

*Tichocarpus crinitus*로부터 추출한 다당류의 특성

홍미선 · 김용환* · Irina M. Yermak**

서울특별시 보건환경연구원 식품부

*경기대학교 식품생물공학부

**러시아 과학아카데미 태평양 생화학 연구소

The Characterization of Polysaccharides from *Tichocarpus crinitus*

Mi-Sun Hong, Yong-Hwan Kim* and Irina M. Yermak**

Div. of Foods, Seoul Public Health and Environmental Institute, Seoul 137-130, Korea

*Dept. of Foods and Biotechnology, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

**Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Division,
the Russian Academy of Sciences, Vladivostok 690022, Russia

Abstract

Two kinds of carrageenan were extracted from red seaweeds, *Tichocarpus crinitus*, collected in The Peter the Great Bay of Russia on August, 1996. One is KCl-insoluble carrageenan and another is KCl-soluble carrageenan. The yield of KCl-insoluble carrageenan was 17.15%, which is composed of 18.06% total sulfate, 5.61% protein, 3.51% K⁺, 0.49% Na⁺, 1.66% Ca²⁺, 54.26% galactose, 4.68% xylose, trace of mannose and glucose. The yield of KCl-soluble carrageenan was 3.52%, which is composed of 24.06% total sulfate, 5.2% protein, 5.32% K⁺, 0.16% Na⁺, 2.80% Ca²⁺, 33.54% galactose, 5.48% xylose, 4.32% mannose, trace of glucose. But rhamnose was not detected in both case. FT-IR spectrum showed that the KCl-insoluble carrageenan was kappa-type carrageenan and that KCl-soluble carrageenan was lambda, iota hybrid-type carrageenan. KCl-insoluble carrageenan was very weakly formation the gel compared with KCl-insoluble carrageenan from other red seaweeds. So we investigated viscosity. Both type carrageenan was stable in the temperature until 90°C, 1 hr. The viscosity of the solution of KCl-insoluble carrageenan was increased to about two folds by K⁺, but was not changed by Ca²⁺. The viscosity of the solution of KCl-soluble carrageenan was reduced by K⁺ and Ca²⁺. Both of them was stabilized in alkali but was reduced in comparison with acid conditions. In this study, both carrageenan was expected as thickening agent than gelling agent for food additives.

Key words : seaweeds, *Tichocarpus crinitus*, carrageenan.

서론

Carrageenan은 홍조류(Rhodophyceae, red algae)에 속하는 해조들인 *Chondrus crispus*, *Gigartina manilliosa*, *Gigartina stallata*, *Euclima cottoni* 등의 열수 추출물로 겔형성 능력, 점성 등의 우수한 기능성을 가지며 각 구조적 특성에 따라 서로 다른 물성 특성을 갖게 되어 겔화제, 점도 증진제, 안정제 및

청징제 등으로의 이용이 다양해지고 있으며^{1~3)} 근래 carrageenan을 비롯한 황함유 해조 다당류들의 각종 활용이 큰 것으로 보고되어 연구대상이 되고 있다^{4~7)}.

Carrageenan의 구조를 보면 3-linked-β-D-galactose와 4-linked-α-D-galactose를 반복단위로 하는 galactan류의 기본구조를 가지고 있으며, 각각의 구성단위들은 황산에스터형이나 무수형으로 되어 있고, 그 수와 위치에 따라 κ, λ, ι, μ, ν, β 등의 이성체

로 나뉘어진다^{2,3,7,8}). 이러한 다양성은 carrageenan을 추출하고자 하는 원료 해조의 종류와 가공 공정에 따라 다르게 나타나며 알칼리처리나 효소처리에 의해 보통 μ , ν 형의 carrageenan이, κ , ι 형의 carrageenan으로 전환되거나^{8,9}), λ 형이 κ 형으로 전환되는 것으로 알려져 있다^{2,3}). 겔형성 능력이 있는 κ -carrageenan과 ι -carrageenan의 경우도 그 물성학적 특성은 서로 상이한데, β -D-galactose-4-sulfate와 α -3,6-anhydrogalactose의 구조를 가진 κ -carrageenan이 형성하는 겔은 단단하고 강해서 부스러지기 쉬운 반면, β -D-galactose-4-sulfate와 α -3,6-anhydrogalactose-2-sulfate의 구조를 가진 ι -carrageenan이 형성하는 겔은 부드럽고 약한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다^{2,3,11}).

본 연구에서는 *Tichocarpus crinitus*로부터 열수 추출과정에 의해 κ -형인 KCl-insoluble carrageenan 획분과 λ 와 ι 의 혼합형인 KCl-soluble carrageenan 획분으로 분획하였으며, 이들 획분들의 제반 화학적 특성 및 물성학적 특성을 조사하여 겔화제 보다는 점도 증진제로서의 이용 가능성을 검토하였다.

본 연구에서는 *Tichocarpus crinitus*로부터 열수 추출과정에 의해 κ -형인 KCl-insoluble carrageenan 획분과 λ 와 ι 의 혼합형인 KCl-soluble carrageenan 획분으로 분획하였으며, 이들 획분들의 제반 화학적 특성 및 물성학적 특성을 조사하여 겔화제 보다는 점도 증진제로서의 이용 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

1. 재 료

본 실험에 사용한 *Tichocarpus crinitus*는 1996년 8월 Russia 극동 지방의 The Peter the Great Bay에서 채취하였으며, 채취후 즉시 acetone에 24시간 침지하여 색소를 제거하고, 풍건하여 사용할 때까지 상온에서 보관하였으며, carrageenan의 추출은 시료 일정량을 Fig. 1에서와 같은 방법으로 하여 KCl-insoluble carrageenan 획분과 KCl-soluble carrageenan 획분의 두 가지로 분획하였다.

2. 성분 분석

1) Total sulfate 분석

시료 5 mg을 Lahaye 등¹²)의 방법에 따라 처리한 후 2.0 mM Na_2CO_3 와 0.15 mM NaHCO_3 의 동량 혼합액을 2.0 ml/min의 유속으로 하여 Ionpak

Fast Anion Analytical Column(4 mm i.d \times 250 mm)과 conductivity detector를 사용하여 ILC (Dionex, U.S.A.)로 정량하였다.

2) 단백질 함량 측정

Bovine serum albumin(BSA)을 표준물질로 하여 Lowry 등¹³)의 방법에 따라 흡광도 750nm에서 측정하였다.

3) 구성당 분석

시료 5~10 mg을 Thomas 등¹⁴)의 방법과 Philip 등¹⁵)의 방법에 따라 처리한 후 유도체화¹⁶)한 것을 injection temperature 230°C, oven temperature 200°C, detector temperature 250°C로 조절하고 N_2 를 10.0 ml/min의 유속으로 하여 DB 225 capillary column(0.53 mm i.d. \times 30 m)과 flame ionization detector를 사용하여 GLC(Hewlett-packard GC 5890 II, U.S.A.)로 정량하였다.

4) 양이온 분석

시료 5 mg 에 HNO_3 10 ml를 넣고 Microwave digester(CEM MDS 2100, U.S.A)에서 약 3시간 처리 후 AAS(Hitachi Z-8100, Japan)로 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 을 정량하였다.

3. FT-IR spectroscopy

FT-IR spectrophotometer(Nicolet Magna IR 550-II, U.S.A)를 사용하여 wavenumber 2,000~600 cm^{-1} 까지 scanning하였다.

4. 점도 측정

열에 대한 안정성, 양이온에 의한 영향 및 산, 알칼리에 대한 안정성에 대하여 알아보기 위하여 0.5% 수용액으로 조제한 각각의 시료를 조건별로 처리하여 회전 점도계(cone /plate viscometer ; LV DV-II+, Brookfield, U.S.A)에 가하고 25°C에서 3분간 평형화시킨 후 그들의 점도를 측정하였다. 이 때 사용한 spindle은 CP-42(cone angle : 1.565°, cone radius : 2.4 cm)였으며 shear rate는 46.08 sec^{-1} 이었다.

결과 및 고찰

1. 시료의 성분조성

시료인 *Tichocarpus crinitus*는 Table 1에서와 같

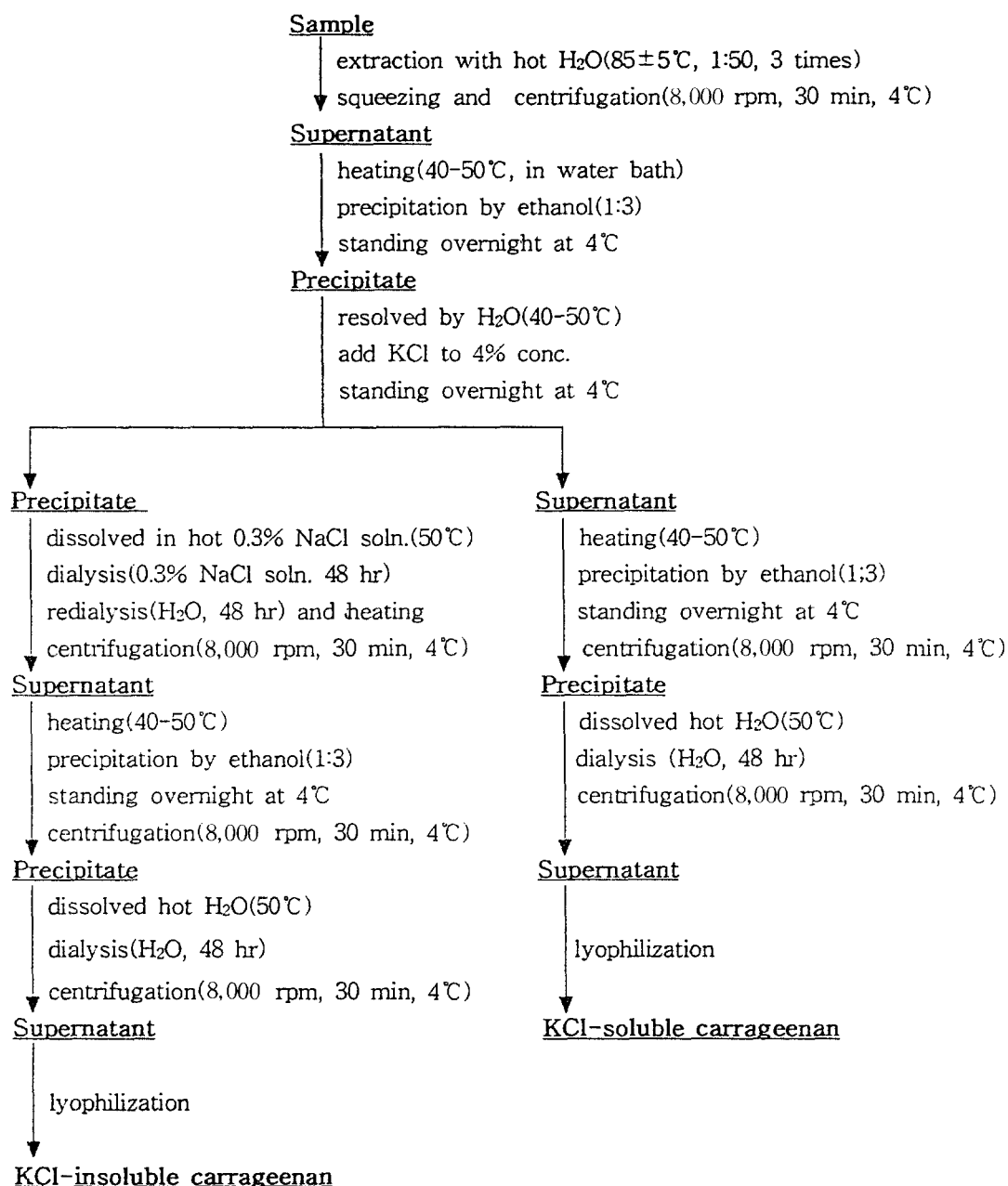


Fig. 1. Isolation procedure of carrageenan fraction from *Tichocarpus crinitus*.

Table 1. Chemical composition and yield of carrageenan from *Tichocarpus crinitus* (% dry weight)

	Yield	Total sulfate	Protein	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Gal	Xyl	Man	Glu	Rham
KCl-insoluble carrageenan	17.15	18.06	5.61	3.51	0.49	1.66	54.26	4.68	trace ⁽¹⁾	trace	N.D. ⁽²⁾
KCl-soluble carrageenan	3.52	24.06	5.20	5.32	0.61	2.80	33.54	5.48	4.32	trace	N.D.

trace⁽¹⁾ : less than 0.1%

N.D.⁽²⁾ : not detected

이 시료 중량에 대해 KCl-insoluble carrageenan은 17.15%의 수율을 나타내었고 total sulfate가 18.06%, 단백질 함량은 5.61%, K^+ 3.51%, Na^+ 0.49%, Ca^{2+} 1.66%를 함유하고 있었으며, KCl-soluble carrageenan은 3.52%의 수율을 나타내었고 total sulfate 24.06%, 단백질 함량 5.20%, K^+ 5.32%, Na^+ 0.61%, Ca^{2+} 2.8%가 함유된 것으로 나타났다.

한편, 구성당 조성을 분석한 결과 KCl-insoluble carrageenan의 경우 galactose가 54.26%로 가장 함유량이 많았고, xylose 4.68%, mannose와 glucose는 미량 검출되었다. 또한 KCl-soluble carrageenan은 galactose가 33.54%로 가장 함유량이 많았고, xylose 5.48%, mannose 4.32%, glucose가 미량 함유된 것으로 나타났으나, rhamnose는 양쪽 모두 검출되지 않았다.

2. Carrageenan type의 확인

KCl-insoluble carrageenan과 KCl-soluble carrageenan을 확인하기 위하여 FT-IR spectrum을 검토한 결과 KCl-insoluble carrageenan은 Fig. 2에서와 같이 κ -carrageenan의 특징인 α -3,6-anhy-

drogalactose와 β -D-galactose-4-sulfate를 나타내는 930 cm^{-1} 과 845 cm^{-1} 지역에서 peak가 발견되었으나, λ -carrageenan의 특징인 β -D-galactose-2-sulfate와 α -D-galactose-2,6-disulfate peak, 그리고 ι -carrageenan의 특징인 α -3,6-anhydrogalactose-2-sulfate peak는 나타나지 않았다. 이로써 KCl-insoluble carrageenan 확분은 지금까지 알려진 보고들^{17~20)} 및 표준품과의 비교에서도 동일한 경향의 spectrum을 나타내어 전형적인 κ -carrageenan으로 나타났다.

한편, KCl-soluble carrageenan 확분은 Fig. 3에서와 같이 λ -carrageenan의 특징적 구조인 β -D-galactose-2-sulfate의 peak가 830 cm^{-1} 지역에서 나타난 것을 비롯하여 전체적 spectrum의 경향은 표준품 λ -carrageenan의 pattern과 유사했으나, ι -carrageenan을 의미하는 α -D-3,6-anhydrogalactose-2-sulfate의 minor peak가 805 cm^{-1} 지역에서 형성된 것으로 볼 때 λ -carrageenan을 주로 하고 ι -carrageenan이 미량 함유된 λ , ι 혼합형 carrageenan으로 판단된다.

3. 점도에 미치는 영향 요인

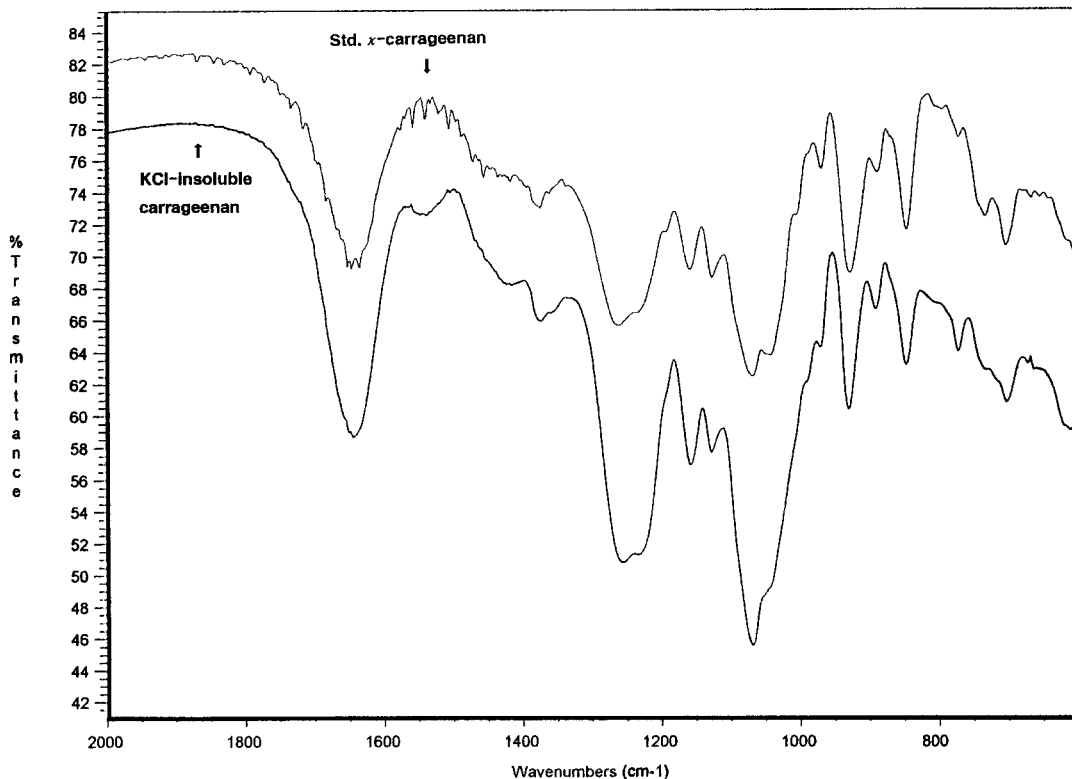


Fig. 2. FT-IR spectra of KCl-insoluble carrageenan from *Tichocarpus crinitus*.

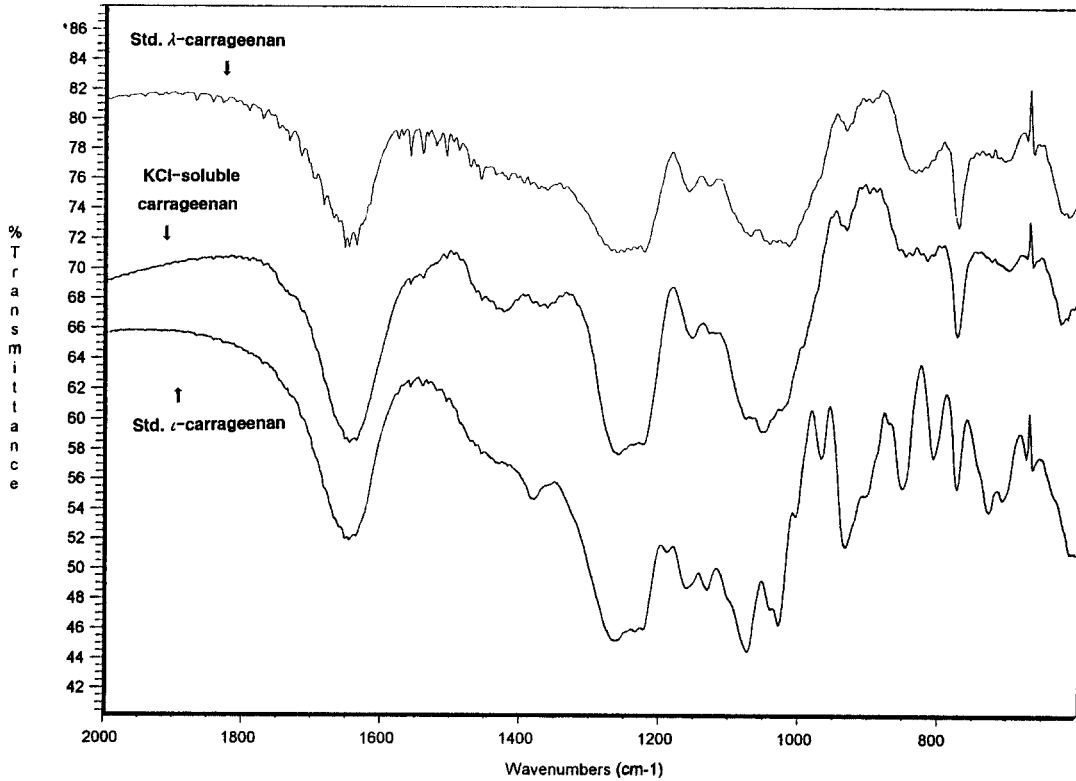


Fig. 3. FT-IR spectra of KCl-soluble carrageenan from *Tichocarpus crinitus*.

κ -carrageenan으로 확인된 KCl-insoluble carrageenan은 겔형성 능력이 있다고 알려진 기존의 보고들(2,3,7,21)과는 달리, 표준품 κ -carrageenan이나 다른 해조류에서 추출한 κ -carrageenan들 보다 현저히 낮은 겔 강도를 나타내었으며, KCl-soluble carrageenan 역시 겔강도가 나타나지 않았으며, KCl-insoluble carrageenan과 KCl-soluble carrageenan 수용액의 점도는 25℃, 0.5% 농도에서 각각 28, 22 cP 부근의 겔보기 점도를 나타내었으므로, 이들을 겔화제로 사용하기 보다는 점도 증진을 위한 목적으로 사용하고자 이들의 점도에 미치는 몇 가지 영향에 대하여 검토하였다.

1) 열 안정성

KCl-insoluble carrageenan과 KCl-soluble carrageenan을 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃에서 각각 1시간 동안 열처리한 후 4℃에서 하룻밤 방치하고, 이를 다시 25℃에서 2시간 평형화 시킨 후 그들의 점도를 측정하여 열에 대한 안정성을 검토한 결과 Fig. 4에서와 같이 각 온도에서 열 처리한 후의 점도 값은 초기값과 비교할 때 변화가 거의 없어 carrag-

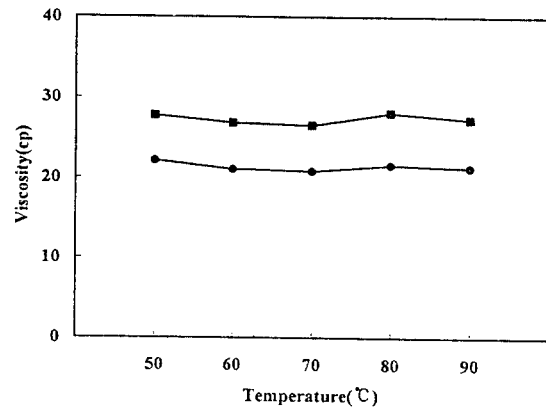


Fig. 4. Thermal stability on the viscosity of KCl-insoluble and KCl-soluble carrageenan from *Tichocarpus crinitus*.

- KCl-insoluble carrageenan
- KCl-soluble carrageenan

enan을 식품첨가물로 사용함에 있어 식품 제조시 열처리 공정이나 가열 저장에는 안정한 것으로 판단된다.

2) 양이온의 영향

KCl-insoluble carrageenan 과 KCl-soluble carrageenan에 대한 양이온의 영향을 조사하기 위하여 KCl과 CaCl₂를 각각 0.05 M, 0.1 M, 0.2 M이 함유 되도록 하여 25℃에서 30분간 정치한 후 점도를 측정하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

KCl-insoluble carrageenan의 경우 K⁺ 첨가에 따라 0.05 M에서 176%, 0.1 M에서 198%, 0.2 M에서 199%이상의 점도 증가를 나타내었다. 이는 κ-carrageenan의 경우 K⁺에 의하여 겔 형성능이 증가한다는 기존의 보고^{10,22)}들과는 상이한 특징적인 결과로써 FT-IR spectrum 상에서 κ-carrageenan으로 나타났음에도 점도 증대 효과가 나타난 것으로 미루어 겔화제보다는 점도 증진제로 이용하여야 할 것으로 판단된다.

이와는 대조적으로 KCl-soluble carrageenan의 경우 K⁺ 및 Ca²⁺의 첨가시 농도에 관계없이 급격한 점도 저하를 나타내었으며, 이는 FT-IR spectrum 상에서와 같이 λ, ι혼합형 carrageenan으로서 Ca²⁺ 존재시 겔 형성능력이 증가하는 ι-carrageenan의 존재에 의하여 겔화되면서 점도 저하 현상이 발생한 것으로 판단된다.

3) 산, 알칼리의 영향

KCl-insoluble carrageenan과 KCl-soluble carrageenan에 대한 산과 알칼리에 의한 영향을 알아보

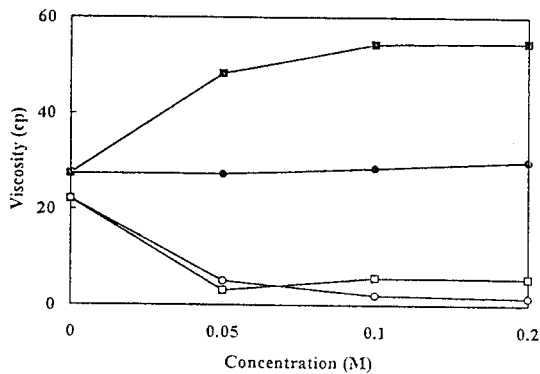


Fig. 5. Effect of K⁺ and Ca²⁺ on the viscosity of KCl-insoluble and KCl-soluble carrageenan from *Tichocarpus crinitus* at 25°C on 0.5% carrageenan solution.

- KCl-insoluble carrageenan + K⁺
- KCl-insoluble carrageenan + Ca²⁺
- KCl-soluble carrageenan + K⁺
- KCl-soluble carrageenan + Ca²⁺

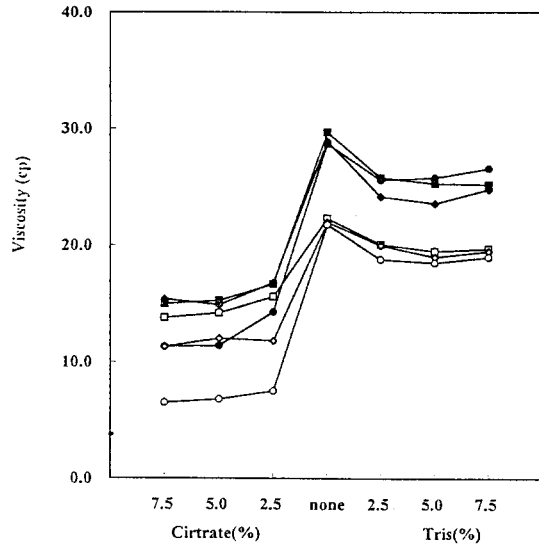


Fig. 6. Effect of acid and alkali on the viscosity of KCl-insoluble and KCl-soluble carrageenan from *Tichocarpus crinitus* at 25°C on 0.5% carrageenan solution.

- KCl-insoluble carrageenan ; control
- ◆- KCl-insoluble carrageenan ; after 1 hr
- KCl-insoluble carrageenan ; after 1 day
- KCl-soluble carrageenan ; control
- ◇- KCl-soluble carrageenan ; after 1 hr
- KCl-soluble carrageenan ; after 1 day

기 위해서 citric acid와 Tris(hydroxymethyl) aminomethane을 각각 2.5%, 5.0%, 7.5%가 되도록 혼합한 후 25℃에서 초기, 1시간 및 1일 동안 정치한 후 점도를 측정하여 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

KCl-insoluble carrageenan, KCl-soluble carrageenan 모두 산의 첨가에 의하여 급격한 점도 저하를 나타내었다. 즉 첨가 1시간 후에 농도에 관계없이 50% 정도의 안정성 저하 현상을 나타내었으며 특히 1일 후에는 30% 전후의 극히 낮은 안정성을 나타내어 첨가되는 양보다는 유기산의 존재 유무에 좌우되는 것을 알 수 있었다. 그러나 알칼리의 경우 농도와 기간에 관계없이 1일이 경과할 때까지도 높은 안정성을 나타내어 산과는 달리 물성에 별다른 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다. 이는 carrageenan이 일반적으로 알칼리 영역에서는 안정하나 산 영역에서는 쉽게 가수분해되며, pH 7에서 가장 안정하다는 보고들^{2,3,23)}과도 일치하는 것으로서 점도 증진을 위해서는 유기산 함유 식품보다 중성 및 미알칼리성 식품에 적용하는 것이 타당하리라 사료된다.

요 약

Russia 연안에서 채취한 홍조류인 *Tichocarpus crinitus*로부터 열수 추출한 KCl-insoluble carrageenan의 수율은 17.1%, KCl-soluble carrageenan의 수율은 3.52%였다. KCl-insoluble carrageenan의 경우 total sulfate 18.06%, protein 5.61%, K⁺ 3.51%, Na⁺ 0.49%, Ca²⁺ 1.66%, galactose 54.26%, xylose 4.68%, glucose, mannose가 소량(0.1% 미만) 검출되었고, KCl-soluble carrageenan의 경우 total sulfate 24.06%, protein 5.20%, K⁺ 5.32%, Na⁺ 0.61%, Ca²⁺ 2.80%, galactose 33.54%, xylose 5.48%, mannose 4.32%, glucose가 소량(0.1% 미만) 검출되었다.

FT-IR spectroscopy 측정 결과 KCl-insoluble carrageenan은 κ -carrageenan으로, KCl-soluble carrageenan은 λ -carrageenan이 주를 이루는 λ , ι -혼합형 carrageenan으로 나타났다.

KCl-insoluble carrageenan과 KCl-soluble carrageenan 수용액의 점도는 열 안정성 측정 결과 두 가지 획분 모두 90°C에서 1시간 정도까지도 안정한 것으로 나타났다.

KCl-insoluble carrageenan의 경우는 K⁺ 첨가에 의하여 두 배 정도까지의 점도 증가를 나타내었으나 Ca²⁺ 첨가에 의한 경우와 KCl-soluble carrageenan에 대하여 K⁺ 및 Ca²⁺을 첨가한 경우 모두 점도에 영향을 미치지 않았다.

산, 알칼리에 대한 안정성을 조사한 결과 두 가지 시료 모두 알칼리 존재에서는 안정하나 산의 존재에서는 급격한 안정성의 저하를 나타내었다.

이와 같은 결과로 볼 때 *Tichocarpus crinitus*로부터 열수 추출한 κ -carrageenan으로 판단되는 KCl-insoluble carrageenan은 KCl-soluble carrageenan과 함께 식품첨가물로 이용시 겔화제보다는 점도 증진제로의 이용이 기대된다.

감사의 말

본 연구는 1997년 경기대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Thomas, W. R. : *Thickening and gelling agent for food*(in Eng.), A. Imeson(ed.), Blackie Academic and Professional, London, p. 25-39 (1992).
2. Heyraud, A. Rinaudo, M. and Rochas, C. : *Introduction to Applied Phycology*(in Eng.), I. Akatsuka(ed.), Academic Publishing, Hague, The Netherlands, p. 151-176 (1990).
3. Guistm, G. Gordon : *Introduction to Applied Phycology*(in Eng.), I. Akatsuka(ed.), Academic Publishing, Hague, The Netherlands, p. 391-400 (1990).
4. M. Eugenia Gonzalez, Balbino Alarcon and Luis Carrasco : Polysaccharides as antiviral agent, antiviral activity of carrageenan, *Antimicrobial agents and chemotherapy*, Sep., 1388-1393 (1987).
5. Lijour, Y., Gentric, E., Deslandes, E. and Guezenec, J. : Estimation of the Sulfate Content of Hydrothermal Vent Bacterial Polysaccharides by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Analytical Biochemistry*, 220, 244-248 (1994).
6. Koichi Okutani : Antiviral activity of sulfated derivatives of a fucosamine containing polysaccharide of marine bacterial origin, *Nippon suisan gakkaiishi*, 58(5), 927-930 (1992).
7. Takashi Nishino and Terukazu Nagumo : Anticoagulant and antithrombin activities of oversulfated fucans, *Carbohydrates Research*, 229, 335~362 (1992).
8. Donald W. Renn, Gertrudes A. Santos, Lisa E. Dumont, Charles A. Parent, Norman F. Stanley, Dimitri J. Stancioff & Kenneth B. Guiseley : β -Carrageenan : Isolation and characterization, *Carbohydrate Polymers*, 22, 247-252 (1993).
9. Rainer A. Hoffmann, Michael J. Gidley, David Cooke and William J. Frith : Effect of isolation procedures on the molecular composition and physical properties of *Eucheuma cottonii* carrageenan, *Food Hydrocolloids*, 9(4), 281-289 (1995).
10. Ainsworth, P. A. and Blanshard, J. M. V. : The effect of heat processing on the structure and rheological properties of carrageenan gels, *J. Food Technol.*, 14, 141-147 (1979).
11. Kwan F. Wong and James S. Craigie : Sulfhydrolase Activity and Carrageenan Biosynthesis in *Chondrus crispus*(Rhodophyceae), *Plant Physiol.*, 61, 663-666 (1978).
12. Lahaye, M. & Axelos, M. A. V. : Gelling properties of water-soluble polysaccharides from proliferating marine green seaweeds(*Ulva* spp.), *Carbohydrate Polymers*, 22, 261-265 (1993).
13. Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Fan, A. L. and Randall, R. J. : Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, 193, 265 (1951).
14. Thomas, M. Jones and Peter Albersheim : A gas

- chromatographic method for the determination of aldose and uronic acid constituents of plant cell wall polysaccharides, *Plant Physiol.*, **49**, 926-936 (1972).
15. Philip J. Harris, Robert J. Henry, Anthony B. Blakeney, and Bruce A. Stone : An improved procedure for the methylation analysis of oligosaccharides and polysaccharides, *Carbohydrate Research*, **127**, 59-73 (1984).
 16. Sloneker, J. H. : *Gas liquid chromatography alditol acetate in Whistler RL. Betmiller JN methods in carbohydrate* (in Eng.), Chemistry and Academic press, New York, p. 20-24 (1972).
 17. Thierry Chopin and Ellen Whalen : A new and rapid method for carrageenan identification by FT-IR diffuse reflectance spectroscopy directly on dried, ground algal material, *Carbohydrate Research*, **246**, 51-59 (1993).
 18. Ruth Falshaw, Richard H. Furneaux, Herbert Wong, Ming-Long Liao, Antony Bacic, Suwalee Chandkrachang : Structural analysis of carrageenans From Burmese and Thai samples of *Cat-enella nipae Zanardini*, *Carbohydrate Research*, **285**, 81-98 (1996).
 19. Min-feng Lai, Chin-Fung Liand Cheng-yi Li : Characterization and thermal behavior of six sulphated polysaccharides from seaweeds, *Food Hydrocolloids*, **8**(3~4), 215-232(1994).
 20. Toshiharu Yamada, Akira Ogamo & Yasuhito Nakagawa : A new chromatographic procedure for separation of typical λ -type molecular species from commercial λ -carrageenan, *Carbohydrate Polymers*, **20**, 285-289 (1993).
 21. Satish K. Singh and Sven P. Jacobsson : Kinetic of acid hydrolysis of κ -carrageenan as determined by molecular weight (SEC-MALLS-RI), gel breaking strength, and viscosity measurements, *Carbohydrate Polymers*, **23**, 89-100 (1994).
 22. Wei Zhang, Lennart Piculell, Svante Nilsson : Cation specificity and cation binding to low sulfated carrageenans, *Carbohydrate Polymers*, **23**, 105-110 (1994).
 23. Tanaka, R., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H, and Phillips, G. O. : Differential scanning calorimetric studies of Philippines natural grade κ -carrageenan, *Food Hydrocolloids*, **10**(4), 441-444 (1996).

(1998년 1월 21일 접수)