

다시마 *Laminaria japonica* 알긴산의 분자량 분포에 미치는 가수분해 온도의 영향

임영선 · 유병진*
강릉대학교 식품과학과

Effects of Hydrolysis Temperature on the Distribution of the Molecular Weights of Alginates Prepared from Sea Tangle, *Laminaria japonica*

Yeong-Seon LIM and Byeong-Jin YOU*

Department of Food Science, Kangnung National University, Gangneung 210-702, Korea

To prepare oligouronic acids from high-molecular-weight alginates prepared from sea tangle (*Laminaria japonica*), the alginates were hydrolyzed at various temperatures for 1 hr at pH 5.0. The effects of hydrolysis temperature (H_{Temp}) on the average molecular weight (AMW) and distribution ratio of MW (DR) in the hydrolyzed alginates were investigated. As H_{Temp} increased, the AMW of the alginates decreased exponentially; in addition, the DR of the alginates with $MW > 500$ kDa decreased exponentially, while the DR of those with $MW = 50-100$ and $MW < 50$ kDa increased exponentially. For the alginates with $MW = 300-500$ and $MW = 100-300$ kDa, the DR increased exponentially until H_{Temp} reached 80°C , and then decreased exponentially at above 80°C . As H_{Temp} increased, the MW cutoff size and AMW of the alginates fraction with the highest DR both decreased. For $H_{Temp} < 60^\circ\text{C}$, the MW cutoff size with the highest DR was $MW > 500$ kDa; the DR was 39-67% and the AMW 1,000-1,300 kDa. For $H_{Temp} 80^\circ\text{C}$, the MW cutoff size with the highest DR was $MW = 300-500$ kDa and the DR was about 33% and the AMW about 400 kDa. For $H_{Temp} 100-121^\circ\text{C}$, the MW cutoff size with the highest DRs was $MW = 50-100$ kDa, with a DR of 39-44% and an AMW of 70-80 kDa.

Key words: Alginates, Hydrolysis temperature (H_{Temp}), Average molecular weight (AMW), Distribution ratio of the MW (DR), MW cutoff size

서론

미역, 다시마 등의 갈조류에는 α -L-guluronic acid와 β -D-mannuronic acid가 1,4-glycosidic linkage로 구성된 분자량이 1,000 kDa 이상의 heteropolysaccharides인 알긴산이 다량 함유되어 있다 (Haug et al., 1967; Mackie et al., 1971; Mori et al., 1981; Gacesa, 1988). 알긴산은 난소화성이므로 식이섬유로써 정장 및 변비치유 (Viola et al., 1970; Suzuki et al., 1993) 효과를 나타내며, 비만억제 (Harmuth-Hoene and Schwerdtfeger, 1979; Kuda et al., 1992), 혈중콜레스테롤저하 (Watanabe et al., 1992; Kobayashi et al., 1997), 혈당저하 (Ikegami et al., 1990; Hajime et al., 1994), 유해물질을 배설 (Harrison et al., 1966; Takahashi and Tsuji, 1981), 소화관점막보호 (Diago et al., 1981a, b, c), 장내유해미생물증식억제 (Fujii et al., 1992; Fujiki et al., 1994; Kuda et al., 1994), 항돌연변이 및 항종양 (Fujihara and Nagumo, 1993; Hajime et al., 1994) 효과 등이 알려져 있다.

그러나 알긴산은 분자량이 크기 때문에 상온에서 용해시간

이 길고, 농도가 높을수록 고점성으로 인한 첨가공정에서 문제를 일으켜 식품산업에 이용제한을 받고 있으므로 저분자화에 많은 연구가 진행되어왔다. 현재까지 많이 사용되는 저분자알긴산의 제조방법으로는 산분해 (Nakagawa and Okuda, 1996; Ikeda et al., 2000), 고온-고압분해 (Nishide et al., 1988; Kim and Cho, 2000), 감마선분해 (Hein et al., 2000; Nagasawa et al., 2000), 라디칼분해 (Kim et al., 2002), 미생물 및 효소에 의한 분해 (Sawabe et al., 1992; Hideki et al., 1993; Miyake et al., 2003) 등이 알려져 있다. 또한 알긴산은 분자량의 크기에 따라 생리활성과 물리적 성질이 매우 달라 사용 용도가 달라 지므로 (Kobayashi et al., 1997; Chang et al., 1998; Kim and Cho, 2000) 산업적으로 특정분자량의 선택적 생산은 매우 중요하다. 그리고 알긴산의 분자량은 주로 추출, 건조 및 정제 등 제조공정에 영향을 받으므로 (You and Lim, 2003; You et al., 2004; Lim and You, 2005a) 산업적으로 알긴산 분자량을 조절하는 기술은 매우 중요하다.

본 연구에서는 고분자 알긴산으로부터 알긴산 분자량의 크기를 조절하는 조건을 조사하고 oligouronic acids를 제조할 목적으로 전보의 분해시간 (Lim and You, 2005b), pH 조건 (Lim and You, 2006)에 이어 분해온도를 달리하여 가수분해하

*Corresponding author: ybjin@kangnung.ac.kr

였을 때 생성되는 다시마 알긴산의 평균분자량과 분자량분포율을 측정하였다.

재료 및 방법

알긴산의 추출 및 정제

다시마로부터 알긴산을 추출하는 방법은 You and Lim (2003)의 방법에 준하였다. 건조 다시마분말 (particle size, 425 μm 이하)을 50배 용량의 0.5% sodium carbonate (Sigma No. 223530, USA) 용액에 현탁한 후 60°C 항온수조에서 교반하면서 6시간 동안 추출하였다. 추출한 용액은 원심분리 (4,320 \times g, 20 min)하여 상층액을 취하고 동량의 methanol을 가하여 알긴산을 침전·회수한 다음, 다시 동량의 methanol로 3회 반복 수세하였다. 수세한 알긴산은 stainless steel로 제작된 30°의 경사면에 얹어놓고 수분함량이 10% 이하로 될 때까지 25°C, 풍속 2 m/sec의 공기로 풍건한 후, 마쇄 (particle size, 425 μm 이하)하여 진공 desiccator에 보관하면서 실험에 사용하였다.

수분, 회분 및 알긴산함량의 측정

AOAC (1990)의 방법에 준하여 건조한 알긴산의 수분함량은 상압가열건조법, 회분함량은 건식회화법으로 각각 측정하였으며, 알긴산의 함량은 phenol-sulfuric acid법 (Dubois et al., 1956)으로 측정한 uronic acid의 함량으로 나타내었다.

알긴산의 가수분해

건조한 알긴산은 탈이온수에 녹여 1% 용액으로 제조하고 citric acid (Sigma No. 251275, USA)로 pH를 5.0으로 조정한 후, 각각의 분해온도 20, 30, 40, 60, 80 및 100°C는 진탕항온수조에서, 분해온도 121°C는 autoclave (Lab. Companion model AC-01, USA)에서 각각 1시간 동안 가수분해하였다.

알긴산 용액의 분자량 크기별 분획

가수분해한 알긴산은 MW cutoff 500, 300, 100 및 50 kDa의 한외여과막 (Amicon model UF Membranes, Millipore Corp., USA)을 사용하여 N₂ gas를 이용하는 최대압력 75 psi (5.3 kg/cm²)의 한외여과기 (Amicon Stirred Cell model 8200, Millipore Corp., USA)로 각각 분획하였다.

평균분자량 및 분자량분포율 측정

각 분액의 평균분자량 (average molecular weight: AMW)은 알긴산의 중합도와 분자량과의 관계를 나타낸 You and Lim (2003)의 방법에 따라 측정하였으며, 분자량분포율 (distribution ratio of molecular weight; DR)은 분획 전 알긴산 총량에 대한 분획 후 각 분액의 알긴산 함량의 백분율로 나타내었다.

통계분석

5회 반복 측정한 모든 실험결과는 SPSS program 12.0 (SPSS Inc., 2004)의 one-way ANOVA test를 실시하여 분산분석을 통해 평균 \pm 표준오차를 구하였으며, 평균 간의 유의성은 95% 유의수준 ($p < 0.05$)에서 Duncan's multiple range test

로 검정하였다.

결과 및 고찰

본 실험에 사용한 다시마 알긴산의 성분함량과 AMW를 Table 1에, MW cutoff size에 따른 DR을 Table 2에 각각 나타내었다. 회분함량은 21.5%, uronic acid의 함량은 77.3%이었으며, 이때 AMW는 1,013 kDa으로 Gacesa (1988)의 보고와 같이 1,000 kDa 이상의 고분자다당류임을 확인하였다 (Table 1). 이 고분자알긴산은 MW cutoff size에 따라 DR과 AMW가 뚜렷한 유의적 차이를 보였으며, 이 중 MW 500 kDa 이상이 67.4%로 가장 많았고 이때 AMW는 1,307 kDa이었다. 그리고 MW 300-500 kDa이 20.0%로 AMW는 499 kDa이었으며, MW 100-300 kDa이 10.2%로 AMW는 299 kDa이었고, MW 100 kDa 이하의 약 2.4%로 저분자알긴산이 매우 소량 존재하였다 (Table 2).

분해온도 (Hydrolysis temp.: H_{Temp})를 달리하면서 pH 5.0에서 1시간 동안 가수분해한 알긴산 용액의 DR과 AMW는 Table 3과 같다. H_{Temp} 20, 30, 40 및 60°C의 경우 MW 500 kDa 이상의 알긴산이 각각 63.5, 53.4, 48.5 및 38.8%의 DR로 가장 높았으며 이때 AMW는 각각 1,300, 1,262, 1,165 및 920 kDa을 나타내어 H_{Temp}가 높아짐에 따라 AMW는 점차적으로 감소를 보이면서 MW cutoff size가 작은 쪽으로 이동하였다. H_{Temp} 80°C의 경우, MW 300-500 kDa의 DR이 32.6%로 가장 높았으며 이때 AMW는 387 kDa이었다. 이는 H_{Temp}에 대한 알긴산의 분해도가 높은 관계로 MW가 작은 cutoff size로의 이동이 많아진 것으로 보아 고분자알긴산 구조의 열 저항한계온도는 80°C 부근인 것으로 추정된다. 그리고 H_{Temp} 100와 121°C의 경우, MW 50-100 kDa의 cutoff size가 각각 43.9와 38.7%의 가장 높은 DR을 보였으며, AMW는 각각 78과 74 kDa이었다. 이상

Table 1. The characteristics of alginates¹ used in this study

Ash (g/100 g)	Uronic acid (g/100 g)	AMW (kDa)
21.5 \pm 0.32 ²	77.3 \pm 0.7	1,013 \pm 12

¹The alginates were extracted from sea tangle with 0.5% sodium carbonate solution for 6 hrs at 60°C.

²All data were expressed as mean \pm SE of dry basis with 5 replications.

Table 2. The distribution ratios of MW cutoff sizes of alginates used in this study

MW cutoff (kDa)	Distribution ratio (%) ¹	AMW (kDa)
>500	67.4 \pm 3.7 ^{a2}	1,307 \pm 13 ^a
300-500	20.0 \pm 2.2 ^b	499 \pm 8 ^b
100-300	10.2 \pm 1.5 ^c	299 \pm 5 ^c
50-100	1.8 \pm 0.5 ^d	99 \pm 7 ^d
<50	0.6 \pm 0.2 ^e	49 \pm 6 ^e

¹The distribution ratios were expressed as the percentage of content of alginates having a certain MW cutoff size to total alginates content.

²All data (mean \pm SE with 5 replications) within a column with difference superscripts were significantly difference at $p < 0.05$.

Table 3. Effects of hydrolysis temperature on the distribution ratios of MW cutoff sizes in alginates hydrolyzed at various H_{Temp}s for 1 hr at pH 5.0

Hydrolysis temp. (°C)	MW cutoff (kDa)	Distribution ratio ¹ (%)	AMW (kDa)
20	before fraction	100.0	973 ± 10
	>500	63.5 ± 3.4 ^{ac}	1,300 ± 8 ^a
	300-500	22.6 ± 4.5 ^b	497 ± 7 ^b
	100-300	11.1 ± 2.5 ^c	298 ± 12 ^c
	50-100	2.1 ± 0.3 ^d	99 ± 7 ^d
	<50	0.7 ± 0.2	49 ± 6 ^e
30	before fraction	100.0	856 ± 9
	>500	53.4 ± 1.3 ^a	1,262 ± 12 ^a
	300-500	28.6 ± 4.5 ^b	482 ± 19 ^b
	100-300	14.5 ± 1.0 ^c	287 ± 7 ^c
	50-100	2.6 ± 0.8 ^d	99 ± 9 ^d
	<50	0.9 ± 0.1 ^d	43 ± 3 ^e
40	before fraction	100.0	756 ± 12
	>500	48.5 ± 4.3 ^a	1,165 ± 18 ^a
	300-500	29.6 ± 3.3 ^b	469 ± 14 ^b
	100-300	17.4 ± 2.0 ^c	281 ± 17 ^c
	50-100	3.5 ± 0.8 ^d	98 ± 11 ^d
	<50	1.0 ± 0.3 ^d	42 ± 4 ^e
60	before fraction	100.0	585 ± 4
	>500	38.8 ± 1.9 ^a	970 ± 2 ^a
	300-500	31.7 ± 1.1 ^b	444 ± 7 ^b
	100-300	23.2 ± 0.7 ^c	269 ± 17 ^c
	50-100	5.2 ± 0.7 ^d	97 ± 13 ^d
	<50	1.1 ± 0.3 ^e	40 ± 4 ^e
80	before fraction	100.0	294 ± 6
	>500	13.3 ± 1.3 ^d	688 ± 16 ^a
	300-500	32.6 ± 0.7 ^a	387 ± 19 ^b
	100-300	24.1 ± 1.1 ^b	228 ± 10 ^c
	50-100	18.2 ± 1.0 ^c	93 ± 13 ^d
	<50	11.8 ± 1.2 ^d	40 ± 4 ^e
100	before fraction	100.0	149 ± 15
	>500	2.2 ± 0.4 ^d	550 ± 11 ^a
	300-500	18.8 ± 1.7 ^c	347 ± 14 ^b
	100-300	23.7 ± 1.2 ^b	156 ± 5 ^c
	50-100	38.7 ± 1.8 ^a	78 ± 12 ^d
	<50	16.6 ± 1.4 ^c	33 ± 10 ^e
121	before fraction	100.0	118 ± 8
	>500	1.2 ± 0.5 ^d	527 ± 16 ^a
	300-500	14.7 ± 1.8 ^c	317 ± 11 ^b
	100-300	20.8 ± 1.8 ^b	130 ± 16 ^c
	50-100	43.9 ± 0.6 ^a	74 ± 14 ^d
	<50	19.4 ± 1.3 ^c	27 ± 5 ^e

^{1,2}Refer to Table 2.

의 결과에서, MW 100 kDa 이하의 저분자알긴산을 생산하기 위해서는 Nishide et al. (1988)의 보고와 같이 100°C 이상의 열처리가 필요할 것으로 판단된다.

pH 5.0에서 1시간 동안 가수분해할 때 H_{Temp}에 따른 MW cutoff size의 AMW의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 분획하기 전의 경우, H_{Temp}가 높아지면 AMW는 지수적으로 감소하였으며, 그 변화는 식 (1)과 같다.

$$AMW = 1,494.7 \exp(-0.019 H_{Temp}), r^2 = 0.965 \quad (1)$$

H_{Temp}에 따른 AMW의 변화속도는 -0.019이고 결정계수 (r²)

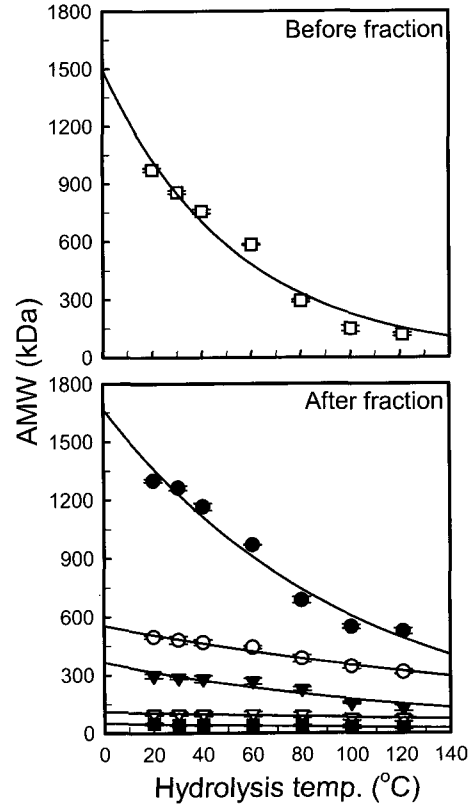


Fig. 1. The relationship between H_{Temp} and AMW in alginates hydrolyzed for 1 hr at pH 5.0.

- Before
AMW = 1,494.7 exp (-0.019 H_{Temp}), r² = 0.965
- MW > 500 kDa
AMW = 1,667.8 exp (-0.010 H_{Temp}), r² = 0.971
- MW = 300-500 kDa
AMW = 555.1 exp (-0.006 H_{Temp}), r² = 0.979
- ▼ MW = 100-300 kDa
AMW = 365.6 exp (-0.005 H_{Temp}), r² = 0.944
- ▽ MW = 50-100 kDa
AMW = 108.9 exp (-0.003 H_{Temp}), r² = 0.916
- MW < 50 kDa
AMW = 52.2 exp (-0.002 H_{Temp}), r² = 0.944

는 0.96 이상으로, H_{Temp}와 AMW 간에 매우 높은 상관성을 보였다.

MW cutoff size별로 분획한 후에도 H_{Temp}가 높아지면 AMW는 지수적으로 감소하였고, 이들의 변화를 식 (2)-(6)에 각각 나타내었다.

$$AMW = 1,667.8 \exp(-0.010 H_{Temp}), r^2 = 0.971 \text{ for MW} > 500 \text{ kDa} \quad (2)$$

$$AMW = 555.1 \exp(-0.006 H_{Temp}), r^2 = 0.979 \text{ for MW} = 300-500 \text{ kDa} \quad (3)$$

$$AMW = 365.6 \exp(-0.005 H_{Temp}), r^2 = 0.944 \text{ for MW} = 100-300 \text{ kDa} \quad (4)$$

$$AMW = 108.9 \exp(-0.003 H_{Temp}), r^2 = 0.916 \text{ for MW} < 50 \text{ kDa}$$

$$\begin{aligned} & \text{MW}=50\text{-}100 \text{ kDa} \dots\dots\dots(5) \\ & \text{AMW}=52.2 \exp (-0.002 H_{\text{Temp}}), r^2=0.944 \text{ for} \\ & \text{MW}<50 \text{ kDa} \dots\dots\dots(6) \end{aligned}$$

MW cutoff size별 H_{Temp}에 따른 AMW의 감소속도는 각각 0.010, 0.006, 0.005, 0.003 및 0.002로 나타나 MW cutoff size가 작아짐에 따라 감소하였다. 이것은 알긴산의 분자량이 작을수록 구성당의 사슬길이가 수가 적어져 H_{Temp}에 의한 분해속도가 저하되어 AMW를 감소시키기 위한 가수분해가 어려워짐을 의미한다. 그리고 분획 전과 같이 분획 후에도 결정계수 (r²)가 0.91 이상으로 높은 상관성을 보여 H_{Temp}에 따라 알긴산의 AMW가 일정하게 변화하고 있음을 나타내었다.

Fig. 2는 pH 5.0에서 1시간 동안 고분자알긴산을 가수분해할 때 H_{Temp}에 따른 MW cutoff size별 DR의 변화를 나타낸 것이다. MW>500 kDa의 경우, DR은 H_{Temp}가 높아짐에 따라 식 (7)과 같이 지수적으로 감소하였다.

$$\text{DR}=71.6 \exp (-0.016 H_{\text{Temp}}), r^2=0.959 \dots\dots\dots(7)$$

MW=300-500 kDa과 MW=100-300 kDa의 경우, H_{Temp} 80℃ 이하에서 DR은 지수적으로 증가하다가 그 이상에서는 지수적으로 감소하였으며, 그 증감율은 각각 식 (8)-(11)에 따랐다.

$$\begin{aligned} & \text{DR}=21.4 \exp (0.006 H_{\text{Temp}}), r^2=0.920 \dots\dots\dots(8) \\ & \text{DR}=79.3 \exp (-0.012 H_{\text{Temp}}), r^2=0.963 \dots\dots\dots(9) \\ & \text{DR}=9.3 \exp (0.011 H_{\text{Temp}}), r^2=0.937 \dots\dots\dots(10) \\ & \text{DR}=32.2 \exp (-0.004 H_{\text{Temp}}), r^2=0.991 \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

MW=50-100 kDa과 MW<50 kDa의 경우, DR의 변화는 각각 식 (12), (13)과 같이 H_{Temp}가 높아짐에 따라 지수적으로 증가하였다.

$$\begin{aligned} & \text{DR}=2.3 \exp (0.025 H_{\text{Temp}}), r^2=0.985 \dots\dots\dots(12) \\ & \text{DR}=1.2 \exp (0.024 H_{\text{Temp}}), r^2=0.964 \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

이상의 결과와 같이, H_{Temp}가 높아짐에 따라 알긴산의 AMW가 감소하여 MW cutoff size가 작은 쪽으로의 DR 증가율이 커짐을 보였으며, 알긴산의 분자량이 클수록 구성당의 사슬길이가 긴 관계로 분해속도가 빨라져 H_{Temp}에 따른 DR 증감율은 크게 나타났다. 그리고 모든 MW cutoff size에서 H_{Temp}에 대한 DR의 결정계수 (r²)가 0.92 이상으로 높은 상관성을 보여 위의 식 (1)-(13)을 이용하면 산업적으로 특정분자량의 알긴산을 선택적으로 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

pH 5.0에서 1시간 동안 가수분해할 때, H_{Temp}에 따른 MW cutoff size별로 최대의 DR을 Table 4에 나타내었다. H_{Temp}가 높아짐에 따라 AMW가 감소하여 최대 DR의 MW cutoff size는 작아졌다. 즉, H_{Temp} 60℃ 이하의 최대 DR은 MW 500 kDa 이상이었으며, H_{Temp} 80℃의 경우 최대 DR은 MW 300-500 kDa이었고, H_{Temp} 100-121℃의 최대 DR은 MW 50-100 kDa

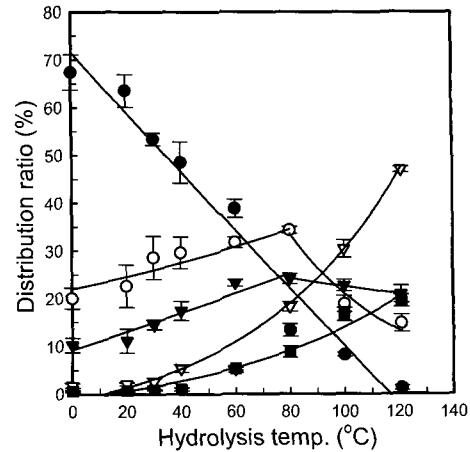


Fig. 2. The relationship between H_{Temp} and DR of MW in alginates hydrolyzed for 1 hr at pH 5.0.

- MW>500 kDa
20-121℃: DR=71.6 exp (-0.016 H_{Temp}), r²=0.959
- MW=300-500 kDa
20-80℃: DR=21.4 exp (0.006 H_{Temp}), r²=0.920
80-121℃: DR=79.3 exp (-0.012 H_{Temp}), r²=0.963
- ▼ MW=100-300 kDa
20-80℃: DR=9.3 exp (0.011 H_{Temp}), r²=0.937
80-121℃: DR=32.2 exp (-0.004 H_{Temp}), r²=0.991
- ▽ MW=50-100 kDa
20-121℃: DR=2.3 exp (0.025 H_{Temp}), r²=0.985
- MW=50 kDa
20-121℃: DR=1.2 exp (0.024 H_{Temp}), r²=0.964

Table 4. The MW cutoff sizes and their AMWs of alginates having maximum DRs of MW after hydrolysis at various H_{Temps} for 1 hr at pH 5.0

Hydrolysis temp. (°C)	MW cutoff (kDa)	Distribution ratio ¹ (%)	AMW (kDa)
Before hydrolysis	>500	67.4 ± 3.7	1,307 ± 13
20	>500	63.5 ± 3.4	1,300 ± 8
30	>500	53.4 ± 1.3	1,262 ± 12
40	>500	48.5 ± 4.3	1,165 ± 18
60	>500	38.8 ± 1.9	970 ± 2
80	300-500	32.6 ± 0.7	387 ± 19
100	50-100	38.7 ± 1.8	78 ± 12
121	50-100	43.9 ± 0.6	74 ± 14

¹Refer to Table 2.

이었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 지역 R&D 클러스터 구축사업 (NO. RTI05-01-02)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington

- ton, 17, 565.
- Chang, D.S., H.R. Cho, H.S. Lee, M.Y. Park and S.M. Lim. 1998. Development of alginic acid hydrolysate as a nature food preservative for fish meat paste products. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30, 823-82.
- Diago, K., C. Yamada, Y. Wada, M. Yamaji, S. Okuda, M. Okada and T. Miyazato. 1981b. Pharmacological studies of sodium alginate: 2. Hemostatic effect of sodium alginate on gastrointestinal bleeding. *Yakugaku Zasshi*, 101, 458-463.
- Diago, K., Y. Wada, C. Yamada, M. Yamaji, S. Okuda, M. Okada and T. Miyazato. 1981a. Pharmacological studies of sodium alginate: 1. Protective effects of sodium alginate on mucous membranes of upper-gastrointestinal tract. *Yakugaku Zasshi*, 101, 452-457.
- Diago, K., Y. Wada, M. Yamaji, C. Yamada, S. Okuda, M. Okada and T. Miyazato. 1981c. Pharmacological studies of sodium alginate: 3. Acceleration of fibrin formation by sodium alginate. *Yakugaku Zasshi*, 101, 464-469.
- Dubois, M., K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers and F. Smith. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350-355.
- Fujihara, M. and T. Nagumo. 1993. An influence of the structure of alginate on the chemotatic activity of macrophages and the antitumor activity. *Carbohydr. Res.*, 243, 211-216.
- Fujii, T., T. Kuda, K. Saheki and M. Okuzumi. 1992. Fermentation of water-soluble polysaccharides of brown algae by human intestinal bacteria in vitro. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 58, 147-152.
- Fujiki, K., H. Matsuyama and T. Yano. 1994. Protective effect of sodium alginates against bacterial infection in common carp, *Cyprinus carpio*. *J. Fish Dis.*, 17, 349-354.
- Gacesa, P. 1988. Alginates. *Carbohydr. Polym.*, 8, 161-182.
- Hajime, O., S. Yasushi, Y. Kanko, U. Isamu and K. Koichi. 1994. Possible antitumor promoting properties of marine algae and in vivo activity of wakame seaweed extract. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56, 994-999.
- Harmuth-Hoene, A.E. and E. Schwerdtfeger. 1979. Effect of indigestible polysaccharides on protein digestibility and nitrogen retention on growth rats. *Nutr. Metab.*, 23, 399-407.
- Harrison, G.E., E.R. Humphreys, A. Sutton and H. Shepherd. 1966. Strontium uptake in rats on alginate-supplemented diet. *Science*, 152, 655-656.
- Haug, A., B. Larsen and O. Smidsrød. 1967. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid. *Acta Chem. Scand.*, 21, 691-704.
- Hideki, O., S. Jitsuo and K. Yoshinari. 1993. Direct control of the constituents ratio in a wide range in alginate produced by *Azobacter vinelandii*. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 332-336.
- Hein, N.Q., N. Nagasawa, L.X. Tham, F. Yoshii, V.H. Dang, H. Mitomo, K. Makuchi and T. Kume. 2000. Growth-promotion of plants with depolymerized alginates by irradiation. *Rad. Phys. Chem.*, 59, 97-101.
- Ikeda, A., A. Takemura and H. Ono. 2000. Preparation of low-molecular weight alginic acid by acid hydrolysis. *Carbohydr. Polym.*, 42, 421-425.
- Ikegami, S., F. Tsuchihashi, H. Harada, N. Tsuchihashi, E. Nishide and S. Inami. 1990. Effect of viscous indigestible polysaccharide on pancreatic-biliary secretion and digestive organs in rats. *J. Nutr.*, 120, 353-360.
- Kim, K.S., M.H. Lee and S.H. Cho. 2002. Radical degradation of sodium alginate. *J. Chitin Chitosan*, 7, 8-13.
- Kim, Y.Y. and Y.J. Cho. 2000. Studies of physicochemical and biological properties of depolymerized alginate from sea tangle, *Laminaria japonicus* by thermal decomposition: 1. Changes in viscosity, average molecular weight and chemical structure of depolymerized alginate. *J. Kor. Fish. Soc.*, 33, 325-330.
- Kobayashi, N., Y. Kanazawa, S. Yamabe, K. Iwata, M. Nishizawa, T. Yamagishi, O. Nishikaze and K. Tsuji. 1997. Effects of depolymerized sodium alginate on serum total cholesterol in healthy women with a high cholesterol intake. *Japanese J. Home Econ.*, 48, 230-255.
- Kuda, T., A. Oyamada and T. Fujii. 1994. Effects of depolymerized sodium alginate on human fecal flora and intestinal environment. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 60, 85-90.
- Kuda, T., T. Fujii, K. Saheki, A. Hasegawa and M. Okuzumi. 1992. Effects of brown algae on fecal flora of rats. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 58, 307-314.
- Lim, Y.S. and B.J. You. 2005a. Effects of dialysis and various drying methods on physical properties of alginates prepared from sea tangle, *Laminaria japonica*. *J. Kor. Fish. Soc.*, 38, 226-231.
- Lim, Y.S. and B.J. You. 2005b. Effects of hydrolysis time on the molecular weight distribution of alginates prepared from sea tangle, *Laminaria japonicus*. *J. Fish. Sci. Technol.*, 8, 113-117.

- Lim, Y.S. and B.J. You. 2006. Effects of hydrolysis pH on distribution weights of alginates of sea tangle, *Laminaria japonicus*. J. Kor. Fish. Soc., 39, 313-317.
- Mackie, W., K.D. Parker and E.E. Snoko. 1971. Crystalline structures of poly-D-mannuronic acid and poly-L-guluronic acids. Polymer Lett., 9, 311-316.
- Miyake, O., W. Hashimoto and K. Murata. 2003. An exotype alginate lyase in *Sphingomonas* sp.: 1. Over-expression in *Escherichia coli*, purification and characterization of alginate lyase. Protein Express. Purifi., 27, 33-41.
- Mori, B., K. Kusima, T. Iwasaki and H. Omiya. 1981. Dietary fiber content of seaweed. Nippon Nogekagaku, 55, 787-791.
- Nagasawa, N., H. Mitomo, F. Yoshii and T. Kume. 2000. Radiation-induced degradation of sodium alginate. Polym. Degrad. Stab., 69, 279-285.
- Nakagawa, S. and H. Okuda. 1996. Effect of organic acids on decomposition of alginic acid. Nippon Shokuhin Kakaku Kaishi, 43, 917-922.
- Nishide, E., Y. Kinoshita, H. Anzai and N. Uchida. 1988. Distribution of hot-water extractable material, water-soluble alginate and alkali-soluble alginate in different parts of *Undaria pinnatifida*. Nippon Suisan Gakkaishi, 54, 1619-1622.
- Sawabe, T., Y. Ezura and T. Kimura. 1992. Characterization of an alginolytic marine bacterium from decaying Rishiri-kombu *Laminaria japonica* var *ochorensis*. Nippon suisan Gakkaishi, 58, 141-145.
- SPSS Inc. 2004. SPSS base 12,0 for window, SPSS Inc., 444N. Michigan Avenue, Chicago, USA. IL, 60611.
- Suzuki, T., K. Nakai, Y. Yoshie, T. Shirai and T. Hirano. 1993. Digestibility of dietary fiber in brown algae, kombu, by rats. Nippon Suisan Gakkaishi, 59, 879-884.
- Takahashi, Y. and K. Tsuji. 1981. Studies on the binding properties of alginic acid to heavy metals: 1. Metal ratio in alginate formed by precipitation and dialysis method. Eisei Kagaku, 27, 30-37.
- Viola, S., G. Zimmermann and S. Mokady. 1970. Effect pectin and algin upon protein utilization, digestibility of nutrients and energy in young rats. Nutrition Report International, 1, 367-375.
- Watanabe, K., K. Iwata, Y. Tandai, M. Nishizawa, T. Yamagishi and I. Yoshizawa. 1992. Effects of soluble alginates on the excretion of cholesterol, Trp-p-1 and aflatoxin B1 in rats. Japanese J. Toxicol. Environ. Health, 38, 258-262.
- You, B.J. and Y.S. Lim. 2003. Effects of extracting and drying method on physical properties of alginates from sea tangle, *Laminaria japonica*. J. Kor. Fish. Soc., 36, 340-345.
- You, B.J., Y.S. Lim and H.S. Ryu. 2004. Effects of hot water treatment and dialysis on measuring the average molecular weight of alginates. J. Kor. Fish. Soc., 37, 1-6.

2007년 4월 13일 접수
2007년 8월 14일 수리