

BOŻENNA CHECHELSKA, TADEUSZ URBAŃSKI

Otrzymywanie kwasu alginowego z morskczynu pęcherzykowatego

STRESZCZENIE

Zbadano, że zawartość kwasu alginowego w morskczynie pęcherzykowatym, *Fucus vesiculosus*, z wybrzeża Morza Bałtyckiego, zbieranym w miesiącach lipiec — sierpień wynosiła około 12% licząc na suchy surowiec.

WSTĘP

Jeszcze na jesieni 1949 r. rozpoczęto w Zakładzie Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej badania nad wykorzystaniem alg z Morza Bałtyckiego do otrzymywania kwasu alginowego. Z przyczyn niezależnych od autorów praca musiała ulec przerwaniu. W dwa lata później inicjatywę podjął Główny Instytut Przemysłu Rolnego i Spożywczego i w ramach pracy zleconej przeprowadzono badania nad wydobywaniem kwasu alginowego z morskczynu pęcherzykowatego (*Fucus vesiculosus*), pospolitego na naszym wybrzeżu bałtyckim. Chodziło o stwierdzenie, ile kwasu alginowego uda się wyekstrahować z morskczynu i czy otrzymany produkt będzie się nadawał do celów praktycznych.

I. STRESZCZENIE WAŻNIEJSZYCH PRAC NA TEMAT KWASU ALGINOWEGO

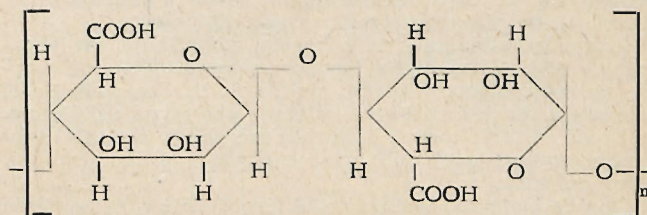
Kwas alginowy jest polisacharydem, którego obecność wykrył Stanford jeszcze w roku 1881 (52). Stwierdzono występowanie kwasu alginowego w morskich wodorostach brązowych *Phaeophyceae* w rodzinach *Macrocystis* (*M. pyrifera*, *M. integrifolia*), *Laminaria*, (*L. saccharina*, *L. digitata*, *L. Cloustoni*), *Fucacea*, (*F. vesiculosus*, *F. serratus*, *F. evanescens*), *Durvillaea antarctica*, *Durvillea utilis*, *Sargassum ascopylum nodosum*, *Chorda filum* i innych.

Zawartość kwasu alginowego jest w różnych wodorostach różna i waha się 10÷33%. Charakterystyczne jest występowanie kwasu alginowego w wodorostach mórz północnych obu półkul. Kwas alginowy odgrywa rolę koloidu ochronnego w wodorostach: powstrzymuje wymrażanie cieczy tkankowej (48). W związku z tą rolą jego zawartość zmienia się w zależności od pory roku (6, 32, 34, 47). Badania wykazały maksimum zawartości kwasu alginowego w wodorostach zbieranych w miesiącach zimowych i wczesną wiosną. W miarę ocieplania, w lecie, zawartość spada, minimum stwierdzono na jesieni. Wahania są dość znaczne, ilustruje je tablica 1.

Tablica 1
ZAWARTOŚĆ KWASU ALGINOWEGO W WODOROSTACH

Gatunek	Pochodzenie	Zawartość w miesiącach			
		styczeń	kwiecień	sierpień	listopad
<i>Fucus</i> (32)	Morze Bałtyckie	—	21%	—	0%
<i>Laminaria</i> (32)	Morze Bałtyckie	—	26%	—	3%
<i>L. digitata</i> (32)	Morze Północne	—	—	—	—
<i>L. saccharina</i> (6)	(Szkocja)	27%	—	19%	—
	Morze Północne	—	—	—	—
	(Szkocja)	23%	—	12%	—

Budowa kwasu alginowego początkowo była niewyjaśniona. Dopiero w 1929 r. zbadano, że jest to polimer kwasu d-manuronowego o wzorze sumarycznym $(C_6H_8O_6)_n$ (39, 40). Ciężar cząsteczkowy jest wysoki, uzyskiwane wartości, zależnie od sposobu wyodrębnienia, wahały się 48000÷185000 (12). Podawany obecnie wzór przyjmuje połączenie reszt d-manuronidów między atomami węgla 1,4' wiązaniami β -glikozydowymi:



W wodorostach kwas alginowy występuje jako mieszanina kwasu i soli wapniowej oraz magnezowej.

Kwas alginowy praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie (0,07% w 15%) i w rozpuszczalnikach organicznych (46). Sole alkaliczne, amonu i magnezowa rozpuszczają się w wodzie, sól wapniowa i sole większości metali są w wodzie nierozpuszczalne (12,46).

Mimo że kwas alginowy odkryto tak dawno, znalazł on zastosowanie i produkuje się go metodą przemysłową dopiero od 15 lat.

Kwas alginowy ma zdolność chłonięcia ogromnej ilości wody (kilkaset procentów wagowych), a jego sole, przede wszystkim sodowa i amonowa, tworzą bardzo lepkie roztwory i dzięki temu doskonale nadają się jako zagęszczacze, środki wiążące, emulgatory, stabilizatory w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym i innych. W wielu przypadkach doskonale mogą zastąpić takie środki, jak: gumę arabską, tragakantę, metylo-celulozę (tylozę), agar-agar, żelatynę, pektynę. Często również stosuje się alginiany w mieszaniu z tymi środkami (24). Za granicą poważne ilości alginianu zużywa się przy produkcji lodów, gdzie służy jako stabilizator, nadaje głęboką, jednolitą strukturę i zapobiega tworzeniu się kryształów lodu (26,53).

Stabilizowane alginianem lody mają niższą szybkość topnienia niż stabilizowane pektyną, agar-agarem, czy żelatyną (3). Używa się go do produkcji galaretek, dżemu, sosów, majonezów (48), do klarowania wina podobnie jak żelatynę (33). Wyższość alginianu nad pektyną polega na tym, że nie wymaga stosowania cukru, podczas gdy do osiągnięcia galaretowacenia pektyn konieczne jest stężenie nie mniejsze niż 50% cukru. W porównaniu z tragakantą nie traci lepkości w niskich temperaturach, w przeciwieństwie do żelatyny nie traci swych wartości przy podgrzaniu. W kosmetyce stosuje się go do kremów, past do zębów, fiksatyw do włosów, płynów zmywających (20). W przemyśle farmaceutycznym używa się kwas alginowy i alginiany do maści, tabletek, pigułek. Stwierdzono, że błona, gaza z alginianu sodu jest hemostatykiem i zostaje zaabsorbowana przez tkanki, skąd możliwość zastosowania w chirurgii (7, 16). W dentystyce służą alginiany do sporządzania mas do odcisków (42). W przemyśle farb mogą zastąpić kazeinę: jako emulgator stosuje się alginian amonowo-cynkowy (10).

W przemyśle gumowym stosuje się alginian amonu do lateksu jako doskonały środek „kremujący” (14). W przemyśle mas plastycznych używa się alginiany jako koloidy ochronne przy prowadzeniu polimeryzacji emulsyjnej, aby ochronić przed przedwczesnym wytrącaniem bądź emulsji monomeru, bądź emulsji polimeru, także aby zapobiec zraśnianiu się lepkich cząstek (aglomeracja) np. w przypadku metakrylanu metylu (19), etylowinylbenzenu. Były również robione próby otrzymywania włókien z kwasu alginowego: lepkie roztwory alkaliczne dają się prząść systemem włókien

wiskozowych (9,50). Nitki są odporne na kwasy, nieodporne na alkalia. W celu uodpornienia na alkalia próbowano impregnować żywicami, np. formaldehydomocznikami (11), lub traktować włókna solami chromu, berylu (2).

W przemyśle włókienniczym alginiany zastąpić mogą krochmal. Służą także do impregnowania tkanin, pokrywania papieru. Amoniakalny alginian glinu po wyschnięciu daje powłokę nierozpuszczalną w wodzie.

Kwasu alginowego nie udawało się przez długi czas zestryfikować z dobrym wynikiem. Łagodne warunki prowadzenia reakcji pozostawiały kwas alginowy niezmienny, dostatecznie drastyczne warunki prowadziły do dalekiej redukcji wielkości cząsteczek, zniszczenia własności koloidalnych i praktycznej wartości produktu. Dopiero przed paru laty ogłoszono metodę otrzymywania estrów kwasu alginowego i glikoli działając tlenkami alkilenów (54). W metodzie tej zachodząca degradacja jest nieznaczna. Do handlu wprowadzono alginian glikolu propylenowego. Związek ten dobrze rozpuszcza się w wodzie, dając lepkie roztwory o dobrych własnościach emulgujących. W porównaniu z alginianem sodu ma on tę zaletę, że rozpuszcza się w roztworach kwasów, które wytrącają z alginianu sodu nierozpuszczalny kwas alginowy.

Roztwory alginianu sodu często modyfikuje się przez dodanie niewielkich ilości trudno rozpuszczalnych soli wapnia, np. cytrynianu, winianu, siarczanu. Bardzo małe ilości zwiększają lepkość roztworu, większe powodują gelifikację. Szybkość reakcji można kontrolować przez dodanie substancji wytrącającej lub wiążącej jon gelifikujący, np. fosforanu sodu.

Oprócz alginianu sodu do niektórych celów, szczególnie do emulgowania olejów, stosuje się alginian trójetanolaminy.

Wobec stosowania alginianu do produktów spożywczych, badano jego toksyczność. W małych ilościach jest zupełnie nieszkodliwy (17,41). W dużych dawkach stwierdzono u zwierząt doświadczalnych działanie przyspieszające sedimentację czerwonych komórek krwi (49). Prawdopodobnie toksyczność spowodowana jest wytrącaniem nierozpuszczalnego alginianu wapnia z krwi. U osób spożywających 8 g alginianu sodu dziennie nie stwierdzono jednak wpływu na absorpcję wapnia (36). W związku ze stosowaniem kwasu alginowego w skali przemysłowej rozwinęły się i uległy udoskonaleniu metody jego otrzymywania. Ulepszanie metod szło w kierunku otrzymania możliwie jak najkorzystniejszych, bezbarwnych produktów o jak największej lepkości. Lepkość jest ściśle związana ze stopniem polimeryzacji; ponieważ wiele czynników depolimeryzuje kwas alginowy, należało bądź ich unikać, bądź skrócić czas ich działania.

Wśród czynników wywołujących degradację wielkości cząsteczek wymienić należy: działanie kwasów mineralnych, podchlorynu i chloru (27,55), ogrzewanie powyżej 100° lub długotrwałe ogrzewanie w temperaturze powyżej 50°. Należy również zaznaczyć, że depolimeryzacja roztworu alginianu sodu zachodzi bardzo wolno samorzutnie, długie przechowywanie obniża więc własności (15). Pewne działania stabilizujące ma alkohol. Dla ułatwienia ekstrakcji, usunięcia związków nieorganicznych, stosuje się wstępne mycie wodorostów wodą, rozcieńczonym kwasem solnym (0,33÷5%) (27,44,46,39,58), rozcieńczonym kwasem siarkowym 0,2 n (45), 5—10% (21), roztworem chlorku wapnia (22,58). Opatentowano również działanie formaldehydem na wymyte (odmineralizowane) wodorosty, lub innym związkiem powodującym koagulację protein, jak kwas taninowy. Skoagulowane w ten sposób proteiny wiążą celulozę i adsorbują związki barwne, powodując tym samym oczyszczenie roztworu alginianu sodowego (23).

Właściwą ekstrakcję prowadzi się roztworem węgla sodu lub wodorotlenkiem sodu. Podane stężenia roztworów wahają się 0,2÷5% (1,5,31,22,20,44,46), czas ekstrakcji od paru godzin do 1 doby. Ekstrakcję prowadzi się zazwyczaj w temperaturze 60°; jeżeli stosuje się ogrzewanie, to nie może trwać ono dłużej niż parę godzin i temperatura nie powinna przekraczać 70° (44,56). Niektóre metody podają ekstrakcję pod ciśnieniem 0,5 atm przez 1/2 godz. (46). Ciśnienie nie może być wysokie i trwać zbyt długo, ponieważ kwas alginowy ulega rozkładowi.

Brązowe algi dają roztwory alkaliczne prawie czarne, a wytrącony z nich kwas alginowy jest brązowy, wobec czego konieczne staje się bielenie. Prowadzi się bądź bielenie roztworu, bądź bielenie wytrąconego kwasu alginowego lub soli wapniowej (4,27). Najczęściej stosowanym środkiem jest podchloryn sodowy (1,45), lecz używano

również dwutlenku chloru, dwutlenku siarki (57), hydro-sulfitu, — rzadziej stosowano galaretki lub proszki odbarwiające (22), węgiel kostny lub drzewny (8).

Poważną trudność stanowi sączenie roztworów, które zwykle trwa długo i jest kłopotliwe. Żeby przyspieszyć sączenie, stosuje się filtry pomocnicze piaskowe, z ziemi okrzemkowej (27). Aby uniknąć sączenia, niektóre metody podają klarowanie roztworów przez przepuszczanie gazu, np. powietrza, tlenu (25). Pęcherzyki gazu, unosząc się ku powierzchni, porywają celulozę razem z zanieczyszczeniami, które można łatwo usunąć. Zamiast sączenia można stosować odwirowywanie (22).

Kwas alginowy wytrąca się za pomocą kwasu solnego lub siarkowego przy $pH < 4$ (1,5,37). Można również wytrącić sól wapniową, którą rozkłada się działając kwasem (7,43). Ponieważ kwasy, jak zaznaczono, depolimeryzują kwas alginowy, należy skrócić czas zetknięcia z kwasem mineralnym i szybko wymywać. Kwas alginowy wytrąca się w postaci galaretki, zawierającej bardzo dużo wody, którą usuwa się przez kolejne wymywanie coraz bardziej stężonym alkoholem (29,30,39). Bezpośrednie suszenie doprowadziłoby do utworzenia masy rogowej, trudnej do sproszkowania (29). Sypką galaretkę suszy się w temperaturze 50÷60°.

Sole kwasu alginowego otrzymuje się przez rozpuszczenie kwasu w roztworze odpowiedniego węgla lub wodorotlenku i następnie wysuszenie w temperaturze 50÷60° najlepiej w próżni, by uniknąć depolimeryzacji. Sole: sodowa, potasowa, amonowa i magnezowa dobrze rozpuszczają się w wodzie. Rozpuszczenie zachodzi w porównaniu z innymi środkami galaretującymi łatwo, jeżeli postępuje się właściwie: należy alginian sodu rozrobić najpierw z małą ilością wody na pastę, a dopiero po dobrym rozmieszaniu dolewać stopniowo resztę wody. Przy bardzo szybkim i sprawnym mieszanii można sypać proszek alginianu porcjami do wody. Wszystkie związki, które mają wchodzić w skład mieszaniny, miesza się najpierw z alginianem sodu, a dopiero potem dodaje wody.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano suszony morskiczyn pęcherzykowaty, *Fucus vesiculosus*, zbierany na naszym wybrzeżu w miesiącach lipiec — sierpień, dostarczony przez Przemysł Zielarski. Morskiczyn mielono i wydobywano z niego kwas alginowy za pomocą następujących metod.

W pierwszej metodzie wymywano wodorosty 0,5% kwasem solnym i wodą, ługowano 3-krotnie 5% roztworem węgla sodowego. Roztworu nie bielono. Kwas alginowy wytrącono za pomocą kwasu solnego. Wytrącony kwas przemycano wodą i alkoholem, rozpuszczono w roztworze węgla sodu, wytrącono ponownie i przemycano, jak poprzednio.

Druga metoda polegała na wymywaniu wodorostów rozcieńczonym kwasem solnym i wodą, ekstrakcji 4% roztworem węgla sodu i wytrąceniu kwasem solnym. Wytrącony kwas alginowy przemycano wodą i przez działanie alkalicznym roztworem podchlorynu sodu osiągnęto rozpuszczenie i odbarwienie roztworu. Z roztworu wytrącono kwas alginowy kwasem solnym. Wytrącony kwas wymywano wodą i alkoholem.

W trzeciej metodzie wymywano wodorosty rozcieńczonym kwasem solnym, ekstrahowano roztworem węgla sodu i wytrącano kwasem solnym. Wytrącony kwas przemycano dwukrotnie wodą i nie przeprowadzając do roztworu, odbarwiono działając podchlorynem sodu — roztworem nasyconym chlorem do zaniku reakcji alkalicznej. Odbarwiony kwas przemycano wodą i alkoholem.

W czwartej metodzie — wymywanie prowadzono, jak w poprzedniej, za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego, ekstrakcję prowadzono 2% roztworem węgla sodu. Otrzymywane roztwory zadawano roztworem podchlorynu sodu i z odbarwionego roztworu wytrącano kwasem solnym kwas alginowy, który myto, jak poprzednio.

Zamiast podchlorynu sodu do bielenia stosowano w tej metodzie również 0,35% roztwór wodny dwutlenku chloru, otrzymany w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej. Wypróbowanie dwutlenku chloru było o tyle ciekawe, że jest to nowy środek bielący, w Polsce dotąd nie produkowany i nie stosowany. Dwutlenek chloru znajduje coraz większe zastosowanie za granicą jako środek bielący, który nie powoduje depolimeryzacji.

Piąta metoda polegała na wmywaniu wodorostów 1% roztworem chlorku wapnia, następnie wodą destylowaną, 0,5% kwasem solnym i znowu wodą. Ekstrakcję prowadzono 2% roztworem węglanu sodowego z roztworu wytrącano alginian wapnia, na który działano podchlorynem sodu. Odbarwiony alginian wapnia rozkładano kwasem solnym. Kwas alginowy przemywano wodą i alkoholem. Zamiast odbarwiania podchlorynem sodowym próbowano w tej metodzie (3) odbarwiać wodnym roztworem dwutlenku siarki. Zmieniano również stężenia roztworów węglanu sodu z 4% na 2%, ilość zużywanego podchlorynu i czas wmywania oraz ekstrakcji i bielenia.

Sól sodową przyrządzono przez rozpuszczenie kwasu w roztworze węglanu sodu i odparowanie roztworu w próżni.

Tablica 2

ZESTAWIENIE WYNIKÓW

Nr me- lody	Wydaj- ność %	Kolor produktu	Lepkość roz- tworu w cps.		U w a g i
			1%	3%	
			w temp. 20°		
1a	11,05	jasnobrązowy	30		niebielony, dwu- krotnie wytrą- cany
1c	12,0	jasnobrązowy	36		niebielony, raz wytrącany
2a	11,2	biały	4		bielony NaClO długo
2b	11,4	jasnobrązowy	20		bielony NaClO, mniejszą ilością
2c	11,3	kremowy	16		bielony NaClO krócej
3a	11,65	kremowy	28		bielony NaClO bez rozpuszcza- nia
3b	8,4	kremowy	17	234	z dwóch eks- trakcji
3c	11	jasnobrązowy	26		bielony SO ₂
4a	11,3	jasnokremowy	30	426	bielony NaClO
4b	8,6	kremowy	19		z dwóch eks- trakcji
4c	11	biały	33		bielony ClO ₂
5	11	jasnobrązowy	24		wytrącano algi- nian wapnia

III. WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

Uzyskiwane wydajności kwasu alginowego wahały się niewiele w zależności od metody wydobywania 11–12%; lepkość wahała się natomiast dość znacznie 4–36 cps dla 1% roztworu w 20°C przy pH = 6. Stwierdzono, że duży wpływ na lepkość ma bielenie: ilość użytego podchlorynu i czas bielenia. Produkty słabiej i krócej bielone dawały z reguły lepszą lepkość. Ze środków bielących dwutlenek siarki okazał się mało skuteczny w porównaniu z podchlorynem sodu, który bielił bardzo dobrze. O 10% lepszą lepkość bezbarwnego (praktycznie) produktu uzyskano przy zastosowaniu do bielenia dwutlenku chloru.

Czas ekstrakcji i liczba ekstrakcji odgrywa również poważną rolę: z pierwszych dwóch ekstrakcji otrzymywano o 30% mniej kwasu alginowego i miał on niższą lepkość niż z dalszych ekstrakcji, co jest zrozumiałe, ponieważ szybciej rozpuszczają się polimery o mniejszym ciężarze cząsteczkowym.

Wstępne wmywanie wodorostów kwasem solnym jest korzystne. Z metod najlepsza okazała się metoda 4 a. Daje

dobrą wydajność, produkt prawie bezbarwny o dobrej lepkości i jest znacznie prostsza niż inne metody. Najbardziej kłopotliwa i pracochłonna jest metoda 5.

1. Streszczenie wyników pracy

Stwierdzono, że zawartość kwasu alginowego w morszczyńce pęcherzykowym — *Fucus vesiculosus*, dostarczoną przez Centralę Zielarską i według uzyskanych informacji zbieraną w miesiącach lipiec—sierpień, wynosiła około 12%.

Wypróbowano kilka metod wyekstrahowania kwasu alginowego i jego oczyszczenia. Za najlepszą metodę uznano wmywanie wodorostów 0,5% kwasem solnym, 4-krotną ekstrakcję 2% roztworem węglanu sodu, bielenie ekstraktów podchlorynem sodu lub dwutlenkiem chloru (prowadzone szybko, unikając nadmiaru podchlorynu) wytrącanie kwasem solnym i przemywanie surowego kwasu alginowego wodą i alkoholem.

2. Propozycje praktycznych zastosowań

Na podstawie danych z literatury należy przypuszczać, że da się uzyskać lepszą wydajność kwasu alginowego, jeżeli zbiór wodorostów przeprowadzić wcześniej wiosną w miesiącach marzec—kwiecień. Przy otrzymanej obecnie wydajności wobec bardzo niskich kosztów surowca, produkcja może okazać się opłacalna.

Lepkość otrzymanego alginianu sodowego nie osiąga maksymalnych wartości, podawanych dla alginianów (które dochodzą do 1000 cps przy roztworze 1%), lecz do wielu celów praktycznych jest zupełnie wystarczająca.

W tablicy zestawiono dla porównania własności znajdujących się w sprzedaży alginianów zagranicznych.

Tablica 3

PORÓWNIANIE WŁASNOŚCI ALGINIANÓW

Lp.	Nazwa produktu	Kolor	Rozdrobnienie	Roztwór 1 %		pH	Lepkość w cps
				barwa	klarowność		
1	Manucol SS/LM Batch Ref. 41371	kremowy	drobny proszek	bezbarwny	lekko mętny	6	125
2	Manutex SA/KR Batch Ref. 46001	jasnobrązowy	grubszy niejednaki	żółtawy	mętny	6	927
3	Welgum SA/WH/R Batch Ref. 47731	kremowy jasnobrązowy	bardzo drobny	żółtawy	b. mętny osiada dużo ciężkiego osadu	8,5	33*)
4	Welgum SA/WH Batch Ref. 41071	jasnobrązowy	drobny	żółtawy	b. mętny osiada osad	9	41,6 *)

*) Roztwory tak mętne, że z trudem można oznaczyć lepkość. Uwaga: Lepkość oznaczano w viskozymetrze Höpplera.

Dla zbadania możliwości praktycznego zastosowania krajowego alginianu przesłano próbkę otrzymanego alginianu w postaci 10% neutralnego roztworu wodnego do Działu Kosmetycznego Głównego Instytutu Przemysłu Rolnego i Spożywczego. Zbadano przydatność do wyrobu pasty do zębów i gliceryny zagęszczonej. Stwierdzono, że otrzymany alginian doskonale nadaje się do produkcji pasty do zębów. Natomiast do gliceryny zagęszczonej jego lepkość jest za niska.

WYKAZ PIŚMIENICTWA

1. Alegre M., Aldea A. — Anal. quim. pharm. Nr 35, 7 (1945; Chem. Abstr. 40, 2930 (1946))
2. Amer. pat. 2409319 — Chem. Abstr. 41, 693 (1947)
3. Antonow P. — Miasnaja i molocznaia prom. SSSR. 1946, Nr 4, 57; Chem. Abstr. 41, 5645 (1947)
4. Bashford L. A., Thomas R., Woodward F. — J. Soc. Chem. Ind. 69, 337 (1930); Chem. Abstr. 45, 4376 (1951)
5. Berthier R., Labour J. — Franc. pat. 946267 (1947); Chem. Abstr. 45, 4032 (1951)
6. Black W. — J. Soc. Chem. Ind. 67, 172 (1948); Chem. Abstr. 43, 278 (1949)
7. Blaine G. — Ann. Surg. 125, 102 (1947); Chem. Abstr. 41, 5153 (1947)
8. Bryt. pat. 541847
9. Bryt. pat. 569212; Chem. Abstr. 41, 4928 (1947)
10. Bryt. pat. 571657; Chem. Abstr. 41, 2910 (1947)
11. Bryt. pat. 575611; Chem. Abstr. 41, 6774 (1947)

12. Chem. Eng. News; 23, 1717 (1945)
13. Colonn P. — Teintex 4, 653 (1939); Chem. Abstr. 34, 2183 (1940)
14. Davey E., Sahar K. — Trans. Inst. Rubber Ind. 23, 77 (1947); Chem. Abstr. 42, 2126 (1948)
15. Diez E., Acale R. — Annal real. soc. espan. 46, B, 441 (1950); Chem. Abstr. 45, 5000 (1951)
16. Fairbairn J., Whittle T. — Pharm. J. 160, 149 (1948); Chem. Abstr. 42, 4714 (1948)
17. Feldman H., Urbach K., Naegerle Ch., Regau F. — Prac. Soc. Exptl. Biol. Med. 79, 439 (1952); Chem. Abstr. 46, 5717 (1952)
18. F. I. A. T. 957
19. Fingauz S. M. — ZSRR Pat. 67259 (1946); Chem. Abstr. 42, 5266 (1948)
20. Frederici N. — Soap. sanitat. chemicals 23, Nr 3, 35, 90 (1947); Chem. Abstr. 41, 4322 (1947)
21. Franc. pat. 948814 (1949); Chem. Abstr. 45, 3967 (1951)
22. Gloahec Le V., Herter J. R. — Amer. Pat. 2128551 (1938)
23. Gloahec Le V., Herter J. R. — Amer. Pat. 2163147 (1938)

24. Gloahec Le V. — Amer. Pat. 2430180 (1947); Chem. Abstr. 42, 778 (1948)
25. Gloahec Le V. — Niem. Pat. 701240; Chem. Abstr. 35, 7432 (1941)
26. Gloahec Le V. — Amer. Pat. 2445750; Chem. Abstr. 42, 6962 (1948)
27. Green H. C. — Amer. Pat. 2036934 (1938)
28. Hayashi K. — J. Soc. Agr. Taihoku Imp. Univ. 13, 321 (1941); Chem. Abstr. 42, 5245 (1948)
29. Hirst E. L., Jones J. R., Jones W. O. — J. Chem. Soc. 1939, 1882
30. Inokucki K. — Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ. Ser. C. Chem. 1, 109 (1950); Chem. Abstr. 46, 2687 (1952)
31. Kasawara F. — Jap. pat. 179983 (1949); Chem. Abstr. 45, 9776 (1951)
32. Kirschnick H. — Die Pharmazie 5, 598 (1950)
33. Kulinskaja N. A. — Winodol i winogradarstwo SSSR. 7, Nr 8, 18 (1947); Chem. Abstr. 42, 4303 (1948)
34. Macpherson M., Young G. — Can. J. Botany 30, 67 (1952); Chem. Abstr. 46, 5149 (1952)
35. Margottom P. — Franc. pat. 957053 (1930); Chem. Abstr. 45, 9198 (1951)
36. Mills J. Reed. F. — Bioch. J. 41, 273 (1947); Chem. Abstr. 42, 652 (1948)
37. Miyake K., Hayashi K. — J. Soc. Trop. Agr. Taihoku Imp. Univ. 11, 95, 290, 204 (1939); Chem. Abstr. 34, 6326
38. Miyazaki S., Matsumura M. — Jap. pat. 180787 (1949); Chem. Abstr. 46, 6780 (1952)
39. Nelson W., Cretcher L. — J. Am. Chem. Soc. 51, 1914 (1929)
40. Nelson W., Cretcher L. — J. Am. Chem. Soc. 54, 3409 (1932)
41. Nilson H., Wagner J. — Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 76, 630 (1951); Chem. Abstr. 43, 6743 (1951)
42. Noyes S. — Amer. Pat. 2434005 (1948); Chem. Abstr. 42, 1763 (1948)
43. Poulverel A., Roquerbe P. — Franc. pat. 871996 (1942); Chem. Abstr. 43, 4792 (1949)
44. Pribytkowa N. A. — Trudy Archangiel. Wodoroslewowo Naucz. Issled. Inst. 1938, 175; Chem. Abstr. 35, 3002 (1941)
45. Rose R. — Can. J. Technol. 29, 19 (1951); Chem. Abstr. 45, 4377 (1951)
46. Rozyna W. W. — Trudy Archangiel. Wodoroslewowo Naucz. Issled. Inst. 1938, 80; Chem. Abstr. 35, 3001 (1941)
47. Sannie Ch. — Compt. rend. 232, 2040 (1951); Chem. Abstr. 45, 9140 (1951)
48. Schade H. — Deutsche Lebensmittel-Rundschau 47, 18 (1951)
49. Solandt O. M. — Quart. J. Exptl. Physiol. 31, 25 (1941)
50. Speakman J., Chamberlain N. — Bryt. pat. 545872; Chem. Abstr. 37, 2192 (1943)
51. Speakman J., Chamberlain N., Dorkin C. — Amer. Pat. 2536893; Chem. Abstr. 45, 2225 (1951)
52. Stanford E. — Bryt. pat. 142 (1881); Chem. News 47, 254 (1883)
53. Steiner A. — Amer. Pat. 2485934; Chem. Abstr. 44, 1622 (1950)
54. Steiner A., Neely Mc. — Ind. Eng. Chem. 43, 2071 (1951)
55. Takahashi T., Kimoto K. — Rept. Inst. Ind. Sci. Inuv. Tolup 1, 119 (1951); Chem. Abstr. 45, 5000 (1951)
56. Tatarow A. — Farmacja 1938 nr 4, 11; Chem. Abstr. 34, 1912 (1940)
57. Tomiyasu Y., Hara T., Miyake M. — J. Agr. Chem. Soc. Jap. 23, 19, (1949); Chem. Abstr. 44, 3441 (1950)
58. Wedrinski A. J. — Trudy Archangiel. Wodoroslewowo Naucz. Issled. Inst. 1938, 107; Chem. Abstr. 35, 3360 (1941)
59. Winslow F., Matreyek W. — Ind. Eng. Chem. 43, 1108 (1951)

СОДЕРЖАНИЕ

Констатировано, что содержание альгиновой кислоты в водорослях *Fucus vesiculosus*, находящихся на побережье Балтийского моря, собранных в месяцах

июль—август, равнялось приблизительно 12% (в соотношении к сухому веществу).

SUMMARY

It has been found that sea-weed *Fucus vesiculosus*, growing on the coast of the Baltic Sea, harvested in July—

August, contained ca 12% of alginic acid. The content was calculated on the dry raw material.

SPROSTOWANIE DO NR 4 PRAC GIPRIS z 1953 ROKU

- 1) Na okładce podano „Rok III (1954)” — powinno być „Rok III (1953)”.
- 2) W pracy pt. „Oczyszczanie wód z dyfuzji i z pras wysłokowych przez defekosaturację w celu ich zawracania” na stronie 7 w tablicy 12 w rubryce „koloidy mg na 100 Ex” zamiast liczb 31,800 i 26,700 powinny być liczby 3180 i 2670.

