였다.

Ester 化度

合成된 PGA 의 ester 化度는 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(%)

結果 및 考察

알긴酸 沈積 pH 와 時間에 따른 ester 化度와의 관계

알긴酸의 前處理 條件중 전처리 pH 와 沈積 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 증가

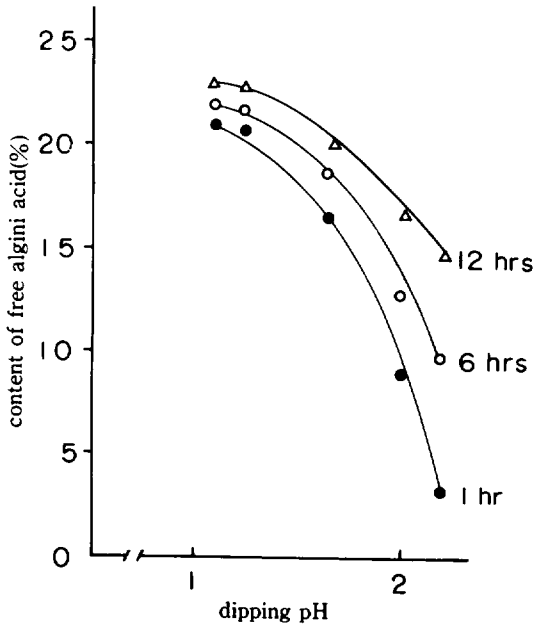


Fig. 4. Relationship between dipping pH and content of free alginic acid in PGA with three different dipping time.

와 침지 pH 의 하강에 따라 遊離 알긴酸量은 증가하고 있다. 또한 Fig. 5에서 알긴酸소다 含量은 遊離 알긴酸 含量과는 역비례 관계를 나타내었다.

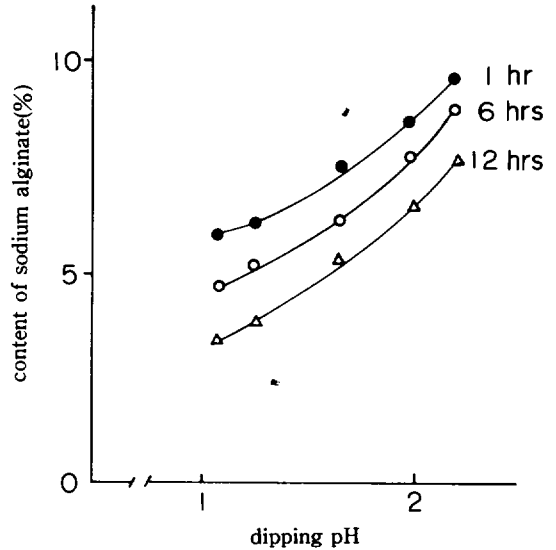


Fig. 5. Relationship between dipping pH and content of sodium alginate in PGA with three different dipping time.

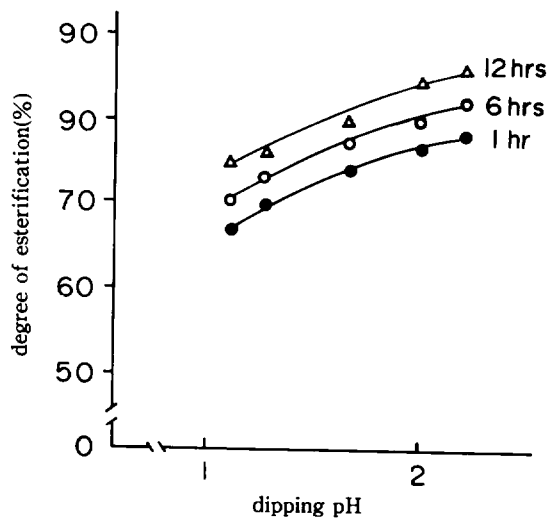
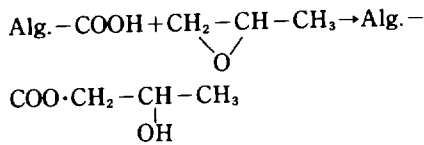


Fig. 6. Relationship between dipping pH and degree of esterification in PGA with three different dipping time.

즉 沈積 時間의 증가와 pH의 하강에 따라 알긴산소다 함량은 거의 비례적으로 감소하였다. 그리고 Fig. 6에서 PGA의 ester化도는 沈積 時間이 길수록, 沈積 pH(1-2, 4)가 높을수록 ester化도가 높아지고 있으며, ester化도는 65~85%를 나타내고 있다.

PGA의 合成은 유기용매중에서 알긴酸과 P.O.를 反應시켜 알긴酸중의 carboxyl基에 propylene glycol基를 도입하는 것으로 이때 反應식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Steiner와 McNeely(1951)에 따르면 이 反應에서의 主 反應은 알긴酸이라기 보다는 알긴酸 ion에서 주로 이루어지므로 알긴酸중의 遊離 carboxyl基중 10~20%정도를 反應전에 부분 중화한다면 높은 ester化도를 짧은 시간에 얻을 수 있다고 하였다. 또한 合成의 PGA의 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 상관을 가 지고 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 氫염산에 의하여 알긴酸 ion을 만들어 ester化를 용이하게 하며, 그리고 나머지 알긴酸소다(Alg-COONa)에 의하여 PGA의 溶解性을 증가시킬 필요가 있다.

따라서 본 실험 결과 높은 ester化도를 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 급격히 떨어지고 내산성이 약해지므로 질이 높은 PGA를 위해서는 1%용액, 그리고 pH는 3.5~4.5사이의 범위가 되지 않으면 안된다.

P. O. 濃度에 따른 ester化도와 의 關係

P. O.는 증기압이 크기 때문에 완전 밀폐된 反應器내에서 알긴酸과 反應하여야 한다. PGA는 다른 무기염류와 같이 당량 대 당량에 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 무수 알긴酸에 대한 P. O.의 mol比를 높여야 한다. Fig. 7, 8, 9에서 보는 바와 같이 P. O.의 mol比가 높을수록, 그리고 反應 시간이 길수록 遊離 알긴酸 含量이 낮아지며 상대적으로 높은 ester化도를 얻을 수 있다. 그리고 沈積 pH가 높을수록 遊離 알긴酸 含量이 감소하는 것은 부분 중화에 의한 결과와 비슷한 현상을 보여주고 있다.

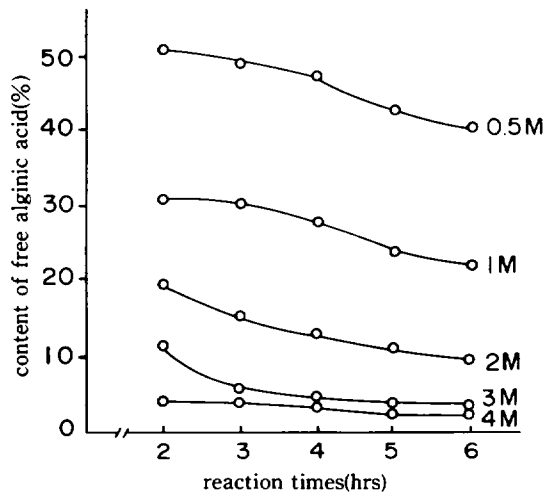


Fig. 7. Relationship between reaction time and content of free alginic acid with different P. O. mol concentrates in PGA.

高橋(1963), 西出(1962, 1963), Steiner(1951), Kelco社(1972) 등에 의하면 무수 알긴酸에 대한 P. O.의 mol比는 1:3~1:4比率로 反應시켰음을 보고하였고, 反應 時間과 反應 溫度에 대해서는 Steiner와 McNeely(1950)은 대체로 70~80°C에서 4시간 反應시켜야만 높은 ester化를 얻을 수 있다고 보고하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 무수 알긴酸에 대한 P. O.의 mol比(1:3~1:4)와 反應 時間(4시간)은 高橋(1963), Steiner와 McNeely(1950)의 結果와 일치한다.

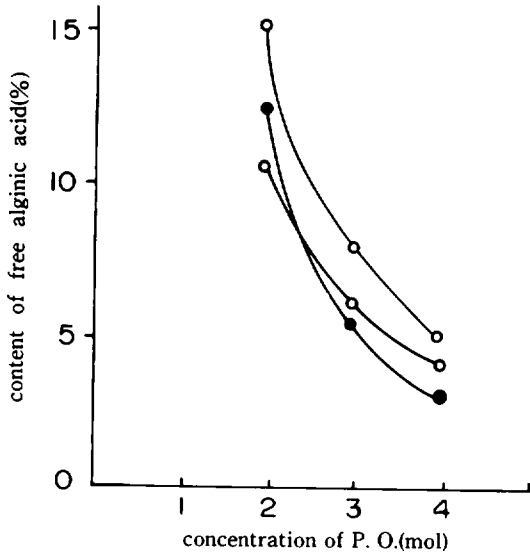


Fig. 8. Relationship between P. O. mol concentrations and content of free alginic acid with different dipping pH in PGA.

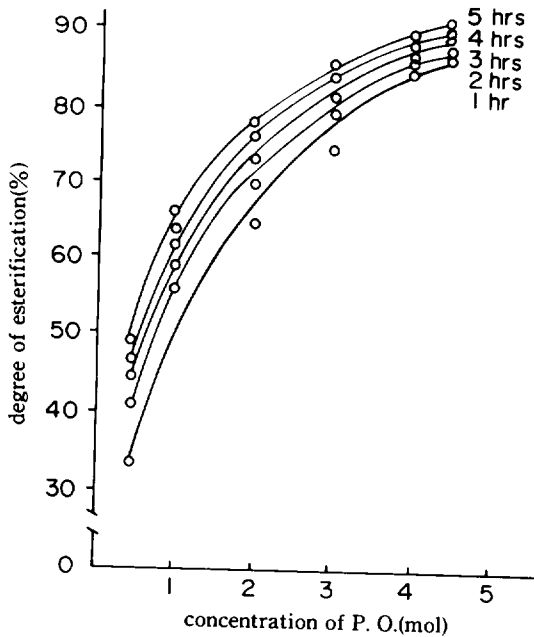


Fig. 9. Relationship between P. O. mol concentrations and degree of esterification with different reaction time in PGA.

메타놀이 대한 알긴산의 농도와 ester 化度와의 관계

메타놀이 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 양호한 ester 化를 가지며 점도 저하가 가장 적다고 하였다. Fig. 10, 11

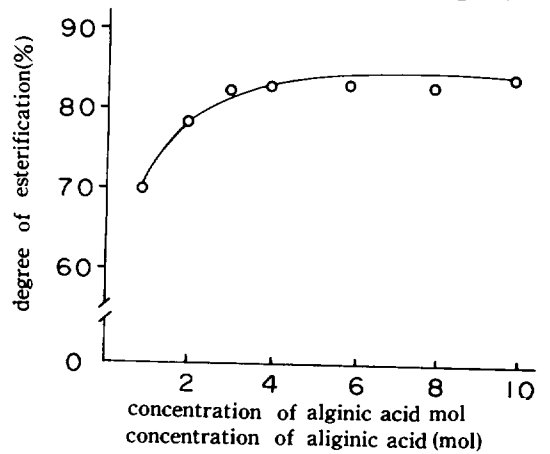


Fig. 10. Relationship between mol concentrate of raw alginic acid to methanol and degree of esterification of PGA.

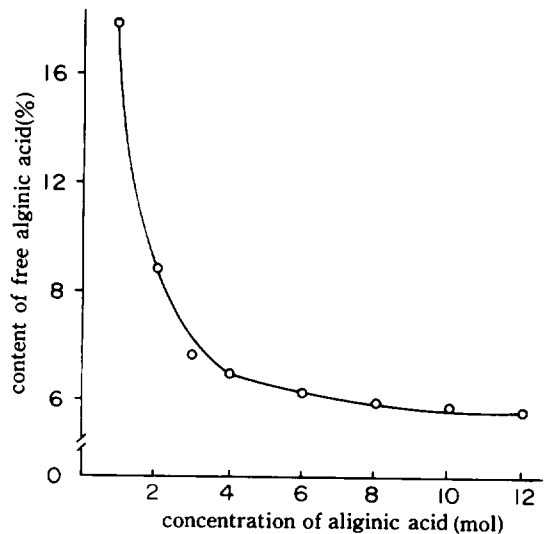


Fig. 11. Relationship between concentrate of raw alginic acid to methanol and content of free alginic acid.

에서 보는 바와 같이 유기용제에 대한 알긴酸的 농도가 높을수록 遊離 알긴酸 含量이 감소하는 경향을 보이고 있으며, ester 化度도 적정 상태를 유지하고 있다. 따라서 反應器 容量을 고려하여 6~8M정도가 타당하다고 생각한다.

反應器 容量에 대한 無水 알긴酸과 ester 化度와의 관계

反應器 容量은 PGA 에 상당한 영향을 끼치기 때문에 중요한 因子로 대두된다.

PGA 合成에는 두가지 형태로 집약되는데 Steiner(1950)의 水溶媒法과 高橋(1958)의 有機溶劑法으로 구분된다.

高橋(1962)에 의하면 水溶媒法보다 有機溶劑法이 더 이상적이라고 보고하였다.

反應器 容量에 대한 무수 알긴酸의 비율을 Fig. 12, 13에 표시하였는데 그 결과를 보면 비율이 클수록 遊離 알긴酸은 적어지고 ester 化도는 높은 것을 알 수 있는데 그 비율이 너무 크면 알긴酸 자체가 micell 을 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.

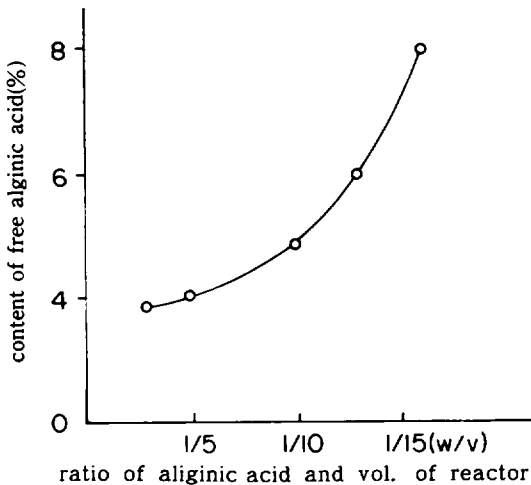


Fig. 12. Relationship between ratio of alginic acid to volume of reactor and content of free alginic acid in PGA.

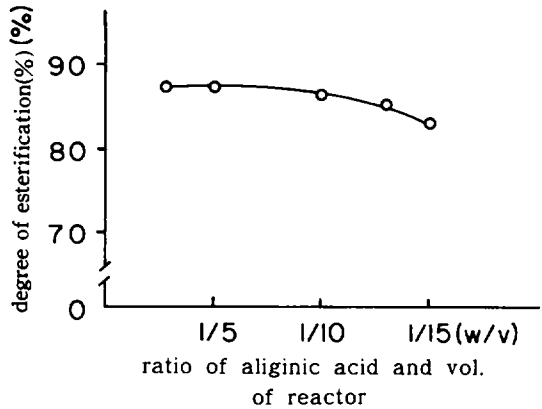


Fig. 13. Relationship between ratio of alginic acid to volume of reactor and esterification degree of synthesized PGA.

무수 알긴酸에 대한 觸媒量과 ester 化도와 의 관계

무수 알긴酸에 대한 觸媒는 부분 중화라는 측면에서 중요한 의미를 지닌다.

觸媒를 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, 15에서 보는 바와 같이 觸媒量이 증가할수록 遊離 알긴酸의 量은 감소하는 반면 ester

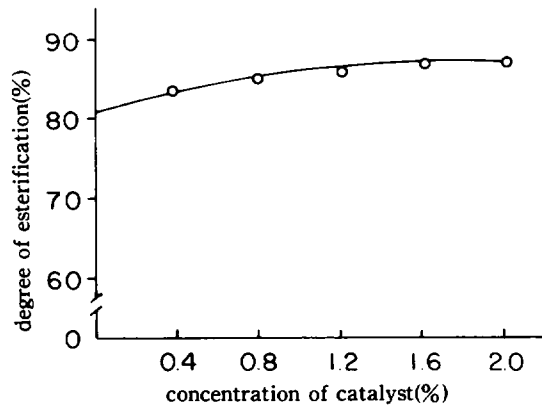


Fig. 14. Relationship between concentrate of catalyst in anhydrous alginic acid and esterification degree of synthesized PGA.

化도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 본 실험에 선 초산마그네슘을 사용하였는데 0.5% 이상 사용해도 무방하나 너무 많이 사용하면 醋酸臭가 생겨 제품에 영향을 미친다.

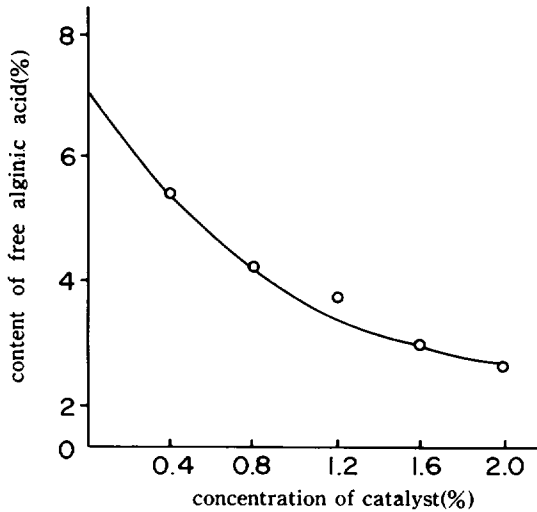


Fig. 15. Relationship between concentrate of catalyst in anhydrous alginic acid and content of free alginic acid in synthesized PGA.

高橋(1962) 등에 의하면 强酸性 염을 사용하면 알긴산을 부분 중화시키면서 强酸을 형성하여 ester 를 加水分解시킨다고 하였고, 제 3 인산칼슘인 경우에 pH 상승, 점도저하, 黄色化 現象, 不溶解物이 생성된다고 하였다. 또한 NaClO_3 를 사용하면 pH 상승, 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 나타낸다 하였고, Kelco社에서는 sodium triphosphate, diammonium phosphate, sodium acetate, sodium carbonate 를 이용해서 부분 중화를 시켰다고 보고하였다. 특히 西出(1962)은 초산마그네슘을 너무 많이 사용하면 醋酸臭를 발생한다고 보고하고 있다.

原藻에 따른 pH 條件과 P. O.濃도가 ester 化도에 미치는 영향

Fig. 16, 17, 18에서 보는 바와 같이 原藻에 따라

다소 遊離 알긴산 含量的 차이를 나타내고 있다. Fig. 17에서와 같이 pH 1.8에서 제조한 알긴산을 試料로 선택시 原藻의 종류에 따라 PGA 중의 알긴산소다 含量은 原藻에 따라 전부 다르다. 이는 두 가지 이유로 짐작시킬 수 있다. 하나는 原藻에 따라 M/G 比가 다른 이유이고 또 다른 이유는 알긴산 자체가 hetero polymer 이기 때문에 分子內의 micell 에 hydrogen ion 이 침투하기 위한 침투성은 原藻에 따라 다르다. 이런 두가지 원인을 토대로 살펴보면 알긴산소다와 염산과의 置換은 $U. pinnatifida > M. pyrifera > E. cava = S. fulvellum > E. stolonifera > E. japonica$ 순이다.

알긴산과 P. O.와의 反應性は PGA 중의 遊離 알긴산量으로 표시할 수 있다. 무수 알긴산과 P. O.의 反應에 대한 결과를 Fig. 17, 18에 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 PGA 중의 遊離알긴산 含有量은 $E. cava < E. stolonifera < M. pyrifera < E. japonica < U. pionnatifida < S. fulvellum$ 순이다.

이런 結果를 볼 때 濟州道에서 서식하는 감태의 경우 反應性도 좋고 PGA 중의 알긴산소다 含量이 중간 정도여서 PGA 合成用 原料로서는 아주 양호하다.

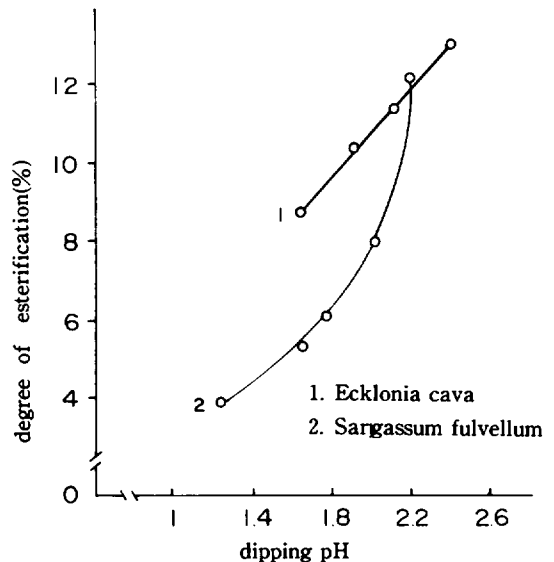


Fig. 16. Relationship between dipping pH of raw alginic acid and content of sodium alginate in synthesized PGA with two different raw material.

要 約

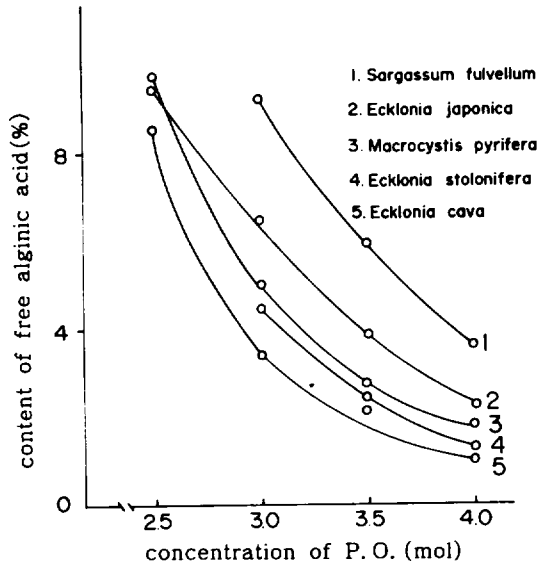


Fig. 17. Relationship between mol concentrate of P. O. in anhydrous alginic acid and content of free alginic acid in synthesized with five different raw materials.

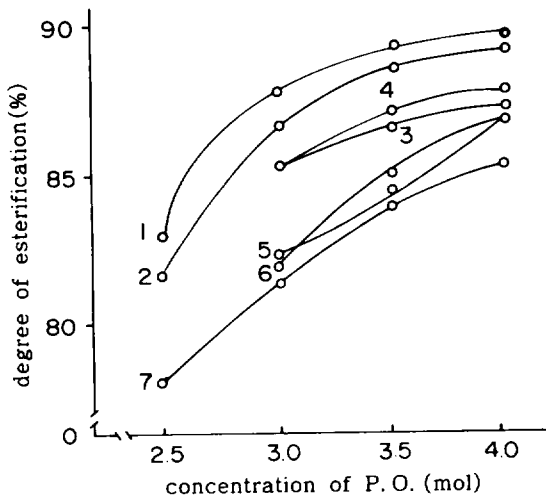


Fig. 18. Relationship between mol concentrate of P. O. and esterification degree in synthesized PGA with seven different raw materials.

즉, 原藻에 따라 알긴산 含有量이 다르기 때문에 부분 중화를 어느정도 유지하느냐에 달려 있다고 본다.

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도에 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 pH 가 상승함에 따라 PGA 내의 遊離 알긴산 含量은 감소하고 알긴산나트륨 含量은 증가하며, 에스테르化도는 감소하였다. 最適 前處理 條件은 pH 1.8~2.0, 침지 시간은 6 시간이 적당하였다.

P. O.濃도가 높을수록 PGA 내의 遊離 알긴산 含量이 급격히 감소하였으며, 3.5 mol 濃度 이상 및 反應 時間 4 時間으로 에스테르化도는 80% 이상 얻어졌다.

原料 알긴산의 濃도는 6~8mol 에 적당하였고, 反應器 容量에 대한 全 反應液의 重量비는 1:10~1:15(W/V) 정도가 좋은 것으로 나타났다.

觸媒量은 PGA 에스테르化도에 큰 영향을 주지 않았으며, 감태가 다른 原藻에 비해 反應性이 높아서 P. O.저농도에서 높은 에스테르化도(80% 이상)를 얻을 수 있었다.

參 考 文 獻

Chapman, N. J., 1970. Seaweed and their usage. pp. 194~217. Cameldt Press Ltd., New York.
 西出英一, 1962. 알긴산誘導體의 製造ならびに 利用に関する研究. 第五報, 알긴산프로ピ엔글리콜에스테르의 水溶液에 對する 中性鹽および 加熱의 影響. 工化, 65(8), 1,452~1,454.
 西出英一, 1962. 알긴산誘導體의 製造ならび에 利用に関する研究. 第七報, 알긴산프로피엔글리콜에스테르의 性狀に及ぼす 有機酸および 알카리의 影響. 工化, 65(9), 1,417~1,420.
 西出英一, 1962. 알긴산誘導體의 製造ならび에 利用に関する研究. 第十報, 알긴산프로피엔글리콜에스테르 生成反應에 對하여

- ール中のカルツウム鹽の影響。工化, 66(4), 458~460.
- 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. 第十一報, アルギン酸フロヒレンオキドとのエステル生成反應におけるメタノール中のアグネツウム鹽の影響。工化, 66(10), 1,452~1,454.
- 高橋武雄, 西出英一, 1958. アルギン酸誘導體の製造ならびに利用に関する研究. 第一報, アルギン酸フロヒレングリコールエステルの製造。工化, 61(4), 441~444.
- 高橋武雄, 笠原文雄, 西出英一, 1962. アルギン酸誘導體の製造ならびに利用に関する研究. 第六報, アルギン酸フロヒレンオキドとのエステル化反應における無機鹽類の影響。工化, 65(9), 1,414~1,416.
- 高橋武雄, 笠原文雄, 西出英一, 1962. アルギン酸誘導體の製造ならびに利用に関する研究. 第八報, 有機溶劑中におけるアルギン酸フロヒレングリコールエステルの生成反應。工化, 65(9), 1,420~1,422.
- 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, アルギン酸フロヒレングリコールエステル生成反應における有機溶劑中のナトリウムの影響。工化, 66(2), 235~237.
- Hang, A., 1964. Composition and propertis of alginate. Rept. No. 30, Nor weigan Institute of Seaweed Research, Norway.
- Hirst, E. L., E. Percival and J. K. Woid, 1964. Structure of alginic acid, 4. Partial phydrolysis of the reduced polysaccharide. J. Chem. Soc., 1,493~1,499.
- 姜永周・宋大鎮, 1978. 알긴酸的 抽出 收率에 미치는 縮合 磷酸鹽 및 EDTA 의 效果. 濟州大學論文集, 自然科學編, 第十集, 145~149.
- Kelco Co., 1972. アルギン酸のプロとレングリコールエステルの製造法. Jap. Pat. 47~11,847.
- 金東洙, 1984. 알긴酸的 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.
- 朴榮浩, 1969. 褐藻類의 알긴酸 含量의 季節的인 變化에 關하여. 韓水誌, 2(1), 71~82.
- Penman, A., and G. R. Sanderson, 1972. A method for determination of uronic acid sequence in alginate. Carbohydr. Res., 25, 273~282.
- 石館守三, 1979. 食品添加物公定書, 第四版, 慶川書店, B71~B75, Tokyo.
- Steiner, A. B., and W. H. McNeely, 1951. Organic derivatives of alginic acid. Ind. Eng. Chem., 43(9), 2,073~2,077.
- Steiner, A. B., and W. H. McNeely, 1950. High Stability glycoil esters of alginic acid. US Pat. 2,494,911.
- Vincent, D. L., 1960. Oligosaccharides from alginic acid. Chem. Ind.(London), 1,109~1,111.