

알긴酸的 化學的 組成 및 그 物性에 관한 研究

(2) 갈태 알긴酸的 우론酸分子 Block 配列 및 그 物性

金 東 洙 · 朴 榮 浩*

釜山産業大學校 食品科學科 *釜山水產大學 食品工學科

Uronic Acid Composition, Block Structure and Some Related Properties of Alginic Acid

(2) Uronic Acid Block Structure and Some Related Properties of Alginic Acid from *Ecklonia cava*

Dong-Soo KIM

Department of Food Science and Nutrition, Pusan Sanub University,
Namgu, Pusan, 608 Korea

and

Yeung-Ho PARK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Namgu, Pusan, 608 Korea

We have reported the seasonal and portional variation in the composition of uronic acid of alginic acid from *Ecklonia cava* in the previous study. In the present paper, uronic acid block structure of alginic acid from *Ecklonia cava* was investigated, and some related properties such as viscosity, the dependence on temperature and substitution of metallic ion were also discussed.

The proportion M block was highest among three blocks in both of frond and stipe. The average values of M and G block ratios were 51.6% and 32.3% in the frond, whereas 45.7% and 38.6% in the stipe, respectively. The proportions of alternating blocks in the frond and stipe were similar, and the values were 16.1% in the frond and 15.6% in the stipe. The viscosity of 1% sodium alginate solution was almost inversely proportional to the M/G and/or M block ratio.

Viscosities were marked maximum from summer to autumn and minimum winter to spring. In the value of lower M/G and M block ratio, the viscosity seemed to have a considerable dependence on temperature. The temperature dependence was more apparent in the alginic acid from the frond (M/G ratio, 0.95; M block, 54.2%) collected in July and the stipe (M/G ratio, 1.61; M block 47.6%) in April. The affinity with metallic ion appeared higher in order of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$. The amounts of metallic ion exchange of the Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} were ranged from 3.4 to 4.7, 2.5 to 3.2, 1.8 to 2.2 and 1.6 to 1.7 meq/(g. sodium alginate), respectively.

緒 論

알긴酸을 構成하고 있는 β -D-mannuronic acid 와 α -L-guluronic acid 의 比, 즉 M/G 比 뿐만 아니라,

이들 分子 polymer segment 의 配列狀態도 原藻의 生育場所, 採取時期, 藻體部位 等に 따라 變化하며 알긴酸의 物性에 영향을 미친다(Haug, 1964; Haug and Larsen, 1962; Penman and Sanderson, 1972)고

알려져 있다. Haug(1966, 1967 a, b)는 部分酸加水分解에 依하여 homopolymer 와 heteropolymer segment로 分離하여 分子 block 配列比 및 物性에 關하여 研究, 報告하였고, Penman 과 Sanderson(1972)는 陽子核磁氣共鳴 스펙트럼 (PMR)法으로 알긴산의 分子 block 配列比를 分析하였다.

本 研究에서는 前報(金과 朴, 1984)에 이어 같은 方法로부터 抽出 製造한 알긴산의 우론酸分子 block 配列比를 調査하고, 粘性 및 金屬이온交換能에 對하여 分析, 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 試 料

試料海藻는 前報(金과 朴, 1984)와 同一한 같은 *Ecklonia ccva* KILLMAN를 使用하였다.

2. 實驗方法

(1) 알긴산나트륨의 製造

前報(金과 朴, 1984)와 同一한 方法으로 알긴산나트륨을 製造 및 精製하였다.

(2) NMR 에 의한 우론酸 Block 配列 分析

Penman 과 Sanderson 法(1972)에 準하여 다음과 같이 하였다.

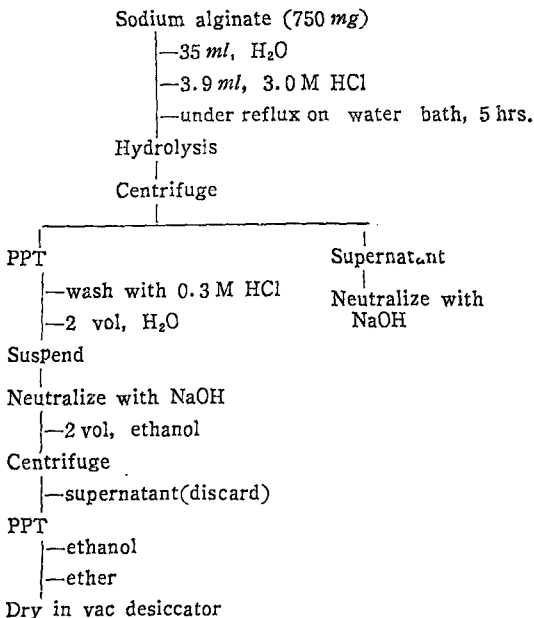


Fig. 1. Partial acid hydrolysis of alginic acid

① 部分酸加水分解

알긴산나트륨(750 mg)을 蒸溜水(35 ml)에 溶解시키고 3.0 M 鹽酸을 3.9 ml 添加하여 最終濃度를 0.3 M 이 되도록 하였다. 이 混合物를 100°C 熱湯에서 5時間 還流冷却器를 附着하여 加熱하였으며, 遠心分離하여 沈澱物과 上層液을 分離하고 上層液은 水산화나트륨으로 中和시켰다.

沈澱物을 0.3 M 鹽酸으로 洗淨하여 蒸溜水에 懸탁시키고 中和가 될 때까지 NaOH 를 添加하여 溶解시켰다. 그 다음 食鹽을 0.1 M 添加하고 2 倍量의 ethanol 을 添加하여 homopolymeric block 을 沈澱시켰으며 遠心分離하여 沈澱物을 分離하고 ethanol 과 ether 로써 洗淨하여 眞空데시케이트內에서 乾燥시켰다.

② NMR 스펙트럼의 測定

部分酸加水分解를 하여 얻은 homopolymeric block (40 mg)을 D₂O(1.5 ml)로써 溶解, 減壓濃縮하는 操作을 3 回 實施하여 重水素化시켰다. 重水素화된 試料은 D₂O(0.5 ml)에 取하여 外部 標準物質을 TMS 로 使用하여 JNM-MH-100(Jeol 社製) spectrometer 로써 測定하였으며 測定條件은 Table 1 과 같다.

Table 1. Conditions for NMR spectroscopy

NMR spectrometer	JNM-MH-100 (Jeol Co.)
Frequency	100 MHz
Reference	TMS (external)
Sweep time	250 sec
Sweep width	540 Hz
Recording temp.	80°C

③ 알긴산나트륨 濃度の 測定

部分酸加水分解後의 可溶部 및 不溶部內의 알긴산나트륨의 濃度는 phenol-sulfuric acid 法(福井, 1969)으로 測定하였다. 즉, 可溶部는 NaOH 로써 中和시킨 後, 蒸溜水를 添加하여 500 ml 가 되도록 한 後 1 ml 를 取하여 試驗管에 注入하고, 5% phenol 溶液 1.0 ml 를 添加하였다. 그 다음 濃黃酸 5.0 ml 를 신속히 試驗管 液面에 直接 滴下시키고 10分 放置 後 잘 混合하여 25°C 의 水浴中에 20分間 放置한 後 480 nm 에서 吸光度를 測定하였다. 不溶部는 蒸溜水에 懸탁시킨 後, NaOH 로 中和시켜 溶解시킨 後 可溶部와 同一한 方法으로 測定하였다.

(6) 粘度的 測定

알긴산나트륨을 500 mg 精秤하여 물에 녹여서 50 ml (1% 水溶液)가 되도록 하여 25°C 에서 4 시간 放置

하여 均一한 溶液으로 만들었다. 이어 Ostwald 粘度計로써 25±0.01°C에서 알긴산나트륨溶液的 流出速度를 測定하였으며 比重은 Westphal 液體比重計로써 25±0.01°C에서 測定하였고, 相對粘度는 알긴酸溶液的 流出速度(sec)와 比重으로부터 計算하여 求하였다.

(7) 金屬이온交換能 測定

알긴酸나트륨을 各各 500 mg 精秤하여 0.05N Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ 및 Zn(NO₃)₂ 溶液 50 ml 에 添加하여 1時間 放置한 후 濾過하여 濾液의 pH를 測定하여 pH 4로 調整하고 0.01 M EDTA 溶液으로 電位差測定을 하여 金屬이온交換量을 meq/g. sodium alginate (Na-Alg.) 單位로 計算하였다.

結果 및 考察

1. Uronic Acid Block 比

알긴酸을 Penman 과 Sanderson(1972)의 方法에 準하여 部分酸加水分解시켜 alternating block 으로 된 heteropolymer 劃分인 可溶部와 D-mannuronic acid block(M-block)과 L-guluronic acid block(G-block)으로 構成된 homopolymer 劃分인 不溶部로 分離하고 不溶部를 NMR 에 依하여 分析한 spectrum 을 Fig. 2 에 나타내었다. peak B 는 D-mannuronic acid 의

anomeric proton(H-1)에 해당하고 peak A 와 C 는 各各 L-guluronic acid 의 H-1 및 H-5 에 해당하는 peak 로써 peak 간의 面積比인 B/A 또는 B/C 의 比率로써 D-mannuronic acid block 과 L-guluronic acid block 의 比로 나타내었다.

또한 可溶部는 D-mannuronic acid 와 L-guluronic acid 가 거의 同一比率로 構成되어 있는 alternating block 이므로, 여기서 可溶部와 不溶部의 相對的인 比와 homopolymer 의 組成比 分析 結果에 依하여 3 種類의 分子 block 의 配列比를 計算하여 Table 2, 3 에 나타내었다. 즉 可溶部 및 不溶部를 phenol-sul-

Table 2. M/G block ratio of alginic acid from *Ecklonia cava*

Source	M/G* ratio	M/G block ratio		
		B/A**	B/C**	Average
Feb frond	3.87	1.24	1.51	1.33
Jul frond	0.95	1.52	2.08	1.80
Nov frond	4.23	1.64	1.65	1.65
Feb stipe	2.22	1.09	1.72	1.41
Apr stipe	1.61	0.98	1.39	1.18
Nov stipe	2.77	1.34	1.03	1.19

* Corrected the M/G ratios multiplied by 0.66 that was derived from Haug procedure(1962)

** The ratio of peak B (mannuronic acid H-1) to peak A(guluronic acid H-1) or peak B to peak C(guluronic acid H-5) represents the M/G block ratio obtained by NMR spectroscopy.

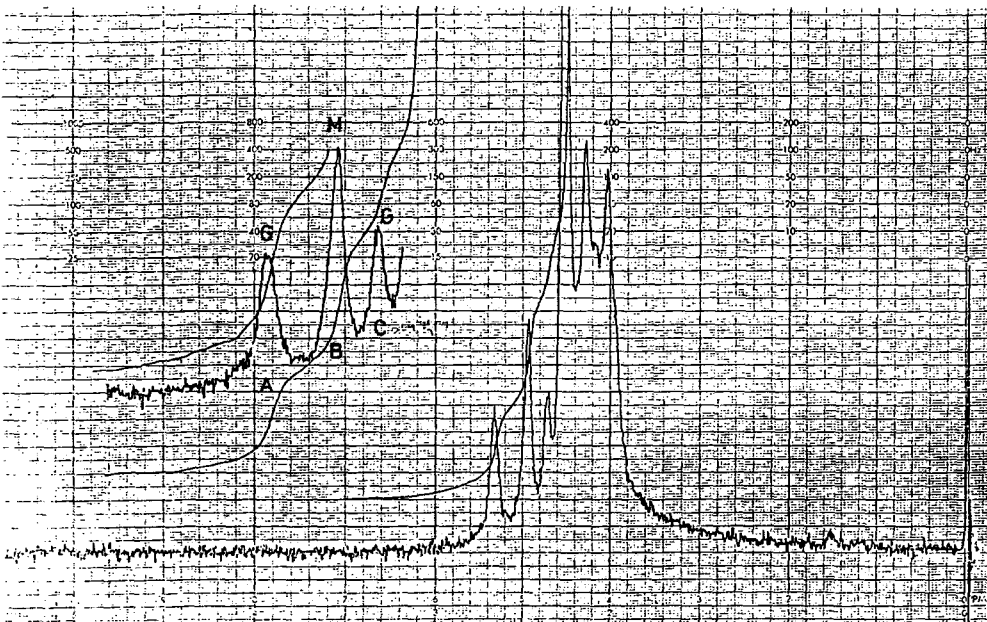


Fig. 2. The 100 MHz NMR spectra of the mixtures of homopolymeric blocks obtained by partial hydrolysis of the alginate from the frond of *Ecklonia cava*, recorded at 80°C

Table 3. Proportions of M, G and alternating block in alginic acid from *Ecklonia cava*

Source	Block type (%)			
	Alternating	M	G	
Fronde	Feb.	16.0	48.7	35.3
	Jul.	15.6	54.2	30.2
	Nov.	16.8	51.8	31.4
	Average	16.1	51.6	32.3
Stipe	Feb.	18.7	44.0	37.3
	Apr.	12.1	47.6	40.3
	Nov.	16.1	45.6	38.3
	Average	15.6	45.7	38.6

furic acid 法으로 定量하고 Table 2 에 表示한 不溶部의 M block 과 G block 과의 比率로부터 alternating, M, G block 의 配列比를 求하여 Table 3에 나타내었다.

葉狀部 및 根莖部 알긴산 모두 M block 이 G block 에 比하여 높은 比率를 차지하였다. M block 의 경우 葉狀部 알긴산에 있어서 月別에 따라 큰 差異를 나타내지는 않았으며, 7月的 경우가 54.2% 로서 2月과 11月보다 다소 높게 나타났고, 2月的 경우가 가장 낮았다. alternating block 의 경우는 큰 差異는 없었으며 15.6~16.8% 범위이었다.

根莖部の 경우는 葉狀부에 비하여 M block 의 比率가 낮았고, G block 의 比率는 높은 傾向을 나타내었다. 이러한 現象은 Grasdalen 등(1977)의 研究 結果에서도 찾아 볼 수 있다.

한편 葉狀部 6月과 根莖部 4月的 경우 M/G 比가 각각 0.95, 1.61 으로서 2月 및 11월에 比하여 훨씬 적은 것으로 나타났으나(金과 朴, 1984), block 配列比에 있어서는 큰 差異를 나타내지 않았다. 이러한 現象에 대하여는 Penman 과 Sanderson(1972)의 報告에서도 지적되고 있는데, M/G 比가 비슷한 *Macrocystis Pyrifera* 와 *Azotobacter vinelandii* 의 알긴산이 우론酸分子 block 配列比에 있어서는 현저한 差異를 나타내었는데, 이것은 알긴酸分子中의 D-mannuronic acid 殘基가 酵素作用을 받아 L-guluronic acid 로 轉換되어 M/G 比가 비록 減少하더라도 D-mannuronic acid 의 轉換으로 인하여 G block 의 比가 增加되었는

지, 또는 M block 內의 D-mannuronic acid 殘基의 轉換으로 인하여 alternating block 의 比가 增加되었는 지 알 수 없기 때문에 M/G 比와 分子 block 配列比와는 뚜렷한 相關性을 찾아 볼 수 없다고 하였다. 따라서 알긴산의 物性は M/G 比뿐만 아니고 block 配列比에 依해서도 영향을 받고 있다고 할 수 있다. 또한, M/G 比 및 block 配列比 分析方法의 差異에서 오는 영향도 다소 있을 것으로 생각된다.

2. 粘度와 溫度依存性

葉狀部和 根莖部에서 抽出한 알긴산의 1% 水溶液의 25°C 에 있어서의 粘度의 月別變化를 나타낸 것이 Table 4이다.

葉狀部の 경우 粘度는 4月부터 급격히 增加하여 7~8月에 最高值를 나타내었다가 그후 減少하여 1~2月에 最低值를 나타내었다. 이러한 粘度의 變化와 前報(金과 朴, 1984)에서 調査한 M/G 比의 變化를 比較하여 보면 大體적으로 相反되는 傾向을 보이고 있다. 따라서 D-mannuronic acid 가 減少하고 L-guluronic acid 가 增加하는 時期에 採取한 原藻로부터 抽出한 알긴산의 粘度는 增加하는 傾向을 보이고 있다. 그러나 12~1月은 M/G 比가 낮은데도 불구하고 粘度가 낮은 것은 M/G 比 이외의 要因, 즉 分子 block 配列比 또는 分子重合度 등의 영향도 있기 때문이 아닌가 생각된다.

감태 根莖部에서 抽出한 알긴산 粘度의 周年變化를 보면 葉狀部에서 抽出한 것과 비슷한 樣相을 나타내나, 最高·最低值를 나타내는 時期에 약간의 差異가 있었다. 또한 全般的으로 보아 粘度가 葉狀部에서 抽出한 것보다 떨어지는데 그 原因은 알긴산을 抽出할 때 抽出時間이 많이 所要되어(約 10時間) 部分的인 加水分解가 일어나 重合度가 떨어졌기 때문이 아닌가 생각된다. 粘度와 M/G 比와의 相關關係는 葉狀部の 경우와 비슷하였다.

알긴산나트륨의 1% 水溶液의 粘度에 미치는 溫度의 영향에 대하여 調査한 結果는 Fig. 3, 4 와 같다. Fig. 3 은 2, 7, 11月에 採取한 감태 葉狀部에서 抽出한 알긴산에 대하여 15~45°C 범위에서의 粘度變化

Table 4. Seasonal variation in viscosity of 1% sodium alginate solution from the frond and the stipe of *Ecklonia cava* at 25°C

	unit: cP											
	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.
Fronde	47.9	48.0	60.2	56.3	88.0	120.1	156.2	150.0	126.0	88.4	82.5	80.1
Stipe	15.8	9.8	12.0	12.2	16.9	38.0	86.5	107.0	106.1	94.0	41.2	29.7

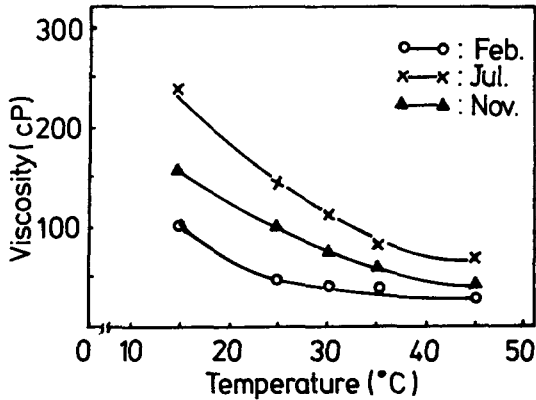


Fig. 3. Effect of temperature on the viscosity of alginate solutions from the frond of *Ecklonia cava*

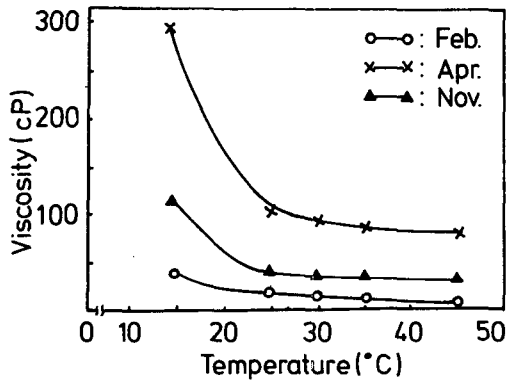


Fig. 4. Effect of temperature on the viscosity of alginate solutions from the stipe of *Ecklonia cava*

를 調査한 것인데, 溫度依存성이 가장 큰 것은 7월에 採取한 試料이었다. 各 試料의 M/G 比를 보면 7월 試料는 0.95, 3월 試料는 3.87, 11월 試料는 4.23 으로서 7월 試料의 M/G 比가 다른 試料의 M/G 比보다 현저하게 낮은 값을 나타내고 있으며 alternating block의 比도 역시 7월이 2, 11월보다 적은 것으로 보아 M/G 比 및 分子 block 比와 關聯이 있는 것으로 보인다. Fig. 4는 各 試料의 根莖部에서 抽出한 알긴산의 粘度에 미치는 溫度의 影響을 나타낸 것인데, 4월의 것이 溫度依存성이 가장 크다. 各 試料의 M/G 比를 보면 2월 試料는 2.22, 11월 試料는 2.77 인데 비하여 4월 試料는 1.61 로써 가장 낮고 G block 比에 있어서는 2월 試料는 37.3%, 11월 試料는 38.3 % 인데 비하여 4월 試料는 40.3% 로 높은 값을 나타내었으며 alternating block 比도 가장 낮았다.

高橋(1977)는 水溶液中の 알긴산分子的 狀態는 鎖

狀分子가 糸毬狀體의 덩어리로 되어 存在하고 있으며, 이 糸毬狀體의 屈曲度는 金屬鹽의 種類에 따라 다르고, 糸毬狀體의 構成單位分子에 1 개씩의 $-COO^-$ 의 電離基가 存在하고 있어, 同種電荷間에는 靜電斥力이 作用하고, 溶液中에 陽이온이 存在할 때는 소위 이온固定化現象을 나타내게 된다고 하였다. 따라서 溫度가 상승하면 水溶液中の 알긴산分子的 解離度가 增加하여 $-COO^-$ 基 상호간의 靜電斥力이 커지기 때문에 屈曲狀態가 늘어져 퍼지게 되므로 溶液의 粘度가 低下된다고 생각된다. 또한 Ree 와 Welsh(1977)는 알긴酸內的 M block 은 ribbon 狀으로 펼쳐져 있으며, 여러 結으로 포개져 있지만 G block 은 屈曲이 있는 二重의 egg-box 形態를 取하고 있기 때문에 이들 block의 比率에 따라 溶液內의 二次的, 三次的 構造가 달라진다고 하였는데, 溫度에 따라 수도 이들의 構造形態가 다소 달라지는 것으로 推察된다.

5. 金屬이온交換能

試料 알긴산나트륨을 各種 鹽酸鹽溶液(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+})에 넣어 室溫(20~22°C)에서 교반하여 金屬이온을 置換시켜 各種 金屬鹽을 沈澱시키고 溶液을 分離하여 pH 4에서 溶液中の 未交換金屬이온을 0.01 M EDTA 溶液으로 電位差測定에 依하여 定量하고, 標準溶液으로 구한 檢量曲線을 利用하여 金屬이

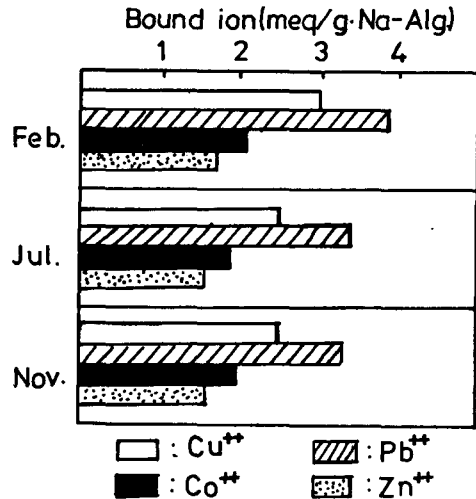


Fig. 5. The content of metal ions bound with sodium alginate from the frond of *Ecklonia cava* in 0.06N nitrate solution at pH 4
G block : 35.3%(Feb.), 30.2%(Jul.), 31.4%(Nov.)

알긴酸的 化學的 組成 및 그 物性에 관한 研究

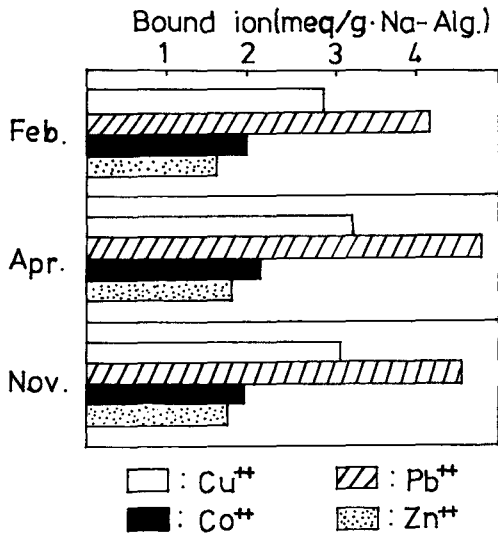


Fig. 6. The content of metal ions bound with sodium alginate from the stipe of *Ecklonia cava* in 0.06 N nitrate solution at pH 4
 G block: 37.3%(Feb.), 40.3%(Apr.), 38.3%(Nov.)

은交換량을 meq/g. Na-Alg.로 나타내었다.

高橋와 江村(1960)을 알긴酸나트륨과 알칼리土金屬과의 이온交換량과 濃度와의 關係를 調査하였는데, 鎳酸鹽濃度의 增加와 함께 金屬이온交換량도 增大하지만 0.06 N 濃度以上에서는 交換량이 거의 最大에 達하고 그 以上の 濃度에서는 큰 增加가 없다고 報告하였다. 또한 高橋 등(1963)은 알긴酸의 Na鹽型, Ca鹽型 이 Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 등의 金屬이온과 이들 水溶液에서 일어나는 이온交換反應에 대하여 比較檢討하고 그 結果, 그들의 鹽類 0.06 N 濃度의 水溶液에서 이온平衡時의 pH 增加에 따라서 ion 交換량은 增加하지만, pH 3 以上에서는 거의 一定한 값을 나타낸다고 報告하였다.

따라서 本 實驗에서는 0.06 N 濃度에서 pH 4 에서의 이온交換량을 알긴酸의 種類에 따라서 調査하였는데, 各 試料 알긴酸의 金屬이온交換량을 Fig. 5, 6 에 나타내었다. 감태 葉狀部에서 抽出한 알긴酸은 2月 試料가 金屬이온交換량이 가장 많았는데 M/G 比가 높은데도 불구하고 이러한 結果가 나타난 것은 L-guluronic acid block 比가 높기 때문이 아닌가 생각된다. 各 金屬에 대한 이온交換能은 Pb²⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Zn²⁺의 順으로 나타났다.

감태의 根莖部에서 抽出한 알긴酸의 金屬이온交換能은 4月 試料가 가장 컸다. 4月 試料는 다른 試料

에 比하여 M/G 比가 가장 낮았고, G block 의 比가 가장 높은 點으로 보아 알긴酸의 金屬이온交換能은 M/G 比 및 分子 block 比가 關聯性이 있는 것으로 생각된다.

高橋 등(1963)은 알긴酸의 金屬이온交換은 -COOH 基에서의 金屬이온置換과 同時에 -OH 基도 密接한 關係를 가지고 있으며, -OH 基가 水中에서의 알긴酸의 膨潤度를 增加시키고 그 結果 -COOH 基의 解離性을 增加시킨다고 주장하였으며, 또한 알긴酸과 金屬이온과의 結合은 -OH 基가 킬레이트 生成에 關여하고 있는데, 즉 -COOH...HO- 와 같은 結合에 依하여 金屬이 COOH 基와 OH 基 사이에서 킬레이트를 生成하는 것으로 報告하였다.

한편, Haug(1961 a, b)는 알긴酸의 分子組成과 解離度와의 關係를 調査하였는데, L-guluronic acid 殘基가 풍부한 알긴酸은 D-mannuronic acid 殘基가 풍부한 알긴酸보다 解離度가 크다고 報告하였는데, 本 實驗의 結果에서도 이러한 事實을 推察할 수 있었다.

全般的으로 보아 감태 알긴酸의 金屬이온交換能은 分子 block 比와 密接한 關聯性이 있는 것 같았으며, 金屬이온과의 親和力은 Pb²⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Zn²⁺의 順이었다. 또 Pb²⁺이온 交換량은 2.5~33.2 meq/g. Na-Alg., Co²⁺ 이온 交換량은 1.8~2.2 meq/g. Na-Alg., Zn²⁺ 이온 交換량은 1.6~1.7 meq/g. Na-Alg.의 범위이었다.

結論 및 要約

本 研究에 있어서는 前報(金과 朴, 1984)에 이어 감태로부터 抽出한 알긴酸의 D-mannuronic acid block, L-guluronic acid block, alternating block 의 配列比를 分析하고, 粘性 및 金屬이온交換能에 대하여 分析 檢討하였다.

알긴酸의 우른酸分子配列比는 M block 과 G block 의 경우 葉狀部가 各各 平均 51.6%, 32.3% 이었고 根莖部가 各各 平均 45.7%, 38.6% 로서 모두 M block 이 G block 보다 높았으며, alternating block 은 葉狀部, 根莖部가 各各 平均 16.1%, 15.6% 이었다. 藻體部位別에 따른 差異를 보면 大體적으로 葉狀部가 根莖部보다 M block 이 높았으며 G block 은 적었다.

알긴酸의 粘度는 M/G 比 및 M block 의 配列比와 大體적으로 逆相關關係를 나타내었다. 알긴酸의 粘度는 夏秋季에 最高值를 나타내고 冬春季에 最低值를 나타내는 傾向이었다. 粘度의 季節的인 變化幅은

葉狀部 알긴酸이 根莖部보다 크게 나타났다. 粘度의 溫度依存性은 M/G 比 및 M block 比가 적은 것이 큰 傾向을 나타내었다.

알긴酸의 金屬이온交換能은 分子 block 의 配列比와 相關關係가 있는 것으로 나타났으며, G block 比率이 클수록 金屬이온交換能이 컸다. 金屬이온과의 親和力은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ 의 順이었으며 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} 및 Zn^{2+} 이온交換量은 各各 約 3.4~4.7 meq/g. Na-Alg., 2.5~3.2 meq/g. Na-Alg., 1.8~2.2 meq/g. Na-Alg., 1.6~1.7 meq/g. Na-Alg.의 범위이었다.

文 獻

- Grasdalen H., B. Larsen and O. Smidsröd. 1977. Uronic acid sequence in alginates by ^{13}C nuclear magnetic resonance. Proceedings of the ninth international seaweed symposium, 309-317.
- Haug, A. 1961a. Dissociation of alginic acid. Acta. Chem. Scand. 15(4), 950-952.
- Haug, A. 1961b. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. Acta. Chem. Scand. 15, 1974-1975.
- Haug, A. and B. Larsen. 1961. Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. Acta. Chem. Scand. 16(8), 1908-1918.
- Haug, A. 1964. Composition and properties of alginates. Rept. 30. Norwegian Institute Seaweed Research, Trondheim, Norway.
- Haug, A., B. Larsen and O. Smidsröd. 1966. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis. Acta. Chem. Scand. 20, 183-190.
- Haug, A., B. Larsen and O. Smidsröd. 1967a. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. Acta. Chem. Scand. 21, 691-704.
- Haug, A., S. Myklestad, B. Larsen and O. Smidsröd. 1967b. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates. Acta. Chem. Scand. 21, 768-778.
- 福井作藏. 1969.還元糖の定量法, 生物化學實驗法, pp. 44-47.
- Penman, A. and G.R. Sanderson. 1972. A method for the determination of uronic acid sequence in alginates. Carbohydrate Res. 25, 273-282.
- Rees, D.A. and E.J. Welsh. 1977. Secondary and tertiary structure of polysaccharides in solutions and gels. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 214-224.
- 金東洙·朴榮浩. 1984. 알긴酸의 化學的 組成 및 物性에 關한 研究. (1) 감태 알긴酸의 우론酸 組成. 韓水誌 17(5), 391-397.
- 高橋武雄·江村悟. 1960. アルギン酸鹽の金屬イオンに對するイオン交換作用における選擇性. 工業化學雜誌 63(6), 1025-1026.
- 高橋武雄·石渡義夫·白井ひで子. 1963. 金屬イオンの混合溶液中のイオン交換反應におけるアルギン酸鹽の選擇的舉動. 工業化學雜誌 66(10), 1458-1461.
- 高橋武雄. 1977. 總合食料工業, 恆星社厚生閣版, 東京, pp. 885-892.