

海藻多糖類의 抽出에 미치는 방사선 照射의 효과

趙 漢 玉 · 李 瑞 來

韓國原子力研究所 農業生化學研究室

(1974년 2월 18일 수리)

Effectiveness of Gamma-Irradiation on the Extraction of Algal Polysaccharides

by

Han Ok Cho and Su Rae Lee

Agricultural Biochemistry Laboratory, Korea Atomic Energy

Research Institute, Seoul

(Received February 18, 1974)

Abstract

Gracilaria verrucosa and *Gelidium amansii* collected from Wando, Yeosoo and Namhae districts, *Gracilaria sp.* imported from Manila, and *Ecklonia cava* from Cheju island were investigated to raise the extraction yield of agar or alginic acid. The results are summarized as follows.

In agar extraction from domestic seaweeds, *Gelidium sp.* showed 8-10% yield increase by gamma-irradiation whereas *Gracilaria sp.* exhibited no effect. In Manila seaweed, gamma-irradiation (1.5 Mrad) caused 25-30% increase in agar extraction and the properties of agar sample by these methods were acceptable. In alginic acid extraction from *Ecklonia sp.*, gamma-irradiation (0.3 Mrad) showed 6% yield increase.

서 론

海藻類는 우리나라의 자리적 여전으로 보아 대량수집이 가능한 해양 資源으로서 특히 해조류중의 粘質多糖類는 식품공업, 섬유공업, 제지공업, 의약품, 화장품 및用水처리등에 널리 사용되는 동시에 최근에는 公害방지 제로서의 새로운 용도가 연구되고 있다. 그리하여 국내 생산이 가능한 塞天과 알진酸은 국내수요 뿐만아니라 수출품목으로 되어 최근에는 년간 500톤 및 200톤식 각각 생산되고 있다.

海藻多糖類의 제조기술에 관해서는 외국에서 여러가

지 特許⁽¹⁻⁷⁾로 보고되어 있다. 塞天의 품질과 이용에 관해서는 布施 등^(8,9), 林 등^(10,11)의 보고가 있고 原藻의 종류, 前處理방법 및 추출과정등에 따라 塞天의 성질이 크게 달라진다고 한다. 또한 高分子화합물에 대한 방사선 照射의 이용연구가 최근 많이 이루어지고 있으나 海藻多糖類에 대한 방사선의 영향에 관한 보고는 매우 드물다. 勝浦 등⁽¹²⁾은 紅藻類에 감마선을 照射한 결과 塞天의 젤리강도가 증가하는 효과는 없었고 主鎖의 분해가 가장 현저하게 일어났다고 하였다. 한편 Doshi 등⁽¹³⁾은 原藻에 감마선을 照射하므로서 젤리강도가 1.2-2.5 배 증가된 한천을 제조할 수 있었고 이는 한천분자중의 황산기의 감소에 기인하는 것이라 생각하였다. 天野 및

大竹⁽¹⁴⁾는 한천원조에 500m rep 이하의 감마선을 照射 하므로서 임의의 성질을 가지는 寒天質을 좋은 수율로 얻을 수 있는 한천제법에 관한 특허를 받은 바 있다.

국내에 있어서 寒天 및 알진산의 생산은 在來의 방법을 딛습하거나 導入기술에 완전히 의존하고 있으며 이에 관한 기초자료나 연구도 매우 국한되어 있다. 즉 한천에 있어서는 국내산 해조류의 產地別 한천수율에 관한 보고⁽¹⁵⁾, 한천의 품질향상에 관한 연구⁽¹⁶⁾, 수율증대에 관한 白⁽¹⁷⁾, 李⁽¹⁸⁾의 보고와 李等⁽¹⁹⁾의 一連의 연구가 있다. 또 알진산에 대해서는 해조류의 종류, 계절, 지역, 부위별 성분변화에 관한 보고⁽²⁰⁻²²⁾와 추출조건에 관한 연구⁽²³⁾가 있다. 결국 海藻粘質物의 이용공업에 있어서는 수율증대와 품질향상이 연구의 대상이 되고 있다.

따라서 본 연구는 海藻원료에 방사선을 照射하여 한천이나 알진산의 추출 收率을 증가시키려는 의도하에着手하였으며 그 결과를 이에 보고하는 바이다.

재료 및 방법

1. 海藻試料

한천원료로서는 莊島, 麗水, 南海지방에서 1973년 4-5월에 채취한 고시례기(*Gracilaria verrucosa* (Hudson) Papenfuss), 동년 6월에 채취한 우무가사리(*Gelidium amansii* Lamourous, 天草) 및 같은 해 2월에 마닐라에서 수입한 알카리 처리原藻(*Gracilaria sp.*)를 충분히 水洗하여 혼잡물을 제거하고 풍건시켜서 2-3 cm로 절단한 시료를 사용하였다.

알진산원료로서는 1972년 9월에 濟州市에서 채취한 甘苔(*Ecklonia cava* Kjellman)를 수세하여 혼잡물을 제거하고 풍건시킨 다음 10 mesh로 분쇄하거나 0.5-1.0 cm로 절단하여 실험에 사용하였다.

2. 原藻의 감마선 照射

원조는 당 연구소의 BNL's shipboard irradiator(20,000 Ci ^{60}Co)를 이용하여 線量率 1 Mrad/hr에서 여러가지 선량을 照射하였다.

3. 寒天의 추출 및 정제방법

가) 常壓추출

2L 삼각후라스크에 시료원조 20g를 넣고 종류수 또는 끓은 황산용액(0.002%) 1L를 각각 주가하고 가열沸騰시켜 증발하는 수분을 적의 보충시키면서 일정시간 씩 煮熟추출하였다.

나) 加壓추출

2L 삼각후라스크에 한천원조 20g와 종류수 1L를 넣고 120°C autoclave에서 일정시간 씩 가압추출하였다.

다) 한천의 정제과정

상기 추출액을 목면 여포를 사용하여 압착기(Carver Laboratory Press Model C)로 압착여과하였다. 이와같이 얻은 한천용액을 실온에서 放冷한 후 -7°C에 3시간 豪冷시킨 다음 -15°C에 20시간 방치하여 완전히 凍結시켰다. 이것을 꺼내어 天日에 의하여 자연解凍시켜 탈수 시킨 다음 가열, 용해, 응고, 동결, 용해, 탈수의 조작을 세번 반복함으로서 한천을 정제하고 55-60°C의 열풍건조기에서 건조, 분쇄하였다. 이와같이 얻은 한천의 수세원조(풍건물)에 대한 %를 수율로 표시하였다.

4. 한천의 理化學的 特性검시

가) Gel 化點

시료 1.5 g를 종류수 100 ml에 넣고 還流냉각기하에 가열용해하고 그 용액 6 ml 씩을 직경 15 mm의 시험판에 분주하여 교반기가 장치된 45°C 항온조에 30분간 방치하였다. 다음에 電源을 끄고 0.5°C 내려감에 따라서 응고 상태를 조사하여 응고해서 움직이지 않을 때의 온도를 gel 化點으로 하였다⁽²⁴⁾.

나) Gel 化能력

시료를 100 ml의 종류수에 한시간 浸漬한 후 가열 용해하고 그 용액 10 ml를 직경 15 mm의 시험판에 넣어 수직으로 세워서 20°C에서 20시간 방치, 냉각하였다. 그 후 가만히 수평으로 쓰러뜨렸을 때 표면이 傾斜하지 않고 고정되기까지의 용액의 최저농도(%)를 gel 化 능력으로 표시하였다⁽²⁴⁾.

다) Gel 的 Texture

하천시료 1.5 g를 100 ml의 종류수에 가열용해하고 이 용액을 내경 75 mm, 깊이 19 mm의 aluminum cup에 붓고 실온에서 응고시킨 다음 20°C의 항온실에서 15-20시간 방치한 것을 Texturometer(General Food-Zenken Corp. 製)를 사용해서 측정하였다⁽¹¹⁾.

라) 全糖量

한천시료 1g에 3.5% H_2SO_4 100 ml를 넣고 100°C의 항온수조에서 해조에 따라서 4-8시간 가수분해시킨 다음 환원당을 정량하여 시료(풍건물)에 대한 galactose%로 표시하였다⁽¹⁰⁾.

마) 전질소 및 조회분

일반법에 따라서 정량하였으며 시료(풍건물)에 대한 %로 표시하였다.

5. 알진산의 제조방법

분말 또는 절단된 원조 5g에 끓은 황산용액(pH 1.8) 250 ml를 넣고 진탕기상에서 한시간 진탕시켰다(110 strokes/min at 3 cm stroke length). 세척액은 여과에 의하여 제거하고 잔사에는 2% Na_2CO_3 용액 300 ml를 가하여 50°C의 진탕기에서 다시 일정시간 진탕하여 다당류를 추출한 후 여과하고 잔사는 버렸다. 여액에는 동량의 95% 알코홀을 첨가하여 다당류를 첨전시키고 傾

瀉에 의하여 분리 후 무수 알코홀 및 에텔로 2회씩 세척한 다음 건조시켜 평량하고 알진산 원조(풍건물)에 대한 %로서 알진산의 수율을 표시하였다.

결과 및 고찰

1. 塞天수율에 미치는 방사선 照射효과

莞島產 원조의 전처리로서 감마선을 조사한 후 각각 다른 조건으로 한천을 추출, 정제한 결과는 Table 1과 같다. 莞島產 원조의 방사선 처리효과는 별로 인정할수 없었으며 추출 방법으로서 상압 및 가압추출법과 추출 용매로서 물이나 끓은 황산을 사용함에 따라서 수량에 큰 차이가 없었다.

Table 1. Effect of γ -irradiation on the agar yield from Wando seaweed, *Gracilaria sp.*

(unit : % yield)

Radiation dose (Mrad)	H ₂ O 100°C, 60min	H ₂ O 120°C, 45min	H ₂ SO ₄ 100°C, 60min
0	16.7	13.8	13.8
0.3	17.0	13.3	12.6
0.6	19.5	12.8	11.0
0.9	—	11.3	10.6
1.2	—	8.0	—

南海產 원조의 방사선 처리효과는 Table 2와 같다. 조사선량, 추출온도 및 추출용매간에 큰 차이가 없었으나 우무가사리(*Gelidium sp.*)는 방사선 처리효과가 있어서 한천수량이 대조구보다 약 8%증가하였다.

Table 2. Effect of γ -irradiation on the agar yield from Namhae seaweeds

(unit : % yield)

Radiation dose(Mrad)	H ₂ O 100°C, 60min	H ₂ O 120°C, 45min	H ₂ SO ₄ 100°C, 60min
0	35.2	36.2(32.7)	37.0
0.3	44.7	35.6	36.8
0.6	43.5	34.0	36.0
0.9	—	34.0(40.5)	35.1
1.2	—	34.0	—

* All data were for *Gracilaria sp.* except those in parentheses for *Gelidium sp.*

麗水產 원조의 방사선 처리효과는 Table 3과 같다. 조사선량이 증가함에 따라서 한천수량이 약간 감소하는 경향이었으며 가압추출보다는 상압추출이 좋았고 추출용매는 끓은 황산보다 물이 좋았으며 우무가사리는 방사선 처리효과가 있어서 한천수율이 대조구보다 약 10%

증가하였다.

Table 3. Effect of γ -irradiation on the agar yield from Yeosoo seaweeds

(unit : % yield)

Radiation dose(Mrad)	H ₂ O 100°C, 60min	H ₂ O 120°C, 45min	H ₂ SO ₄ 100°C, 60min
0	34.5	32.0(32.0)	29.8
0.3	35.0	30.0	29.5
0.6	35.0	28.0	27.7
0.9	—	26.1(42.7)	25.6
1.2	—	26.5	—

* All data were for *Gracilaria sp.* except those in parentheses for *Gelidium sp.*

마닐라에서 수입한 일카리 처리 原藻의 방사선 처리효과는 Table 4와 같다. 마닐라산 원조는 국내산 원조와는 달리 照射線量의 증가에 따라서 현저하게 한천수율이 증가하였고 1.5 Mrad 전후에서는 대조구의 3-4배로 증가하였다. 그러나 한천의 추출용매간에는 큰 차이가 없었다.

Table 4. Effect of γ -irradiation on the agar yield from Manila seaweed, *Gracilaria sp.*

(unit : % yield)

Radiation dose(Mrad)	H ₂ O 100°C, 60min	H ₂ O 120°C, 45min	H ₂ SO ₄ 100°C, 90min
0	3.5	6.7	6.7
0.3	8.0	11.2	9.7
0.6	11.2	13.9	12.7
0.9	—	16.7	15.1
1.2	—	19.5	—
1.5	—	21.7	—
1.8	—	32.2	—
2.1	—	29.3	—
3.0	—	27.2	—
4.2	—	27.2	—
5.1	—	25.7	—

한천원조의 전처리로서 방사선을 照射하는 효과는 원조의 종류에 따라서 현저한 차이가 있었다. 莞島, 南海, 麗水產 원조인 고시레기는 방사선 처리효과가 거의 없었으며 麗水 및 南海產 원조중 우무가사리는 방사선을 처리함으로서 한천수율이 32%에서 10%식 증가하였다. 그러나 년간 400-600 ton이나 수입하고 있는 마닐라산 원조(일카리 처리원조)에서는 방사선을 조사함으로써 그 수율이 3-4배 증가하였다. 이와같이 한천의 수량이 증가하는 것은 감마선 조사에 의하여 한천원조의 세포

막이 파괴됨으로서 한천의 추출이 용이하게 되는것이 아닌가 생각된다.

2. 한천수율에 미치는 추출시간의 영향

마닐라산 원조에 대하여 상암 및 가압하에서 물로서 한천질을 추출할때 추출시간에 따른 한천수율은 Table 5와 같다. 상암에서 추출할때는 추출시간이 연장됨에 따라서 한천 수량이 증가하였으나 가압 추출할때는 추출시간의 연장에 따라서 수량이 증가 하다가 감소하였다. 두가지 추출방법에서 추출시간을 3시간 이상 연장 할때는 어느 경우나 한천의 색이 갈변하는 경향이 있었고 특히 가압추출의 경우는 더욱 심하였다. 이 실험은 원조의 방사선처리효과의 관계를 비교하기 위한 것으로서 가압추출의 경우 3시간 추출하므로서 방사선전처리 후 45분간 가압추출의 경우와 비슷한 수량을 나타내었다.

Table 5. Effect of extraction time on the agar yield from Manila seaweed, *Gracilaria sp.*

Extraction time(hr.)	% Yield of agar	
	H ₂ O, 100°C	H ₂ O, 120°C
3/4	--	6.7
1	3.5	10.5
3	9.8	30.7
6	13.0	44.5
9	26.2	28.7

3. 한천의 理化學的 성질

Table 6. Physical and chemical properties of agar samples prepared from various seaweeds after gamma-irradiation

Agar source	Radiation dose(Mrad)	Gelation temp. (°C)	Gelation ability(%)	Total N (%)	Total sugar(%)	Ash (%)
Wando*	0	22.0	1.0	0.89	40.3	5.6
Namhae*	0	39.7	0.5	0.67	37.4	4.6
Namhae**	0	32.0	0.3	0.75	36.5	4.3
Namhae**	0.9	34.0	0.3	0.63	38.7	3.5
Yeosoo*	0	32.0	1.0	1.54	44.7	4.2
Yeosoo**	0	33.0	0.3	1.32	41.3	4.1
Yeosoo**	0.9	33.5	0.3	1.25	45.6	3.5
Manila*	0	45.0	0.3	0.33	34.5	5.8
"	0.6	44.2	0.3	0.23	38.7	4.8
"	1.5	40.5	0.3	0.12	40.1	3.0
"	1.8	40.0	0.3	0.12	40.7	2.9
"	3.0	38.0	0.3	0.11	41.0	2.8
"	4.2	37.5	0.3	0.10	41.5	2.8
"	5.1	35.0	0.3	0.13	41.0	2.7
Commercial agar	0	37.0	0.3	0.29	43.5	3.7

Extraction of agar was made with water for 45 minutes at 120°C.

* *Gracilaria sp.* ** *Gelidium sp.*

각 지역의 원조로 부터 조제한 한천의 이화학적 특성을 비교한 결과는 Table 6과 같다. 국내산 원조중에서 莊島產원조로부터 조제한 한천은 다른 한천에 비하여 gel化點 및 gel化 능력이 대단히 낮았고 회분의 양이 많았다. 南海產 및 麗水產 한천은 감마선 照射에 의하여 이화학적 성질에 큰 차이가 없었으나 마닐라산 원조로부터 조제한 한천은 線量이 증가함에 따라서 gel化點이 약간 떨어졌으나 큰 차이가 없었으며 전질소와 회분이 상당량 감소하였고 전당량은 약간 증가하였으며 gel화능력은 변화가 없었다.

한천중 확산기의 감소는 한천의 응고력을 증대시키는 것으로 알려졌으며⁽¹¹⁾ 한천의 gel 형성능의 대소는 분자량, 電解基組成, 구성당의 종류와 그 비율등에 영향된다고 한다^(8,9). 그리하여 한천 原藻의 화학적 처리는 주로 전해기조성을 변화시키는 것을 목적으로 하고 있으며 원조 점질물중에 함유되어 있는 전해기(황산기, carboxyl 基)의 밀도를 화학적 처리에 의하여 脱에스텔시켜 고분자의 응해성을 감소시켜 gel 형성능을 증대시킨다고 한다. 그런데 마닐라산 원조로부터 조제한 한천은 조사선량이 1.5~1.8 Mrad에서 그 수량이 제일 많았으며 이 한천은 gel化點과 gel 형성능이 높았으며 회분의 양은 감소하였음으로 방사선 처리효과는 화학적 처리효과와 유사하다고 생각된다. 그러나 방사선 照射가 한천의 수율증대에 미치는 機作은 한천의 품질에 미치는 영향과 관련하여 추시되어야 할 과제로 생각된다.

마닐라산 원조로 부터 방사선처리에 의하여 조제한 한천 gel의 texture 특성을 측정한 결과는 Table 7 및 Fig 1과 같다. 이에 표시한 바와같이 한천 gel의 hardness 와 flexibility 는 선량이 증가함에 따라서 감소했으며 cohesiveness는 반대로 증가하였다. 대체로 1.8 Mrad 이하에서는 대조구의 그것과 큰 차이가 없었다. 상품용 한천의 hardness 가 큰 것은 고도로 정제 되었기 때문이라고 생각된다. 한천의 젤리 강도는 hardness 와 유사한 것으로 젤리 강도가 큰 것이 좋은 한천이라고 할 수 있으나 젤리 강도만 가지고 한천의 물리적 성질을 대표할 수는 없다. 한천 gel 을 놀트든지, 당기던지, 뭉개든지 할때의 여러가지 물리적 변화를 종합해서 이들의 수치와 전문 panel 시험에 의한 관능치와의對應值을 조사해야 한다.

Doshi⁽¹³⁾등은 원조에 감마선을 조사하여(0.5~3.0×

Table 7. Textural parameters of agar gels from Manila seaweed, *Gracilaria sp.* after gamma-irradiation

Radiation dose (Mrads)	Hardness (kg/wt)	Cohesiveness	Flexibility
0	0.58	0.29	0.13
0.6	0.65	0.36	0.09
1.5	0.45	0.42	0.08
1.8	0.43	0.43	0.07
3.0	0.27	0.36	0.06
4.2	0.19	0.41	0.02
5.1	0.07	0.56	0.07
Commercial agar	1.03	0.33	0.10

Operating conditions of texturometer:

plunger, aluminum 13 mm dia.; platform, aluminum cup; clearance, 2 mm; voltage, 6 V; chart speed, 1,500 mm/min.; bite speed, 12 bites/min.; room temperature, 19°C.

10^{18} eV/g) 非照射원조보다 젤리강도가 1.2~2.5배 증가된 한천을 제조할 수 있었고 이 젤리강도는 저장중에도 감소하지 않았으며 이와같이 젤리강도가 증가한것은 분자중의 황산기 감소에 기인하는 것이라 생각하였다. 한편 Lian⁽⁵⁾은 원조를 수세후 마쇄하고 오랜 시간 냉수에 첨지시킨 다음 80~100°C에서 물로서 추출하고 여과, 냉각시켜서 높은 점도의 한천을 제조하였다. 이와같은 물리적 처리도 방사선 조사와 유사한 효과가 있었다고 생각된다.

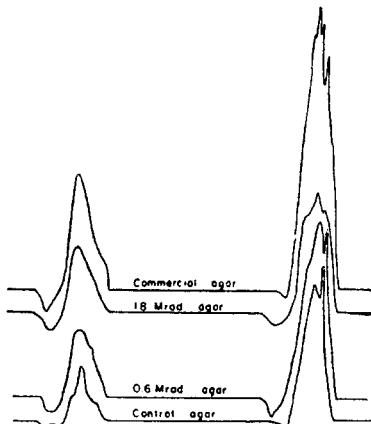


Fig. 1. Texturometer curves of agar gels from Manila seaweeds
For operating conditions, see footnote in Table 7.

4. 알진산 수율에 미치는 추출시간 및 감마선 조사의 영향

분밀해조를 산처리후 탄산소다 용액으로 추출하는 시간을 달리하였을 때와 분밀해조를 감마선 처리 하였을 때의 알진산 수율을 보면 Table 8과 같다. 10분간의 추출시간에 있어서는 감마선 照射의 효과가 약간 나타났으나 추출시간이 연장됨에 따라 그 효과는 거의 볼 수 없었다.

Table 8. Effect of γ -irradiation and extraction time on the yield of alginate from powdered seaweed, *Ecklonia cava*

(unit : % yield)

Extraction time(min)	Radiation dose (Mrad)							
	0	0.15	0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05
10	27.0	30.2	31.4	34.8	29.2	—	—	—
20	32.8	33.8	32.8	—	—	—	—	—
30	35.0	34.4	37.2	35.4	34.8	29.8	24.6	20.2
60	37.0	37.6	36.0	—	—	—	—	—
120	40.4	37.6	—	—	—	—	—	—
240	42.0	39.8	—	—	—	—	—	—
360	43.4	41.4	—	—	—	—	—	—
480	43.4	39.0	—	—	—	—	—	—

한편 공장에서 현재 사용되는 크기로 절단한 해조에서의 효과를 보면 Table 9와 같이 0.3 Mrad 감마선조사에 의하여 알진산 수율은 14.8%에서 20.8%로 증가하여 6%의 수율증가를 보였다.

Table 9. Effect of γ -irradiation on the yield of alginic acid from cut seaweed, *Ecklonia cava* (extraction time, 30 min)

Radiation dose(Mrad)	yield(%)
0	14.8
0.3	20.8

원조 세포막중 알진산의 함유 부위는 中層을 비롯하여 세포막전체에 걸쳐 분포되어있다. 이와같은 현상으로 미루워 볼때 複藻의 세포막중에 알진산은 막전체에 확산되어 cellulose microfibril의 주위를 둘러싸고 있는 막의 matrix 인것으로 생각된다. 이와같은 알진산 추출용 알카리제는 1~2% Na_2CO_3 가 가장 좋은 추출효과를 보였으며 KOH, NaOH 의 순서로 그 효과가 떨어졌다고 한다.⁽²³⁾ 현재 국내 H 회사에서 사용하고 있는 크기로 절단한 해조에서 보면 Table 9와 같이 0.3 Mrad의 감마선조사에 의하여 알진산 수율은 14.8%에서 20.8%로 증가하여 6%의 수율증대를 보였으나 이에 대한 실험이 더 보충되어야 할 것이다. 한편 분말에서 방사선의 照射효과가 나타나지 않음은 원료의 노출면적이 충분하였기 때문이라 생각된다.

요 약

한천 原藻로서 莺島, 麗水, 南海지역에서 수집한 고시래기 및 우무가사리와 마닐라에서 수입한 알카리 처리된 고시래기, 그리고 알진산원조로서 濱州지역에서 수집한 감태에서 한천 또는 알진산의 추출수율을 증대시키기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

국내산 原藻로 부터의 한천 추출에 있어서 고시래기는 길마缚 처리효과가 없었으나 우무가사리는 8~10%의 수율증가를 보였다. 마닐라산 原藻에서는 1.5 Mrad의 감마선 照射에 의하여 25~30%의 한천수율이 증가하였고 이와같이 제조된 한천은 이화학적 특성이 대조구와 비슷하였다. 한국산 감태로 부터의 알진산 추출에 있어서 0.3 Mrad의 감마선 照射는 6%의 수율증가를 보였다.

본 연구의 수행에 있어서 한천原藻를 제공하여주신 柳漢商事주식회사와 알진산 原藻를 분양하여 주신 韓國海藻加工주식회사에 대하여 謝意를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

- Medicinali, S.: *Belg. Patent*, 451, 177 (1943) [*Chem. Abstr.*, 41, 7585 (1947)].
- Bryne, J. F. and Powling, P. S.: *Brit. Patent*, 577, 533 (1946) [*Chem. Abstr.*, 41, 1778 (1947)].
- Bryne, J. F. and Steward, P.: *U. S. Patent*, 2, 439, 964 (1948) [*Chem. Abstr.*, 43, 2344 (1949)].
- Kiyota, R.: *Japan. Patent*, 172, 740 and 173, 575 (1946) [*Chem. Abstr.*, 43, 7164 (1949); 46, 1672 (1952)].
- Lian, T. S.: *Dutch Patent*, 63, 631 (1949) [*Chem. Abstr.*, 43, 8580 (1949)].
- Funaki, K.: *Japan Patent*, 3, 180 (1953) [*Chem. Abstr.*, 48, 7822 (1954)].
- Tokuzawa, Y.: *Japan Patent*, 3, 181 (1953) [*Chem. Abstr.*, 48, 7822 (1954)].
- 布施恒明: 日本農藝化學會誌, 43, 110 (1969).
- 布施恒明, 後藤富士雄: 日本農藝化學會誌, 43, 370 (1969).
- 林金雄, 平光武, 中村武司: 日本農藝化學會誌, 43, 699 (1969).
- 平光武, 林金雄: 日本食品工業學會誌, 18, 394 (1971).
- 勝浦嘉久次, 鉢木昭三郎, 岡野利昌: 工業化學雜誌 (日本), 65, 1076 (1962).
- Doshi, Y. A., Talreja, S. T. and Srinivasa, R. P.: *Indian J. Technol.*, 6, 275 (1968).
- 天野慶之, 大竹茂夫: 特許公報(日本), 昭 36-1137 (1961).
- 鄭兌和: 새기술, 2(2), 45 (1970).
- 中央水產振興院事業報告, 2, 21 (1956).
- 白南基: 水產振興院研究報告, 1, 57 (1960).
- 李康鎭: 釜山水產大學研究報告, 8 (1), 39 (1968).
- Lee, M. J.: *Repots Inst. Marine Biol. Seoul Nat'l Univ.*, 1 (1~4), 1 (1967).
- 朴榮浩: 釜山水產大學碩士論文 (1968).
- 이민재, 정영호, 홍순우, 하영철: 과학기술처연구개발 사업보고서 (1967).
- 이민재, 홍순우, 엄규백, 하영철: 과학기술처연구개발 사업보고서 (1968).
- 이민재, 하영철, 김종균, 민경희, 윤권상: 과학기술처 연구개발 사업보고서 (1970).
- 勝浦嘉久次, 布施恒明, 審野和夫: 工業化學雜誌 (日本), 68, 205 (1965).