

알긴酸的 化學的 組成 및 그 物性에 관한 研究

(3) 큰잎모자반의 알긴酸

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

(1984년 11월 10일 수리)

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

(3) On Alginic Acid Prepared from *Sargassum ringgoldianum*

Dong-Soo KIM

Department of Food Science and Nutrition, Pusan Sanub University,
Nam-gu, Pusan, 608 Korea

and

Yeung-Ho PARK

Department of Food Science and Technology, National Fisheries University of Pusan,
Nam-gu, Pusan, 608 Korea

(Received November 10, 1984)

In the previous papers (Kim and Park, 1984 a, b), we have reported on alginic acid from *Ecklonia cava*. The seasonal and portional variation in the composition of uronic acids and their block structures of alginic acid from *Sargassum ringgoldianum* (collected from Ichon-ri at the coast of Ilgwang-myon, Yangsan-gun, Kyongnam, Korea, in the period of January to December in 1982) are investigated, and their relationship between the chemical composition and some related properties is discussed in this study. The results are as follows:

1. One year average contents of alginic acid were 21.4% in the stipe and 19.7% in the frond, one-year average values of M/G ratios were 2.28 in the frond and 1.85 in the stipe. The value of frond was largest in the period of January to April and smallest in May and October to December. The value of stipe was largest January to April and smallest in May. In general, the proportions of M block in the both of frond and stipe were higher than those of G block.

2. The viscosity of frond alginic acid showed higher values of 31.1 cP in November, and lower (below 7.0 cP) in the stipe alginic acid. Furthermore, the dependence on temperature of frond alginic acid was also larger in November and others were lower. Ion exchange ability of frond alginic acid was highest in July and the exchange amounts were Pb^{2+} 5.2, Cu^{2+} 3.1, Zn^{2+} 1.7, Co^{2+} 1.5 meq/g, Na-Alg., and the ability of stipe alginic acid was highest in May and the amounts were Pb^{2+} 4.6, Cu^{2+} 3.3, Zn^{2+} 2.5, Co^{2+} 1.4 meq/g. Na-Alg.. The affinity with metallic ions appeared higher in order of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$, and the exchange ability assumed to relate with the block ratio of uronic acid.

緒 論

褐藻類 粘質物質인 알긴산은 1883년 Standförd에 의하여 발견되었고, 그 후 Atsuki와 Tomoda(1926) 등은 우론산이 알긴산의 구성성분임을 밝혔다. Nelson과 Cretcher(1929), Hirst(1939) 등은 알긴산의 구성성분인 우론산은 D-mannuronic acid임을 보고하였다. 그러나 Fischer와 Dörfel(1955)는 D-mannuronic acid 이외에 L-guluronic acid도 존재한다는 사실을 밝혔으며, 그 후 여러 연구자들에 의하여 알긴산의 구조는 D-mannuronic acid와 L-guluronic acid가 β -1,4결합을 하고 있는 直鎖狀 共重合體라고 보고 되었다.

또한 알긴산은 분자량, Ca함량, 입자형태, M/G비에 따라 다양한 物性을 나타내는 것으로 알려져 있는데, Haug(1961 a, b)는 M/G비에 따른 mannuronic acid와 guluronic acid의 解離狀態 및 2가 금속이온과의 친화력을 조사보고 하였고 高橋等(1963)은 알긴산의 Na鹽型, Ca鹽型이 수용액 중에서 일어나는 금속이온교환반응에 대하여 보고하였다.

본 연구에 있어서는 前報 (金과 朴, 1984 a, b)에 이어 우리나라産 褐藻類에 대한 우론산조성 및 그 물성을 조사하고자 월별로 1년간 동일 장소에서 채취한 큰잎모자반을 시료로 하여 채취시기별, 주체부위별에 따른 변화를 분석 검토하였다.

材料 및 方法

1. 試 料

試料 海藻는 慶南 梁山郡 日光面 伊川里 伊洞 안의 일정한 장소에서, 1982년 1월부터 12월까지 12개월간, 매월 7~10일에 채취한 큰잎모자반(*Sargassum ringgoldianum* Harvey)을 사용하였으며, 채취 직후 해수로 세척하여 실험실로 운반하여 다시 수도물로써 모래, 흙 등 협잡물을 제거하면서 잘 세척하여 풍건한 후 藻體를 약 2×2cm 크기로 절단하여 共檢시료병에 보존하였다. 供試時의 수분함량은 17.6~23.5% 이었다.

2. 실험방법

일반성분, 원조중의 알긴산의 정량, 알긴산나트륨의 제조, gas liquid chromatography(GLC)에 의한 알긴산나트륨의 우론산 조성 분석은 前報(金과 朴, 19

84 a)와 같은 방법으로 분석 또는 제조하였고, NMR에 의한 우론산 불력 배열 분석, 점도의 측정, 금속이온 교환능 측정은 前報(金과 朴, 1984 b)와 같은 방법으로 실시하였다.

結果 및 考察

1. 조체성분조성의 계절적 변화

큰잎모자반의 부위별에 따른 각 성분함량의 최고, 최저 및 연평균치를 표시하면 Table 1과 같다. 또한 각 성분 함량의 월별 변화는 Fig.1과 같다.

藻體 부위별에 따른 각 성분 함량의 변화를 보면, 莖部에 있어서는 根莖部가 최고 29.4%, 최소 18.5%이며, 葉狀部가 최고 25.6%, 최소 22.5%로서 변화 양상은 前報(金과 朴, 1984 a)의 감태의 경우와 비슷하였다. 조단백질에 있어서는 根莖部가 최고 9.2%, 최소 7.5%, 葉狀部가 최고 10.5%, 최소 6.8%로서 연평균함량은 감태보다 낮은 값을 나타

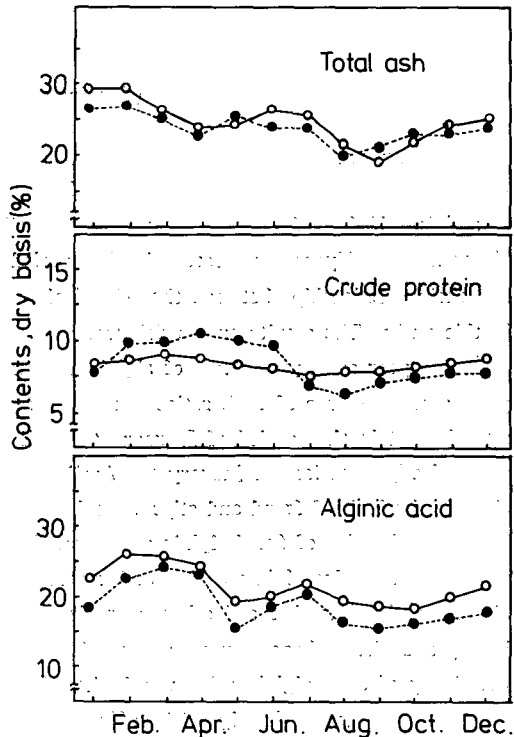


Fig. 1. Seasonal variation of the contents of total ash, crude protein and alginic acid in the frond(●-●) and the stipe(○-○) of *Sargassum ringgoldianum*.

Tabl 1. Proximate composition and contents of alginic acid in seaweed (dry weight)

Species	Part of seaweed	Total ash			Crude protein			Alginic acid		
		Max.	Min.	Average	Max.	Min.	Average	Max.	Min.	Average
<i>Sargassum</i>	Stipe	29.4	18.5	25.0	9.2	7.5	8.3	26.0	18.1	21.4
<i>ringoldianum</i>	Fronde	25.6	22.5	23.6	10.5	6.8	8.6	23.9	15.2	19.7

내었다. 알긴산에 있어서는 根莖部가 최고 26.0%, 최소 18.1% 이었고 葉狀部에 있어서는 최고 23.9%, 최소 15.2% 로서 연평균 함량은 根莖部, 葉狀部가 각각 21.4%, 19.7% 로서 감태보다 낮은 값을 나타내었다. 한편 藻體부위별에 따른 알긴산 함량의 차이를 보면 葉狀部가 根莖部보다 적게 함유되어 있는 경향을 나타내고 있는데 이러한 사실은 Black(1948 a, b, c, d, e; 1949; 1950 a, b)과朴(1969), 金과朴(1984 a)의 연구결과에서도 볼 수 있다. 한편 성분 함량의 계절적 변화에 있어서는 회분의 경우 冬~春季에 최고치를 나타내고 夏季에는 감소하는 경향이 있으며 조단백질의 경우도 이와 비슷한 양상이었다. 알긴산의 연중변화는 冬~春季에 높고 夏季에는 그 함량이 낮았다.

2. 알긴산의 우론산 조성

큰잎모자반으로부터 추출한 알긴산의 우론산 조성, 즉 D-mannuronic acid (M), L-guluronic acid (G)의 비(M/G比)를 GLC에 의하여 분석하였다.

Table 2는 M/G比를 gas chromatogram 상의 peak 면적으로부터 구한 결과를 나타낸 것이다. 단, M/G比의 계산에 있어서 M/G*比는 Haug와 Larsen(1962)이 제안한 보정치인 0.6을 곱한 값인데 이것은 두 우론산의 가수분해시 수반되는 상이한 파괴율을 감안한 값이다.

대체적으로 M/G比는 葉狀部에서 추출한 알긴산이 根莖部의 것에 비하여 높은 값을 나타내었는데 연평균 M/G*比는 각각 2.28, 1.85이었다. M/G比의 연중변화를 보면 葉狀部 알긴산의 경우 최대치를 나타내는 시기는 1~4월이었으며 최소치를 나타내는 시기는 5월과 10~12월이었다.

한편 根莖部 알긴산에 있어서는 1~4월에 최대치를 나타내고 5월에 최소치를 나타내어 감태의 경우와는 다소 차이가 있었다. 이러한 M/G比의 계절적 변화는, 알긴산 함량의 계절적 변화와 관련성이 있는 듯 보이며 알긴산 함량이 높은 시기에는 M/G比가 높고, 알긴산 함량이 감소하는 시기에는 M/G比도 낮은 경향을 나타내었다.

佐藤과 丹原(1980)은 다시마 藻體에 대하여 분석한 결과, 藻體 외층부에는 세포막 성분으로서 cellulose와 함께 L-guluronic acid 함량이 풍부하고 내층부에는 세포간물질로서 D-mannuronic acid가 풍부하였다고 보고하였다. 이러한 점으로 미루어 볼 때 冬節은 광합성작용으로 생성된 D-mannuronic acid가 내층부에 많이 축적되어 있어 M/G比가 높고 급속한 성장기 및 포자 방출기가 되면 원형질 형성을 위하여 D-mannuronic acid가 藻體内の 효소작용으로 L-guluronic acid로 전환되어 M/G比가 감소할 것으로 생각된다.

Haug와 Larsen(1962)이 노르웨이산 褐藻類 알긴

Table 2. Seasonal variation in the M/G ratios alginic from *Sargassum ringoldianum*

Part of seaweed	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Average	
Fronde	M(%)	76.91	82.46	83.79	81.10	75.12	80.00	78.50	79.25	75.90	67.95	65.03	69.42	76.20
	G(%)	23.09	17.54	16.21	18.90	24.88	20.00	21.50	20.75	24.10	32.05	34.97	30.58	23.71
	M/G	3.33	4.70	5.17	4.29	3.02	4.00	3.65	3.82	3.15	2.12	1.86	2.27	3.45
	M/G*	2.20	3.10	3.41	2.83	1.99	2.64	2.41	2.52	2.08	1.40	1.23	1.50	2.28
Stipe	M(%)	83.14	78.72	76.74	75.37	53.05	67.85	74.49	74.63	70.24	68.05	68.94	74.16	72.12
	G(%)	16.86	21.28	23.26	24.63	46.95	32.15	25.51	25.32	29.76	31.95	31.16	25.84	27.89
	M/G	4.93	3.70	3.30	3.05	1.13	2.11	2.92	2.95	2.36	2.13	2.22	2.87	2.81
	M/G*	3.25	2.44	2.18	2.02	0.75	1.39	1.92	1.95	1.56	1.41	1.47	1.89	1.85

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

산의 M/G比를 조사 보고한 것을 보면 *Laminaria hyperborea*의 根莖部 알긴산은 0.37, 葉狀部 알긴산은 1.28을 나타내어 葉狀部가 根莖部보다 M/G比가 높다는 사실은 본 실험의 결과치와도 일치하는 경향을 나타내었다. 또 *Laminaria digitata*의 경우 1월과 6월에 채취한 경우 M/G比는 각각 1.68, 1.58로서 채취시기에 따른 변화 폭은 본 실험의 경우보다 적었다. 前報(金과 朴, 1984 a)의 감태 알긴산의 연평균 M/G* 比는 根莖部와 葉狀部가 각각 2.18 및 3.22로서 根莖部가 葉狀部보다 낮게 나타났는데 큰잎모자반의 경우도 根莖部와 葉狀部の 연평균 M/G* 比가 1.85 및 2.28로서 비슷한 경향을 나타내었다.

3. 우론산 블럭 배열비

큰잎모자반에서 추출한 알긴산을 Penman과 Sanderson(1972)의 방법에 준하여 부분 산가수분해시켜 alternating block으로 된 heteropolymer획분인 가용부와 D-mannuronic acid block(M block)과 L-guluronic acid block (G block)으로 구성된 homopolymer획분인 불용부로 분리하고 가용부 및 불용부를 phenol-

sulfuric acid法으로 정량하고, 또 NMR에 의하여 분석한 불용부의 M/G block 比로 부터 알긴산의 alternating, M, G block의 배열비를 구하여 Table 3, 4에 나타내었다.

전반적으로 보아 큰잎모자반의 알긴산은 M block이 G block에 비하여 많은 경향을 나타내었다. 葉狀部에서 추출한 알긴산에 있어서는 M block과 G block 比가 크게 변화하여 월별에 따라 그 비가 서로 逆轉되는 것을 볼 수 있었으며, 根莖部에서 추출한 알긴산은 block比가 높게 나타났다. 또한 평균적으로 볼 때 葉狀部와 根莖部 모두 M block比가 G block比보다 높게 나타났다.

alternating block比는 감태의 경우보다 약간 높게 나타났으며 葉狀部の 경우가 根莖部보다 다소 높았다. 이상과 같은 현상은 Grasdaln 등(1977)의 연구 결과에서도 찾아볼 수 있다. 또한 M/G 比와 M block 比는 상관성이 있는 것으로 나타났다. 즉, 2, 7, 11월에 채취한 葉狀部알긴산의 M/G 比는 3.10, 2.41, 1.23인데 비하여 M block은 64.4%, 40.9%, 33.6%로 나타났고, 2, 5, 11월에 채취한 근경부 알긴산의 M/G 比는 2.44, 0.75, 1.47인데 비하여 M block

Table 3. M/G block ratio of alginic acid

Source	M/G* ratio	M/G block ratio				
		B/A ¹⁾	B/C ¹⁾	Average		
<i>Sargassum ringgoldianum</i>	Feb.	3.10	3.24	4.35	3.80	
	Frond	Jul.	2.41	0.88	1.00	0.94
		Nov.	1.23	0.87	0.93	0.90
		Feb.	2.44	3.38	3.38	3.38
	Stipe	May.	0.75	2.76	2.26	2.26
		Nov.	1.47	1.71	1.92	1.82

1) 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.

Table 4. Proportions of M, G and alternating block in alginic acid

Source		Block type (%)			
		Alternating	M	G	
<i>Sargassum ringgoldianum</i>	Frond	Feb.	18.7	64.4	16.9
		Jul.	15.6	40.9	43.5
		Nov.	29.1	33.6	37.3
		Average	21.1	46.3	32.6
	Stipe	Feb.	14.7	65.8	19.5
		May.	15.9	58.3	25.8
		Nov.	20.4	60.7	18.9
		Average	17.0	61.6	21.4

比는 65.8%, 58.3%, 60.7% 로 나타났다.

4. 점도와 온도의 존성

큰잎모자반에서 추출한 알긴산의 1%수용액의 25°C에 있어서의 점도를 측정된 결과는 Table 5와 같다.

葉狀部의 경우 연중 대부분이 10 cP 이하의 점도를 나타내었으며, 9월에 최고치(31.1 cP)를 보인 후 다시 감소하는 양상을 나타내었다. 根莖部에서 추출한 알긴산의 점도 변화는 연중 큰 변화없이 극히 낮은 값을 나타내어 7.0 cP 이하이었다. 이러한 현상은 큰잎모자반의 根莖部에서 추출한 알긴산은 M block 比가 葉狀部보다 높고, 알긴산 추출시 根莖部의 경우는 추출시간이 많이 소요되어(약 10시간) 부분적인 가수분해가 일어나 중합도가 떨어진데 원인이 있지 않나 생각되며, 큰잎모자반의 알긴산은 흑갈색 색소로 착색되어 추출 및 정제과정에서도 제대로 제거되지 않는 점등 여러 요인에서 오는 것으로 생각되어 추후 더 점도가 있어야 되리라 생각된다.

알긴산나트륨 1%수용액의 점도에 미치는 온도의 영향에 대하여 조사한 결과는 Fig. 2, 3과 같다.

Fig. 2는 2, 7, 11월에 채취한 큰잎모자반 葉狀部 알긴산에 대하여 15~45°C 범위에서 점도변화를 조

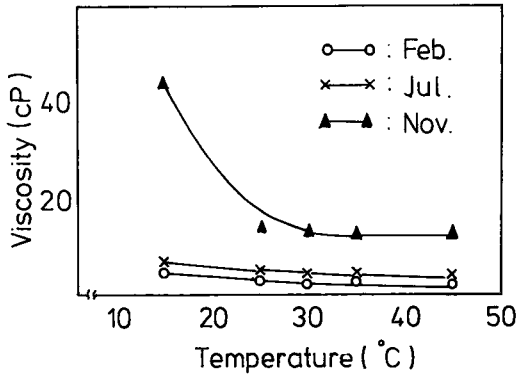


Fig. 2. Effect of temperature on the viscosity of alginate solutions from the frond of *Sargassum ringgoldianum*.

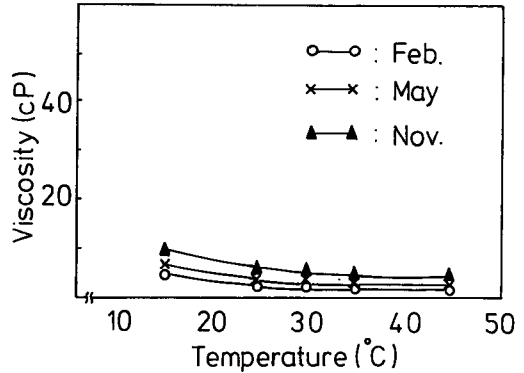


Fig. 3. Effect of temperature on the viscosity of alginate solutions from the stipe of *Sargassum ringgoldianum*.

사한 것인데 온도의존성이 가장 큰 것은 11월에 채취한 시료이었고 다른 경우는 온도의존성이 적었다. M/G 比 및 M block 比를 보면 11월 시료가 다른 시료에 비하여 가장 낮았다. 그리고 根莖部에서 추출한 알긴산의 경우는 각 시료 모두 온도의존성이 거의 없는데 이것은 根莖部에서 추출한 알긴산은 M block 比가 G block 比보다 평균적으로 월등히 크고, 점도가 거의 7.0 cP 이하로 낮기 때문에 이러한 현상이 나타나는 것으로 보인다.

Ree와 Welsh(1977)은 알긴산 분자내의 M block은 ribbon 狀으로 펼쳐져 있으며 여러 겹 포개져 있지만, G block은 굴곡이 있는 이중의 egg-box 형태를 취하고 있기 때문에 이들의 block 比에 따라 용액내의 2차적, 3차적 구조가 달라지는 것으로 인하여 점도에 영향을 미치게 되는 것으로 보고하고 있고, 高橋(1977)는 수용액중의 알긴산 분자의 형태는 鎖狀분자가 糸毬狀의 덩어리로 존재하며 이들의 구성단위 분자에 1개씩의 -COO⁻의 전리기가 존재하고 있어 온도가 상승하면 수용액 중의 알긴산 분자의 해리도가 증가하여 -COO⁻기 상호간의 정전척력이 증가하여 굴곡상태가 늘어져 퍼지게 됨으로 용액의 점도가 감소한다고 하였다. 따라서 M/G 比 및 이들의 block 比는 알긴산 분자 형태의 대략적인 지표가 될 수 있

Table 5. Seasonal variation in the viscosity of 1% sodium alginate solutions from the frond and the stipe of *Sargassum ringgoldianum* at 25°C (cP)

Month	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.
Frond	9.4	3.0	3.2	2.5	2.9	5.6	6.8	10.1	31.1	28.3	14.3	11.0
Stipe	7.0	2.6	2.8	3.0	2.5	3.3	3.3	2.8	3.2	4.0	5.8	6.7

어 점도와 관련성이 있다고 생각되나, 점도가 낮은 영역에서는 뚜렷한 상관성을 찾아 보기가 힘들다고 생각된다.

5. 금속이온교환능

큰잎모자반에서 추출한 알긴산을 0.06 N 농도의 각종 질산염용액(Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Zn²⁺)에 넣어 실온(20~22°C)에서 교반하여 금속이온을 치환시켜 각종 금속염을 침전시키고 용액을 분리하여 pH 4에서 용액 중의 미교환금속이온을 0.01 M EDTA 용액으로 전위차적정에 의하여 정량하고 표준용액으로 구한 검량곡선을 이용하여 금속이온교환량을 meq/g. Na-Alginate로 나타내었다. 그 결과는 Fig. 4, 5 와 같다.

葉狀部에서 추출한 알긴산의 금속이온교환량은 G block比가 가장 큰 7월의 시료가 Pb²⁺, 5.2 meq/g. Na-Alg.; Cu²⁺, 3.1 meq/g. Na-Alg.; Zn²⁺, 1.7 meq/g. Na-Alg.; Co²⁺, 1.5 meq/g. Na-Alg. 로써 가장 컸으며 2월 시료가 가장 낮았다. 금속이온과의 친화력은 Pb²⁺>Cu²⁺>Zn²⁺>Co²⁺의 순이었다. 根莖部에서 추출한 알긴산의 금속이온교환량은 G block比가 큰 5월 시료가 Pb²⁺, 4.6 meq/g. Na-Alg.; Cu²⁺, 3.3 meq/g. Na-Alg.; Zn²⁺, 2.5 meq/g. Na-Alg.; Co²⁺ 1.4 meq/g. Na-Alg. 로써 가장 크고 11월

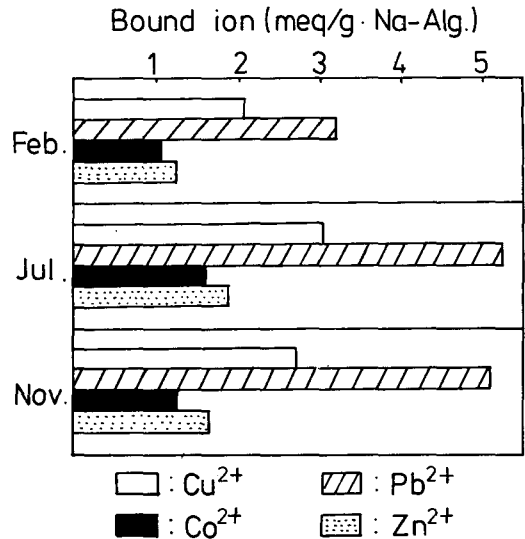


Fig. 5. The content of metal ions bound with sodium alginate from the stipe of *Sargassum ringgoldianum* in 0.06 N nitrate solution at pH 4.

G block : 19.5%(Feb.), 25.8%(May), 18.9%(Nov.)

시료가 가장 작았으며, 금속이온과의 친화력은 葉狀部の 경우와 같은 순이었다. 대체적으로 보아 알긴산의 금속이온 교환량은 분자 block比와 관련성이 있는 것 같았다.

要 約

前報(金과 朴, 1984)에 이어 우리나라産 褐藻類에 대한 우론산 조성 및 그 물성을 조사하고자 월별로 1년간 동일 장소에서 채취한 큰잎모자반을 시료로 하여 채취 시기별, 조체 부위별에 따른 변화를 분석 검토하였다.

1. 알긴산의 연평균 함량은 根莖部和 葉狀部가 각각 21.4%, 19.7% 이었으며, 연평균 M/G比는 葉狀部가 2.28, 根莖部가 1.85 이었다. 또한 M/G比의 연중 변화를 보면 葉狀部の 경우 최대치는 1~4월, 최소치는 5월과 10~12월에 나타났다. 根莖部の 경우는 1~4월에 최대치, 5월에 최소치를 나타내었다. 우론산 불력 배열비에 있어서는 대체적으로 보아 葉狀部和 根莖部 모두 M block이 G block 보다 그 비율이 높았다.
2. 葉狀部 알긴산의 점도는 11월 시료가 31.1 cP

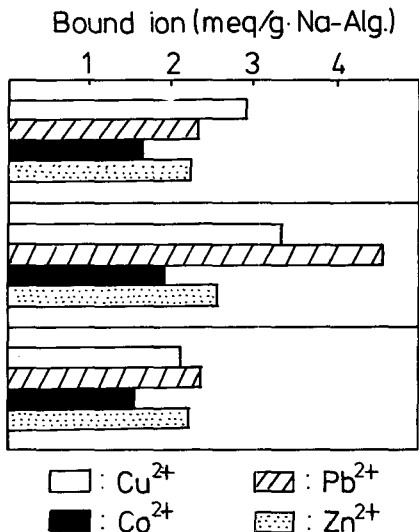


Fig. 4. The content of metal ions bound with sodium alginate from the frond of *Sargassum ringgoldianum* in 0.06 N nitrate solution at pH 4.
G block : 16.9%(Feb.), 43.5%(Jul.), 37.3%(Nov.)

로써 가장 높았으며, 根莖部 알긴산의 경우 대체적으로 7.0 cP 이하의 낮은 점도를 나타내었다. 또한 점도의 온도의존성은 葉狀部 11월 시료가 가장 컸으며, 그 이외의 葉狀部 및 根莖部 알긴산은 상당히 낮은 경향을 나타내었다. 금속이온교환량은 葉狀部의 경우 7월의 시료가 가장 많았으며, 그 교환량은 Pb^{2+} 5.2, Cu^{2+} 3.1, Zn^{2+} 1.7, Co^{2+} 1.5 meq/g. Na-Alg. 이었고, 根莖部の 경우는 금속이온교환량은 5월에 가장 많고 그 교환량은 Pb^{2+} 4.6, Cu^{2+} 3.3, Zn^{2+} 2.5, Co^{2+} 2.4 meq/g. Na-Alg. 이었다. 금속이온과의 친화력은 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$ 의 순이었으며, 금속이온교환능은 우론산의 불력비와 관련이 있는 것으로 보인다.

文 獻

- Atsuki, K. and Y. Tomoda. 1926. Studies on seaweeds of Japan. I. On the chemical constituents of *Laminaria*. J. Soc. Chem. Ind. Japan 29, 509—517.
- Black, W. A. P. 1948 a. Seasonal variation in the chemical constitution of some British *Laminariales*. Nature 161—174.
- Black, W. A. P. 1948 b. Seasonal variation in chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. I. *Laminaria cloustoni*. J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 165—168.
- Black, W. A. P. 1948 c. Seasonal variation in chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. II. *Laminaria digitata*, J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 169—172.
- Black, W. A. P. 1948 d. Seasonal variation in chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. III. *Laminaria saccharina* and *Saccorhiza buibosa*. J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 172—176.
- Black, W. A. P. 1948 e. Seasonal variation in chemical composition of some of the littoral seaweeds common to Scotland. I. *Ascophyllum nodosum*. J. Soc. Chem. Ind. (London) 67, 355—357.
- Black, W. A. P. 1949. Seasonal variation in chemical composition of some of the littoral seaweeds common to Scotland. II. *Fucus serratus*, *Fucus vesiculata*, *Fucus spiralis* and *Pelvetia canaliculata*. J. Soc. Chem. Ind. (London) 68, 183—189.
- Black, W. A. P. 1950 a. The seasonal variation in weight and chemical composition of the common British *Laminariaceae*. J. Mar. Bid. Assoc., 29, 45—72.
- Black, W. A. P. 1950 b. Effect of the depth of immersion on the chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. J. Soc. Chem. Ind. (London), 69, 161—156.
- Fischer, F. G. and H. Dörfel. 1955. The polyuronic acids of brown algae. Part I. Z. Physiol. Chem., 302, 186—203.
- 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. 1961 a. Dissociation of alginic acid. Acta. Chem. Scand. 15(4), 950—952.
- Haug, A. 1961 b. The affinity of some divalent metals to different types of alginates. Acta. Chem. Scand. 15, 1974—1975.
- Haug, A. and B. Larsen. 1962. Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. Acta. Chem. Scand. 16(8), 1908—1918.
- Hirst, E. L., J. K. N. Jones and W. O. Jones. 1939. Structure of alginic acid. Part I. J. Chem. Soc. 1880—1885.
- 金東洙·朴榮浩. 1984 a. 알긴산의 化學的 組成 및 그 物性에 關한 研究. (1) 감태 알긴산의 우론산 組成. 韓水誌 17(5), 391—397.
- 金東洙·朴榮浩. 1984 b. 알긴산의 化學的 組成 및 그 物性에 關한 研究. (2) 감태 알긴산의 우론산 불력비 및 그 物性. 韓水誌 17(6), 492—498.
- 金章亮·朴榮浩. 1975. 褐藻類의 알긴산含量에 關한 研究. 釜山水產大研報, 15(1, 2), 27—35.
- Nelson, W. L. and L. H. Cretcher. 1929. The alginic acid from *Macrocystis pyrifera*. J. Am.

- Chem. Soc. 51, 1914—1922.
- 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 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.
- 佐藤孜郎・丹原敬子. 1980. 昆布藻體の内・外層組織の金屬組成および多糖類組成. Bull. Japan. Soc. Sci. Fish. 46(6), 749—756.
- 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. 恒星社厚生閣版. 東京. pp. 885—892.