

Carboxylated Alginic Acid 및 이를 함유한 세정용 화장품의 납 흡착 효과

박희연·장미순*·카드니코바 이리나¹·김연계·임치원·윤호동
국립수산과학원 식품안전과, ¹태평양수산연구소 톨로센터

Lead Adsorption by Carboxylated Alginic Acid and Its Application in Cleansing Cosmetics

Hee-Yeon Park, Mi-Soon Jang*, Irina Kadnikova¹, Yeon-Kye Kim,
Chi-Won Lim and Ho-Dong Yoon

*Biotechnology Research Center, National Fisheries Research &
Development Institute, Busan 619-705, Korea*

¹*TINRO centre, Pacific Research Fisheries Centre, Vladivostok, 690950, Russia*

This study investigated lead adsorption by carboxylated alginic acid and its application in cleansing cosmetics. Carboxylated alginic acid showed the highest lead adsorptivity after oxidation in a 4-6 mM hydrogen peroxide solution at 20-30°C for 30-40 min. Carboxylated alginic acid adsorbed 648.1±2.8-653.0±2.9 mg/g of lead dry mass at pH 4-6. Carboxylated alginic acid modified by hydrogen peroxide and potassium permanganate adsorbed 651.3±3.8 and 639.9±4.0 mg/g of lead dry mass, respectively. Carboxylated alginic acid showed higher lead adsorptivity after modification by hydrogen peroxide than by potassium permanganate, with an increase of ~30% compared with raw alginic acid. To access the potential application of carboxylated alginic acid in cleansing cosmetics, we investigated the lead adsorptivity, conditions of the cosmetics procedure, and cytotoxicity of various concentrations of cleansing cosmetics added to 5% carboxylated alginic acid. The ideal cosmetic concentrations combined with 5% carboxylated alginic acid were 70% for peeling gel, 20% for massage cream, 20% for foam cleansing and 40% for cleansing cream. There was no cytotoxicity in cleansing cosmetics combined with 5% carboxylated alginic acid.

Key words: Lead adsorptivity, Carboxylated alginic acid, Alginic acid, Cleansing cosmetics

서 론

바다에 서식하는 해조류는 식량자원으로 뿐만 아니라 의약품 (Kim et al., 2007; Kim et al., 2005), 환경정화 (Choi et al., 2005a), 바이오에너지 (Svein et al., 2000)의 원료 등 그 용도가 다양화되어가고 있다. 그 중 갈조류에 속하는 미역, 다시마, 모자반, 톳 등에는 건조 무게 당 15-40%의 알긴산이 함유되어 있다 (Park, 1969). 알긴산은 만누론산 (D-mannuronic acid)과 글루론산 (L-guluronic acid)이 일정 비율로 1,4-글리코사이드 결합을 하고 있으며 각각 1개의 카르복실기를 보유하고 있어 알칼리 금속인 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 칼슘 (Ca²⁺), 마그네슘 (Mg²⁺) 등과 염의 상태로 자연계에 존재한다 (Schweiger, 1962). 이와 같이 알긴산은 2가의 금속이온과 결합하는 성질을 갖고 있어 환경정화를 위한 중금속 흡착제로써의 활용방안이 활발하게 연구되고 있다 (Jung et al., 2009; Suh et al., 2000; Choi et al., 2005b; Suh et al., 2001; Cho et al., 2004; Park et al., 2001; Koo, 2001). 한편, 산업의 발달과 더불어 우리의 일상생활과 밀접한 관계를 갖게 된 각종 중금속은 직접적으로 직업병을 유발함은 물론 간접적으로는 식품, 수질, 대기 및 토양 등을 오염시켜 급·만성적으로 인체에 피해를

입히고 있다. 특히, 대기 중에 존재하는 공장 및 자동차 배출가스, 황사 등에 함유되어 있는 중금속은 도심지역과 산업단지에 거주하는 사람들의 피부에 오염을 일으키고 있으며 중금속 허용기준을 초과한 화장품이나 귀금속, 손목시계, 안경테, 클립, 지퍼 등 금속용품에 의해서도 중금속이 피부에 오염될 수 있다. 이러한 중금속의 피부오염은 피부염과 알레르기를 유발하는 등 피부의 안전에 심각한 위협요인으로 등장하고 있다 (Kim et al., 2002; Kim et al., 2004). 이상과 같은 문제점을 해결하기 위한 방안의 하나로 피부에 존재하는 중금속을 흡착 제거할 수 있는 피부 세정용 화장품의 사용이 요청되고 있다. 일반적인 산업현장에서의 중금속 제거기술은 침전, 응집, 부상, 이온교환, 용매추출, 착염화, 여과, 증발, 막분리 방법 등이 이용되고 있으나 인체를 대상으로 한 중금속 제거에는 사용이 불가능하다 (Joen et al., 2002; Joen, 2005; Becker, 1983; Butter et al., 1988; Eouboulis et al., 1997). 생체를 대상으로 한 중금속 제거 시험으로는 체내의 중금속을 제거하기 위하여 알긴산, 키토산, 식이섬유 등을 이용한 사례 (Park et al., 1986; Kim et al., 1995)가 있으나 인체피부를 대상으로 한 연구는 찾아볼 수 없다.

본 연구는 과산화수소의 처리농도, 반응시간, 반응온도를 달리하여 carboxylated alginic acid를 제조한 다음 대표적인

*Corresponding author: suni@nfrdi.go.kr

중금속인 납의 흡착력을 측정하여 최적조건을 규명하였으며, carboxylated alginic acid를 함유한 피부세정용 화장품을 제조하여 납에 대한 세정력 및 화장품의 품질특성에 대하여 조사하였다.

재료 및 방법

재료

Carboxylated alginic acid의 제조 및 납 흡착력 비교시험에 사용한 알긴산은 Sigma사 제품 (A7003)을 구입하였고 화장품 제조에 사용한 각종 재료는 국내 화장품 재료상사로부터 구입하였다.

Carboxylated alginic acid의 제조

과산화수소용액 (1~9 mM)에 알긴산을 첨가하고 온도 10~60°C, 반응시간 10~60분의 범위에서 알긴산의 적정 카르복실화 조건을 검토하였으며 carboxylated alginic acid은 과산화수소가 완전히 제거될 때까지 탈이온수로 수회 세척한 후 열풍건조 (80°C)한 다음 고체분쇄기 (HMF-3100S, 한일전기, 한국)로 시료를 분쇄 (100 mesh)하여 시험에 사용하였다.

화장품의 제조

화장품은 재료의 배합, 가열, 유화, 냉각 등의 공정을 거쳐 통상적인 방법으로 제조하였으며 Table 1과 같은 화장품 배합 사양에 5% carboxylated alginic acid 용액 일정량을 추가로 첨가하였다.

Carboxylated alginic acid의 납 흡착량 측정

납의 농도가 100 ppm인 질산납용액 100 mL에 carboxylated alginic acid 1 g을 넣고 1 N NH₄OH용액과 HNO₃용액을 이용하여 pH를 조정하여 다음 30°C의 항온진탕수조에서 24시간동안

반응시킨 후 원심분리 (10,000 rpm, 20 min)하여 용액의 납 농도를 AA (Atomic Absorption spectroscopy: Perkin Elmer, UK)로 측정하여 다음 계산식에 따라 납의 흡착정도를 평가하였다.

$$\text{납 흡착량 (mg lead/g dry mass)} = \frac{\text{용액부피 (반응 전 용액의 중금속 - 반응 후 용액의 중금속)}}{1000 \times \text{알긴산량}}$$

화장품의 납 세정효과

화장품의 납 세정효과의 평가는 즉살하여 털을 제거한 돼지의 피부에 100 ppm의 납 용액을 도포하고 5°C에서 24시간동안 방치하여 납을 오염시킨 다음 화장품으로 세척하기 전후에 피부에 잔존하는 납을 각각 정량하여 다음 계산식에 따라 계산한 후 실시하였다.

$$\text{납 세정율(\%)} = \frac{\text{세정 전 피부의 납 함량} - \text{세정 후 피부의 납 함량}}{\text{세정 전 피부의 납 함량}} \times 100$$

화장품의 품질평가

Carboxylated alginic acid를 포함하는 화장품조성물의 제조 조건을 알아보기 위하여 5% carboxylated alginic acid 용액을 농도별로 첨가한 4종의 화장품을 제조하고 화장품의 제형성, 피부독성 및 납 제거율을 측정하였다. 즉, 화장품의 제형성 평가는 8인의 평가자가 사용감, 수분의 분리유무에 따른 색상, 화장료 성분간의 균일한 배합성을 5단계평점법으로 평가하여 평균치와 표준편차로 나타내었으며, 통계적 유의성은 SAS program (version 6.12)을 이용하여 P<0.05 수준에서 Duncan's

Table 1. Material mixing ratio of cleansing cosmetics

Cleansing cosmetics	Material mixing ratio (%)
Feeling gel	Distilled water 35.131, PEG-400 13.332, betaine 9.999, Gardenia florida extract 0.013, cellulose 26.664, carbopol 0.825, PEG-60 0.666, astaxanthin 0.666, ethanol 9.999, compound flavoring 0.198, Germall-115 0.666, coenzyme Q-10 0.017, hyaluronic acid 0.333, Kerasgen 0.333, rose extract 0.333, TEA 0.825, total 100.000
Massage cream	Distilled water 18.825, Allantoin 0.125, methylparaben 0.250, betaine 6.250, butylene glycol 3.750, propylene glycol 2.500, Keltrol F 0.125, carbopol 0.050, stearic acid 0.875, glycol stearate 2.250, stearyl alcohol 1.000, PEG-40 stearate 3.125, sorbitan sesquioleate 0.375, Arlacell-6 1.125, cetyl esters 0.375, wax 1.375, mineral oil 51.250, TEA 1.875, dimethicone 0.375, tocopheryl acetate 0.125, propylparaben 0.125, cyclomethicone 2.500, phenoxyethanol 0.250, compound flavoring 0.100, coenzyme Q-10 0.125, hyaluronic acid 0.125, astaxanthin 0.125, Kerasgen 0.013, Gardenia florida extract 0.500, rose extract 0.012, microcrystalline wax 0.125, total 100.000
Foam cleansing	Distilled water 3.707, sodium laureth sulfate 61.742, sodium lauryl sulfate 19.992, betaine 0.833, citric acid 0.283, glycerin 3.332, compound flavoring 0.167, methyichloroisothiazolinone 0.083, coenzyme Q-10 0.166, hyaluronic acid 0.166, astaxanthin 0.166, Kerasgen 0.017, Gardenia florida extract 0.666, rose extract 0.017, cocaminopropyl betaine 8.330, disodium cocoamphodiacetate 0.166, acrylamide copolymer 0.167, total 100.000
Cleansing cream	Distilled water 13.024, allantoin 0.063, methylparaben 0.250, betaine 1.250, propylene glycol 6.250, carbopol 0.623, stearic acid 1.813, glyceryl stearate 0.563, stearyl alcohol 1.250, PEG-100 0.750, sorbitan sesquioleate 0.500, PEG-40 2.625, mineral oil 66.663, dimethicone 0.375, propylparaben 0.125, TEA 2.500, phenoxyethanol 0.250, compound flavoring 0.100, coenzyme Q-10 0.250, astaxanthin 0.125, Kerasgen 0.013, Gardenia florida extract 0.500, rose extract 0.013, microcrystalline wax 0.125, total 100.000

multiple range test (SAS, 1987)에 의해 검정하였다. 피부독성은 10인의 지원자를 대상으로 전완부에 폐쇄접포 (Finn Chamber, Ø 2 mm, Epitest Ltd Oy, Finland)한 다음 24시간이 경과한 후에 패치를 제거하고 일과성 홍반의 소실을 기다려 홍반 발생 여부를 관찰하였다.

결과 및 고찰

Carboxylated alginic acid의 제조 조건

알긴산의 납 흡착력을 높이기 위해 산화반응을 이용하여 카르복실기를 증가시키고자 하였다. 사용한 산화제는 사용 후 제거가 용이하고 인체에도 비교적 안전한 과산화수소를 선정하였다. 알긴산의 카르복실화 조건을 알아보기 위하여 과산화수소의 사용량에 따른 carboxylated alginic acid의 납 흡착력을 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 납 흡착력은 과산화수

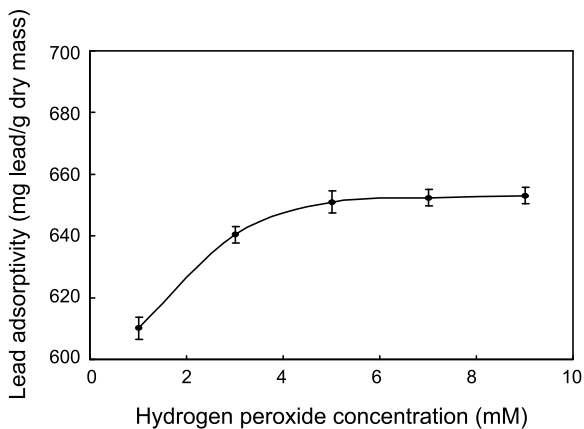


Fig. 1. Lead adsorptivity carboxylated alginic acid as affected by hydrogen peroxide concentration used for modification of alginic acid. Values are the means±standard deviation of three determinations.

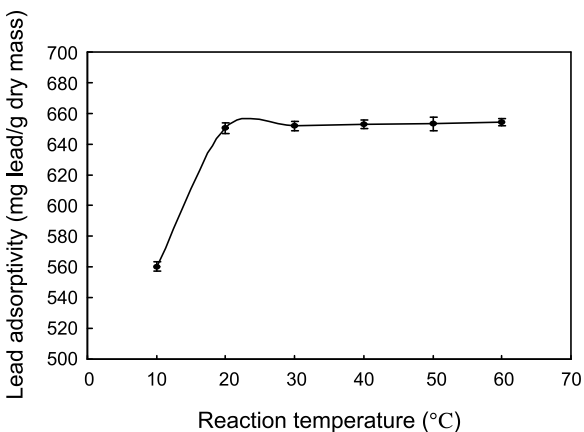


Fig. 2. Lead adsorptivity of carboxylated alginic acid as affected by temperature for modification of alginic acid. Values are the means±standard deviation of three determinations.

소의 농도가 1 mM부터 5 mM까지는 농도에 비례하여 증가하였으나 5 mM이상에서는 크게 변화하지 않아 알긴산의 카르복실화 반응을 위한 과산화수소의 농도는 4 mM이 최적 조건인 것으로 판단되었다. 카르복실화 반응온도에 따른 carboxylated alginic acid의 납 흡착력을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 알긴산의 카르복실화 반응온도는 10°C에서 560.3±3.1 mg lead/g dry mass로 비교적 낮았으나 20°C에서 650.4±3.6 mg lead/g dry mass로 높게 나타났으며 그 이상의 온도에서는 증가폭이 낮았다. 따라서 알긴산의 적정 카르복실화 반응온도는 20°C인 것으로 판단된다. 카르복실화 반응 시간에 따른 carboxylated alginic acid의 납 흡착력을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 알긴산의 카르복실화 반응시간은 10분에서 520.3±2.8 mg lead/g dry mass로 비교적 낮았으나 30분에서 651.0±3.3 mg lead/g dry mass로 높게 나타났으며 그 이상의 시간에서는 증가폭이 낮았다. 따라서 알긴산의 적정 카르복실화 반응시간은 30분인 것으로 판단된다.

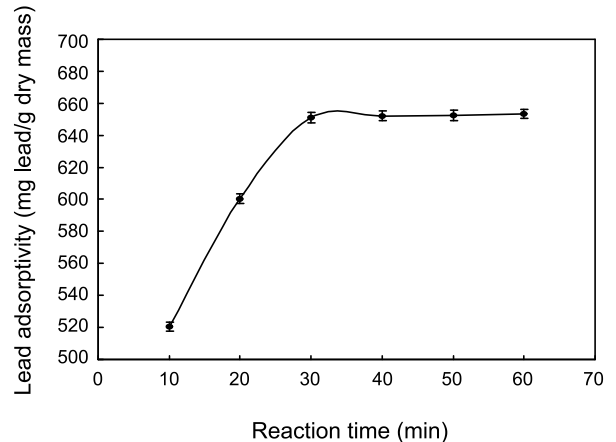


Fig. 3. Lead adsorptivity of carboxylated alginic acid as affected by time for modification of alginic acid. Values are the means±standard deviation of three determinations.

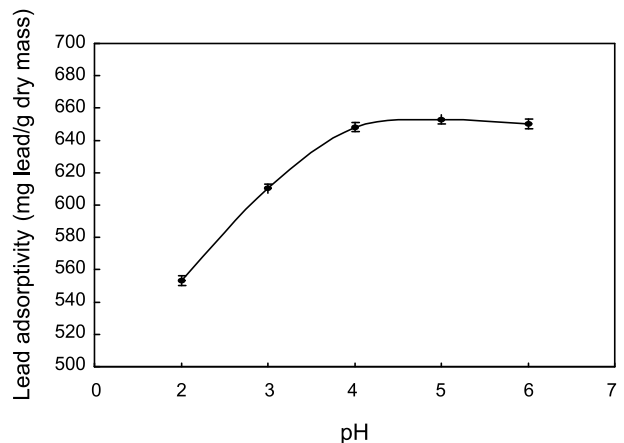


Fig. 4. Lead adsorptivity of carboxylated alginic acid as affected by pH for modification of alginic acid. Values are the means±standard deviation of three determinations.

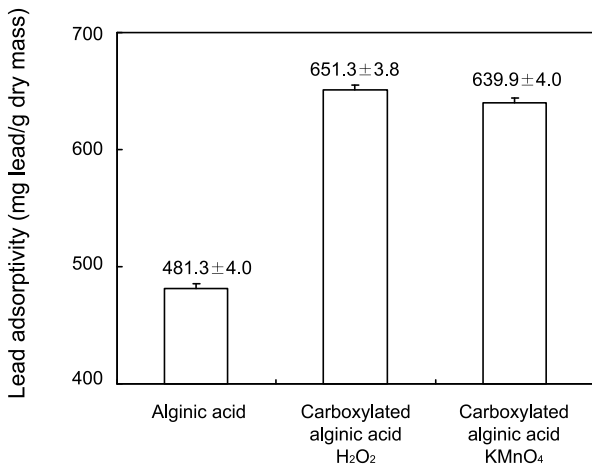


Fig. 5. Lead adsorptivity of alginic acid and carboxylated alginic acid as affected by chemical used for modification of alginic acid. Values are the means±standard deviation of three determinations.

pH의 변화에 따른 carboxylated alginic acid의 납 흡착력
 알긴산의 중금속 흡착력은 pH에 따라 차이가 있는 것으로 알려져 있다 (Yasuhiro et al., 1993). pH의 변화에 따른 carboxylated alginic acid의 납 흡착력을 Fig 4에 나타내었다. Carboxylated alginic acid의 납 흡착력은 pH 2에서 553.3±3.0 mg lead/g dry mass, pH 3에서 610.2±2.8 mg lead/g dry mass이었

으며 pH 4~6사이에서는 648.1±2.8~653.0±2.9 mg lead/g dry mass로 큰 차이를 보이지 않았다. Jeon and Choi (2007)는 알긴산이 pH값의 변화에 따라 중금속 흡착능의 차이가 크게 나타나지 않는 이유는 알긴산의 pK값 때문이라고 보고하였고 Crist et al. (1992)은 조류 유래 알긴산의 카르복실기 그룹의 pK값이 5~7이라고 보고하였다. 따라서 carboxylated alginic acid의 납 흡착력은 pH 4-6의 범위 내에서 실시하는 것이 가능하나 화장품에 응용할 경우에는 화장품의 pH와 비슷한 pH 6이 적당할 것으로 판단되었다.

카르복실화 조건에 따른 납 흡착력 비교

과산화수소 (H₂O₂) 및 과망간산칼륨 (KMnO₄)을 이용하여 제조한 carboxylated alginic acid와 일반 알긴산의 납 흡착력을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 납 흡착력은 알긴산이 481.3±4.0 mg lead/g dry mass, 과망간산칼륨으로 카르복실화한 알긴산이 639.9±4.0 mg lead/g dry mass인데 비하여 과산화수소로 카르복실화한 알긴산이 651.3±3.8 mg lead/g dry mass로 높게 나타났다. Kim et al. (1995)은 알긴산의 중금속 흡착에 carboxyl기가 관여하며 알긴산을 산화시키면 구조 내에 존재하는 2개의 hydroxy기 (-OH)가 carboxyl기로 변환되어 중금속 흡착력이 높아진다고 보고하였다. Jeon and Choi (2007)는 알긴산이 pH 4에서 480 mg/g의 납 이온을 흡착하였다고 보고하였으며, Lee et al. (2005)은 과망간산칼륨을 이용하여 제조한 carboxylated alginic acid의 납 흡착량이 일반 알긴산에 비교하여 10~15%가 높다고 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 보였다.

Table 2. Cleansing rate of lead and pannel test score on content of carboxylated alginic acid of cleansing cosmetics

Cleansing cosmetics	Content of 5% carboxylated alginic acid (%)	Pannel test score ¹⁾			Cleansing rate of lead (%)
		Shape	Formulation	Feeling	
Feeling gel	50	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	93.2±2.8
	60	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	95.3±3.1
	70	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	98.5±2.6
	80	4.1±0.3 ^b	4.0±0.2 ^b	3.8±0.2 ^b	99.0±3.5
	90	2.8±0.3 ^c	2.5±0.2 ^c	2.0±0.2 ^c	99.2±3.0
Massage cream	10	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.6±0.3 ^{ab}	80.3±2.6
	15	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.9±0.2 ^a	85.3±3.6
	20	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	89.2±4.1
	25	3.9±0.3 ^b	4.1±0.3 ^b	4.0±0.2 ^b	90.1±3.5
	30	2.8±0.2 ^c	3.0±0.3 ^c	3.1±0.2 ^c	90.5±3.8
Foam cleansing	20	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.5±0.3 ^{ab}	90.0±4.3
	30	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.8±0.1 ^a	91.3±3.6
	40	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	94.3±3.7
	50	3.8±0.3 ^b	3.5±0.3 ^b	4.1±0.3 ^b	95.5±4.0
	60	3.2±0.3 ^b	2.0±0.2 ^c	3.0±0.3 ^c	95.8±4.3
Cleansing cream	10	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.3±0.2 ^{ab}	81.3±3.6
	15	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	4.8±0.2 ^a	86.4±3.7
	20	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	5.0±0.1 ^a	90.8±4.2
	25	3.5±0.2 ^b	3.9±0.2 ^b	4.2±0.3 ^b	91.0±4.0
	30	2.5±0.3 ^c	2.8±0.2 ^c	3.3±0.3 ^c	91.5±3.8

¹⁾ 5 scale: 1, very poor; 2, poor; 3, acceptable; 4, good; 5, very good.
 Values are the means±standard deviation of eight person.
 Different superscripts of a column indicate a significant difference at P<0.05.

세정용 화장품의 제조조건

필링 젤, 마사지 크림, 폼 크린징, 크린징 크림 등 4종의 피부 세정용 화장품의 기본 배합사양에 carboxylated alginic acid를 농도별로 첨가하여 pH 6으로 조정된 화장품의 중금속 제거율과 제형성을 평가하였다. 필링 젤은 피부의 각질, 노폐물, 피지 등을 제거하는 세정용 화장품이다. 필링 젤의 carboxylated alginic acid 함량에 따른 낱 세정율 및 제형성 평가 결과를 Table 1에 나타내었다. 필링 젤의 낱 세정율은 5% carboxylated alginic acid의 함량에 비례하여 증가하였으나 제형성은 5% carboxylated alginic acid의 함량 80% 이상부터 정상, 배합성 및 사용감에 대한 관능평가가치가 저하하는 결과를 나타내었으며 이는 carboxylated alginic acid의 과량첨가로 인하여 재료의 배합성이 떨어져서 정상과 사용감도 저하하는 것이라고 추정된다. 따라서 필링 젤의 5% carboxylated alginic acid의 첨가농도는 70%가 적당한 것으로 나타났다.

마사지 크림은 피부에 영양을 공급하고 건조와 거칠어짐을 방지하여 피부를 더욱 유연하게하고 건강한 피부를 유지하게 해주는 화장품이다. 마사지크림의 carboxylated alginic acid 함량에 따른 낱 세정율 및 제형성 평가 결과를 Table 2에 나타내었다. 마사지 크림의 낱 세정율은 5% carboxylated alginic acid의 함량에 비례하여 증가하였으나 제형성은 5% carboxylated alginic acid의 함량 25% 이상부터 정상, 배합성 및 사용감에 대한 관능평가가치가 저하하였으며 이는 carboxylated alginic acid의 과량첨가로 인하여 재료의 배합성이 떨어져서 정상과 사용감도 저하하는 것이라고 추정된다. 또한, 15%이하에서도 사용감이 약간 떨어지는 결과를 나타내었는데 이는 피부에 부드러운 촉감을 주는 역할을 하는 carboxylated alginic acid의 함량이 적었기 때문이라고 사료된다. 따라서 마사지 크림의 5% carboxylated alginic acid의 첨가농도는 20%가 적당한 것으로 나타났다.

폼 크린징은 비누와 같은 세정력이 있으나 보습성 등 피부 보호 기능을 강화하여 사용 후 피부가 당기는 느낌이 적고 촉촉한 감촉을 유지하게 해주는 화장품이다. 폼 크린징의 carboxylated alginic acid 함량에 따른 낱 세정율 및 제형성 평가 결과를 Table 3에 나타내었다. 폼 크린징의 낱 세정율은 5% carboxylated alginic acid의 함량에 비례하여 증가하였으나 제형성은 5% carboxylated alginic acid의 함량 50%부터 정상, 배합성 및 사용감에 대한 관능평가가치가 저하하였으며 30%이하에서도 사용감이 약간 떨어지는 결과를 나타내었는데 이는 마사지 크림에서와 같이 5% carboxylated alginic acid의 첨가량에 따라 화장품의 성장, 배합성 및 사용감에 대한 관능평가가치가 달리 평가된 것으로 사료된다. 따라서 폼 크린징의 5% carboxylated alginic acid의 첨가농도는 40%가 적당한 것으로 나타났다.

크린징 크림은 비누나 폼 크린징으로 잘 지워지지 않는 짙은 메이크업을 지울 때 효과적인 화장품이다. 크린징 크림의 carboxylated alginic acid 함량에 따른 낱 세정율 및 제형성 평가 결과를 Table 4에 나타내었다. 크린징 크림의 낱 세정율은 5% carboxylated alginic acid의 함량에 비례하여 증가하였으

나 제형성은 5% carboxylated alginic acid의 함량 25%부터 정상, 배합성 및 사용감에 대한 관능평가가치가 저하하였으며 15%이하에서도 사용감이 약간 떨어지는 결과를 나타내어 마사지 크림과 폼 크린징의 결과에서와 같이 carboxylated alginic acid의 첨가량이 함량에 따라 성장, 배합성 및 사용감에 대한 평가치를 좌우하는 것으로 나타났다. 따라서 크린징 크림의 5% carboxylated alginic acid의 첨가농도는 20%가 적당한 것으로 나타났다.

이상의 결과를 정리하면 화장품 종류별 5% carboxylated alginic acid의 적정 첨가농도는 필링 젤 70%, 마사지 크림 20%, 폼 크린징 40%, 크린징 크림 20%인 것으로 나타났다.

세정용 화장품의 인체에 대한 피부독성은 모든 시험구에서 나타나지 않았다 (데이터 생략).

사 사

이 연구는 국립수산물과학원(RP-2010-BT-033)의 지원에 의해 운영되었습니다.

참고문헌

- Becker EW. 1983. Limitation of heavy metal removal from wastewater by means of algae. *Water Res* 17, 459-466.
- Butter TJ, Evison LM, Hancock IC and Hollan FS. 1988. The kinetics of metal uptake by microbial biomass: Implications for the design of a biosorption reactor. *Water Sci Technol* 38, 279-286.
- Cho JS, Park IN, Heo JS and Lee YS. 2004. Biosorption and desorption of heavy metals using *Undaria* sp. *Kor J Environ Agric* 23, 92-98.
- Choi IK, Kim SU, Seo DC, Kang BH, Sohn BK, Rim YS, Heo JS and Cho JS. 2005a. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*. *Korean J Environ Agric* 24, 370-378.
- Choi IW, Kim SU, Seo DC, Kang BH, Sohn BK, Rim YS, Heo JS and Cho JS. 2005b. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*. *Kor J Environ Agric* 24, 370-378.
- Crist RH, Oberholser K and McGarrity J. 1992. Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum. *Environ Sci Technol* 26, 496-502.
- Eouboulis AI, Matis KA and Hancock IC. 1997. Biosorption of metals from dilute aqueous solutions. *Sep Purification Methods* 26, 255-295.
- Jeon C and Choi SS. 2007. A study on heavy metal removal using alginic acid. *Kor Org Reso Recycl*

- Assoc 15, 107-114.
- Jeon C, Park JY and Yoo TJ. 2002. Characteristics of metal removal using carboxylated alginic acid. *Water Research* 36, 1814-1824.
- Jeon C, Yoo Y and Wolfgang HH. 2005. Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid. *Biores Technol* 96, 15-19.
- Jung DY, Son CW, Kim SK, Kim YJ, Chung CH and Lee JW. 2009. Biosorption of metal ions by seaweed alginate, polyguluronate and polymannuronate. *J Life Sci* 19, 553-560.
- Kim EJ, Park SY, Hong JE, Shin MJ, Lim SS, Shin HK and Park HY. 2007. Inhibitory effect of the methanolic extract of *Symphocladia latiuscula* on the growth of HT-29 human colon cancer cells. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 36, 431-438.
- Kim HH, Lim YW, Yang JY, Moon KH and Shin DC. 2004. Distribution of inorganic metals in blood of adults in urban area of Seoul, Korea. *J Environ Toxicol* 19, 327-334.
- Kim SA, Woo MK, Kwak CS and Lee MS. 2005. Antimutagenic and cytotoxic effects of ethanol extracts from five kinds of seaweeds. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 34, 451-459.
- Kim YH, Yoo YJ and Lee YJ. 1995. Characterization of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*. *Biotechnol Letters* 17, 345-350.
- Kim YS, Jeong HJ and Chang IS. 2002. Heavy metals and cosmetics. *Soci Cosmetic Sci of Kor* 28, 15-30.
- Koo JG. 2001. Biosorption of lead and cadmium by fucoidan from *Undaria ffnatifia*. *J Korean Fish Soc* 34, 521-525.
- Lee SH, Kim KK and Lee SH. 2005. Heavy metal removal capacity of chemically modified alginic acid. *J of Korean Soc on water quality* 21, 569-574.
- Park KL and Kim JO. 1986. A study on the effect of sodium alginate in heavy metals poisoning of mouse. *Korean J Environ Hlth Soc* 12, 147-54.
- Park WP, Kim TH, Kim YS, Cha WS and Wu MW. 2001. Biosorption of heavy metal ions by waste brown seaweed and their derivatives. *J Korean Environ Sci Soc* 10, 153-158.
- Park YH. 1969. Seasonal variation in the chemical composition of brown algae with special reference to alginic acid. *Bull Korean Fish Soc* 2, 71-82.
- SAS. 1987. SAS/STAT guide for personal computer. version 6th ed. SAS institute Inc, Cary, North Carolina, U.S.A. 60-61.
- Schweiger RG. 1962. Actylation of alginic acid. Reaction of algin acetates with calcium and other divalent ions. *J ORG Chem* 27, 1789-1791.
- Suh KH, Ahn KH, Cho MC Cho JK, Jin HJ and Hong YK. 2001. *Sargassum confusum* for Biosorption of Pb and Cr. *J Korean Fish Soc* 34, 1-6.
- Suh KH, Lee HS and Suh JH. 2000. Biosorption and development of biosorbent by using seaweed, *Sargassum thunbergii*. *J Korean Fish Soc* 33, 60-65.
- Svein JH, Inga MA and Kjetill Q. 2000. Ethanol production from seaweed extract. *J ind Microbiol Biotechnol* 25, 249-254.
- Yasuhiro K, Satoru A, Yuji M and Muneharu O. 1993. Recovery of zinc, cadmium and lanthanum by biopolymer gel particles of alginic acid. *Separation Sci and Technol* 28, 1691-1702.

2010년 8월 27일 접수
 2010년 10월 4일 수정
 2010년 10월 11일 수리