

압력을 이용한 식품가공기술

한 역
(응용연구실)

열과 함께 열역학적 파라미터의 하나인 압력은 식품 가공에서의 열에 대한 연구만큼 그동안 다루어 지지 못하였다. 이러한 원인은 시험장치의 발달이 미진하고 재래의 식품가공의 범위를 넘어서는 수 천 기압의 고압영역에서 압력효과를 보는 것이 비현실적이며 식품가공에서는 중요한 처리량 문제와 한계에 부딪혀 있었기 때문이었다. 그러나 최근의 장치개발의 진보로 인하여 이러한 문제들이 점차 해소될 것으로 보이며 이 분야의 연구가 식품 가공의 측면에서 볼 때 전혀 무리가 되는 것이 아니라는 점이다. 체적 변화(ΔV)를 수반하는 계(系)의 변화는 기본적으로 압력의 영향을 받게 되므로 변화의 방향과 정도를 제어할 수 있을 것이다. 열은 전달에 시간이 요구되므로 교반 등의 물리적 조작을 필요로 하지만 압력은 대상물체의 형태에 관계없이 균일하게 짧은 시간내에 처리할 수 있을 뿐 아니라 압력의 제거도 용이하고, 특히 교반 등에 따른 분자 전단 손상 같은 물리적 장애도 받지 않기 때문에 가압처리가 식품가공기술의 하나로 연구할 만한 분야라고 생각된다.

본보에서는 제1회 한일 식품 Extrusion 연구 심포지움(90. 10. 15)에서 일본 NFRI의 A. Noguchi 박사가 발표한 최근의 식품에 관련한 고압연구, 「압(壓)」과 밀접한 관계에 있는 압력 이용 결정생성 및 압착기술에 대한 연구 예를 소개하고자 한다.

1. 고압의 이용

고압 이용의 개략도는 그림 1에 나타난 바와 같

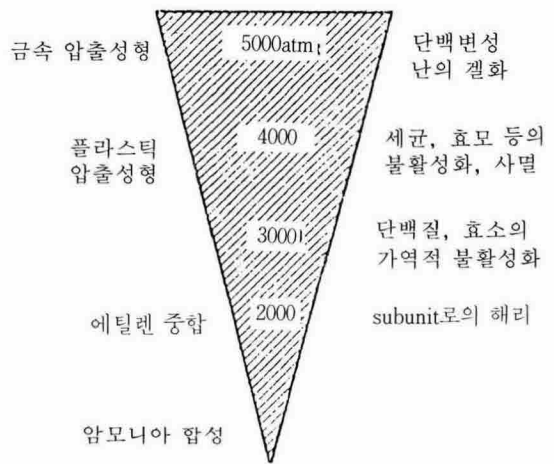


그림1. 고압의 현상과 이용

이 식품의 각 성분이 고압조건에서 받는 기본적인 변화는 다음과 같이 요약될 수 있다.²⁾

- ① 수소결합은 체적감소를 수반하므로 고압조건에서는 수소결합이 증가한다.
- ② 약전해질의 해리정수가 증가한다. 따라서 carboxyl기, phenol기, amino기 등은 이온화 경향을 띠게 된다.
- ③ 소수 결합은 조건에 따라 증감한다.
- ④ 공유결합은 아무 영향을 받지 않는다. 이러한 변화를 이용하는 것이 결국은 기술적인 포인트인 것이다.

표1. 미생물에 대한 고압의 효과

미 생 물	조 건		결 과	문헌보고 년 도
	압력(기압)	시간		
세균				
<i>E. coli</i>				
<i>Sta. aureus</i>	2900	10min	Mostly killed	1895
<i>Bac. anthracis</i>				
<i>Str. sp.</i>	1935	10min	Sterilized	1895
<i>Pse. aeruginosa</i>	1935	12hr	Sterilized	1903
<i>Vib. cholera</i>	1935	12hr	Sterilized	1903
<i>Ser. marcescens</i>	5780~6800	5min		
<i>Str. lactis</i>	3400~4080	10min	Sterilized	1914
<i>Pse. fluorescence</i>	2040~3060	60min		
<i>Bac. subtilis</i>	5780~6800	10min	Spores not killed	1914
<i>Sal. typhi</i>	4080~5440	10min	Sterilized	1914
<i>Cor. diphtheriae</i>	4080~5440	10min	Sterilized	1914
<i>Spore(B. sub)</i>	12,000	14hr	Mostly killed	1918
<i>E. coli</i>				
<i>Sal. typhi</i>				
<i>Myc. tuberculosis</i>				
<i>Pse. aeruginosa</i>	6000	14hr	Sterilized	1918
<i>Pse. sp.</i>				
<i>Str. sp.</i>				
우유중의 세균	2000	30min	to 1/10	1965
	5000	30min	to 10 ⁻⁴	
<i>E. coli</i> 및	10,000	30min	A few spores	
대부분의 미생물	1000	6hr	to 1/10	1962
		12hr	to 10 ⁻⁴	
		18hr	to 10 ⁻⁵	
		24hr	to ca. 10 ⁻⁷	
		30hr	to ca. 10 ⁻⁸	
효모				
<i>Sac. cerevisiae</i> 및	5740	5min	Sterilized	
<i>Sac. albicans</i>	3740~4080	10min		
	2040~2380	60min		

미 생 물	조 건		결 과	문헌보고 년 도
	압력(기압)	시간		
바이러스				
<i>Herpes & Yellow fever virus</i>	3000	30min	Inactivated	1935
<i>Rabies virus</i>	5000	30min	Destroyed	1935
<i>Encephalomyces-virus</i>	7000	30min	Inactivated	1935
<i>Actinomyces levoris-phage</i>	500	30min	Marked inactivated	1966
	700	30min	Less than 0.01%	1966
<i>Actinomyces olivaceus-phage</i>	700	30min	Not inactivated	1966
<i>E. coli-T1, T40, T5</i>	1000~2000	5min	Inactivated	1964

1) 살균 및 정균³⁻¹⁰⁾

식품 가공상에서 골치아픈 문제점은 여러가지가 있겠지만 그 중 하나는 살균 또는 정균(靜菌)의 문제이다. 이 때에는 대개 열처리를 행하고 있다. 또한 재료의 특성, 성분에 따라 열처리를 극히 피하는 경우도 있다. 점탄성이 높은 물질, 열에 불안정한 성분을 포함한 물질 등이 그러한 예로 열거될 수 있다. 예를 들면 잼의 고급형태인 프리저브(preserve)는 원래의 모양이 남아있는 형태로서 열처리를 하게 되면 점탄성이 높아 지므로 교반이 필요하게 되며 그렇게 되면 원래의 과실모양이 연약하게 되어 원형이 파손되기 쉽다. 아포균이 많은 경우, 충분히 가열하지 않으면 안되므로 색깔 변화를 피하기가 불가능하다. 당전환을 우려해서 열처리를 극히 억제하는 경우도 있다. 또한 유스류는 풍미보존을 위하여 열처리를 피하여 막 처리에 의한 균제거가 시도되고 있지만 청징한 유스에서는 가능하지만 넥타와 같은 혼탁한 상태에서는 적용할 수가 없다.

고압처리에서 균류가 사멸, 감소하는 연구보고 사례를 표1에¹¹⁾ 나타내었다. 처리조건에 따른 사멸정

도도 다르며 연구보고된 수도 제한되어 있고, D값이나 Z값에 따른 변화는 아직 밝혀지지 않았다. 균사멸의 기구는 아직 알려지지 않았지만 핵산이 10,000 기압 부근까지 변성하지 않는다는 것, 단백질은 3000기압 이상에서 변성하며 생체막은 1000기압 이상에서 기능유지에 필요한 액체상태에서 겔상태로 변화한다는 사실에서 볼 때 마지막 두 가지가 주원인으로 사료되고 있다. 생체막을 구성하는 주성분인 지질 및 지방산 조성에 따른 액체상태로의 전이온도는 일반적으로 균의 생육온도에 일치하므로 생체막의 겔상태는 저온에서도 얻을 수 있다. 따라서 저온에서의 초고압처리는 균사멸을 촉진할 것으로 예상되며 이를 뒷받침하는 결과도 보고되어 있다.¹¹⁾

표2에¹²⁾ 나타난 살균 결과에서는 균포자의 사멸은 온도와도 관련되어 압력의 상승과 함께 사멸율이 상승하고 있다. 온도와 병용해서 비교적 낮은 고압에서 사멸 효과를 얻을 수 있으므로 온도조절 기능을 유지시킬 수 있는 대형용기를 제작하면 원하는 대량처리도 가능하리라 판단된다. 이 경우 온도범위는 종래의 가열살균에 비하여 낮아 100°C를 넘지 않는다. 또한 장치의

표 2. *Coagulans* 포자에 대한 압력, 온도의 영향

가압시 온도 (°C)	가압후 생존율(%)			
	2000 atm	4000 atm	6000 atm	8000atm
25	12	16	85	90
45	2	0.12	3.3	11
55	0.8	0.001	,0.0007	0.002
65	0.07	<0.00001	<0.00001	<0.00001

구조나 기능으로 볼 때 그 이상의 고온 영역에서의 사용은 상당히 곤란하다. 앞에서도 언급한 바와 같이 가압처리를 비교적 저온에서 행하여도 살균효과가 촉진된다고 하는 사실을 고려하여 포자, 균체가 있는 균종류에 따라 처리조건을 선정하지 않으면 안될 것이다.

2) 단백질의 변화

단백질의 고압변성에 대한 최초의 연구는 1914년 Bridgman에¹³⁾ 의한 난백의 가압응고에 관한 것이다. 일본에서도 여러가지 단백질에 대한 연구가^{2,14)} 있는데 3,000기압 이상에서 변성이 시작되어 7,000 기압 이상에서는 비가역적 변성이 시작된다는 것이다. 최근에 난백자체와 전란(全卵)의 변화가 보고되었으며¹⁾ 생우유, 생돈육은 흰 빛을 띠는 생햄으로 변화하거나^{15,16)} 어떤 압력조건에서는 어육의 연약화가¹⁷⁾, 어떤 것은 압력처리 후 가열질의 강도가 증가한다는 것이^{18,19)} 알려졌다. 또한 압력에 따른 변화를 살펴볼 때 ① 분자의 conformation, ② 정전기 상호작용, ③ 소수성 상호작용, ④ 수소결합에 중점을 두고 생각할 필요가 있다. 수용액 중에서 1몰 정도의 반응전후에 따른 체적변화순서는 ②>③>④이며, 한편 단백질 중의 입체구조 유지에 관여하는 각 상호작용의 몰수는 ③>④>②이었으며, 압력에 의한 체적변화는 ①②③④가 기여한 것의 총합이 된다.

이처럼 환경조건에 따라 복잡하게 작용하면서 단백질의 특성변화에 영향을 주는 것으로 사료된다.

3) 효소반응에의 이용

효소활성은 가압조건에 따라 저하하거나 증가하면서 실효도 한다. 이 분야에 대하여 몇 가지 발췌하여 소개하고자 한다.^{21,22)}

① 반응조절

효모 유래의 carboxypeptidase는 기타 esterase 활성과 amidase 활성도 유지한다. 가압조건에 따라 peptidase 활성은 다른 것에 비해서 보다 강한 억제를 시키기 위하여 각각의 반응속도의 대소관계인 반응 특이성이 역전되는 경우가 있다. (그림 2) thermolysin은 잘 알려진 단백질해효소로서 가압에 따라 크게 활성이 증가되는 것으로 관찰되었다.²³⁾ 1,000 기압의 가압으로 Kcat/Km은 13배 이상이 되는 반면, carboxypeptidase는 약 1/3로 저하되는 것으로 나타났다. 이와 같이 효소자체를 완전히 비가역적으로 변성시킬 때 압력에 의

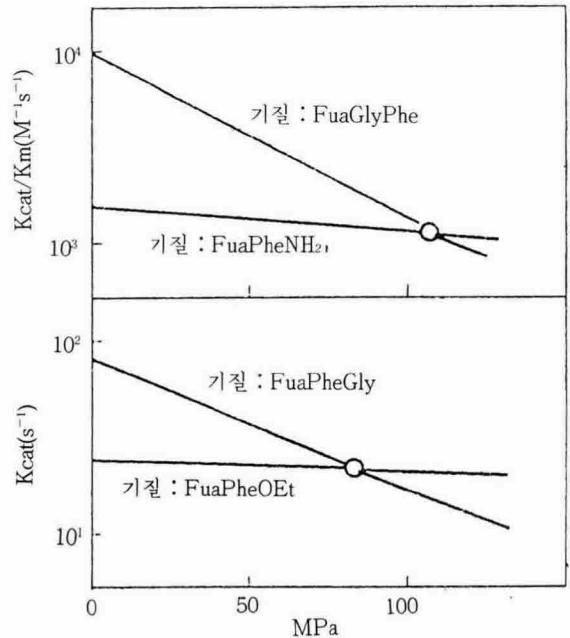


그림 2. 가압에 의한 CPase Y의 기질(결합) 특이성의 역전(1 MPa는 약 10atm.)

하여 효소활성의 내용을 변화시킬 수 있다는 점에서 특히 유익한 방법으로 앞으로 급속한 연구와 응용이 진행되리라 전망되고 있다.

② 선택적 변성제로서의 역할

어떤 압력 이상에서는 단백질은 변성하지만 일반적으로 저분자 monomer는 고분자 polymer에 비하여 안정성이 높고 또한 subunit간의 가교결합의 종류나 수에 따라라도 안정성이 다르다. 따라서 특정 효소에 대해서 그 효소의 압력 감수성을 잘 이용하여 실효 또는 정제에 압력을 응용할 수 있을 것이다.

생체막은 주로 지질, 인지질, 막단백질로 구성되어 생체의 기능유지에 중요한 부위이지만 지질류는 단백질보다도 압력 감수성이 높고 유동성이 낮으며 정전기 상호작용이 낮아 특정 막단백질의 선택적 탈락을 일으킨다.²⁴⁾ 따라서 이러한 현상은 살균 및 정균에도 관계하지만, 막단백질의 정제에 있어서 막투과성의 변화에 의한 원형질의 누출을 초래, 효모, 균류로부터 각종 단백질, 아미노산 정제에도 기여할 것으로 예상된다.

흥미로운 연구으로 고압하에서 thermolysin을 유단 백질에 작용시키는 경우, 자주 allergen 물질이 되는 β-lactoglobulin을 선택적으로 분해제거시키는 연구가 보고되었다.²⁶⁾

4) 기타

앞에서 언급한 가압에 따른 각종 변화이외에 전분가 공에도 응용할 수 있으며 이에 대해서는 참고문헌을^{26, 27)} 참조하시기 바란다.

2. 압력을 이용한 결정생성 (high pressure crystallization)

이 분야의 연구는 몇 군데에서 특별한 관심을 두고 진행하는 것으로 알려져 있으며 그 일부만을 인용하고자 한다.²⁸⁾

1) 기본원리

압력결정 석출이란 불순물을 함유한 용액을 수 천 기압으로 가압하여 목적하는 물질을 결정화시킨 후 고압을 유지한 채로 고액(固液) 분리를 행하여 고순도의 결정을 얻는 분리정제법이다.

순수물질의 고액평형에 따른 압력 P와 온도 T와의 관계는 Clausius-Clapayron의 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

여기에서 용해에 따른 엔탈피의 변화 ΔH는 원칙적으로 ΔH>0이며 이 때의 몰체적 변화 ΔV도 ΔV>0

인 경우가 대부분이다. 따라서 dP/dT>0이 되므로 물질의 용점은 압력증가에 따라서 상승한다.

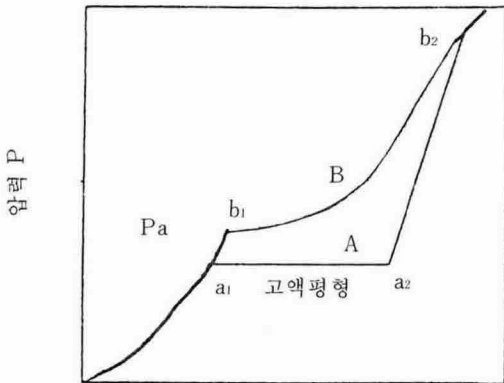
그림 3에서 순수물질은 선 A에 나타난 압력보다 일정압력 P₀에서 固化가 진행된다. 이에 대하여 불순물질의 경우는 선 B와 같이 固化에 따른 불순물질을 액중에 농축시키기 위해서 고액 평형압을 높여야 최종적으로 전량이 固化된다. 그러므로 이러한 전량 固化보다 적은 낮은 압력에서는 순도가 높은 결정과 불순물이 고도로 농축된 액이 공존하게 된다. 여기에서 그 압력을 유지한 채로 액을 계외로 배출시키면 고순도의 결정을 얻을 수 있다는 것이 기본원리이다.

이와 같이 용액을 냉각함에 따라 결정을 얻는 냉각 결정 석출에 비하여 이 압력결정 석출은 온도 대신에 압력을 결정 석출의 구동력으로 이용하는 것이다. 이를 위한 압력 조작에서 기인한 여러가지 특징이 발견되고 있지만 기본적 특징인 감압발한(感壓發汗)과 압착 효과에 대하여 다음에서 알아본다.

2) 분리, 정제의 원리

그림 4(A, B)는 압력결정석출에 의한 분리, 정제의 원리를 두 성분의 결정계의 상태로 나타낸 것이다. 조성 X₀의 용액을 등온적으로 P₁까지 가압한다면 이론적으로는 순수한 결정과 조성 X_{B1}의 액이 생성된다. 그러나 실제로는 결정간의 액을 제거함에 따라 예를 들면 순도 X_{A1}의 고체와 조성 X_{B1}의 액이 고압하에서 공존하게 된다.

한편 그림 4B에서 계의 가압을 P₁에 유지하여 액을 분리한다면 결정은 조밀하게 되면서 액압은 떨어진다. 이 때 예를 들면액압 P₂에서 결정은 액압 P₁ - P₂에 따라 압착된 불순물이 나오게 된다. 또한 그림 5와 같이 감압에 따른 조성 X_{A1}의 고체중에 불순물 성분의 대부분이 우선적으로 용해한다. (감압발한) 여기에서 조성 X_{B2}의 발한액을 감압과정의 반복이나 또는 연속적으로 분리제거하면 순도가 높은 결정이 얻어지게 된다. 이와 같이 압력 결정 석출에서는 감압과정에 의한 압착과 발한이 유효하게 작용하므로 냉각결정 석출에 비해서 고순도가 용이하게 얻어진다는 것이 큰 특징이다.



체적감소 ΔV

그림 3. 압력과 체적감소의 관계

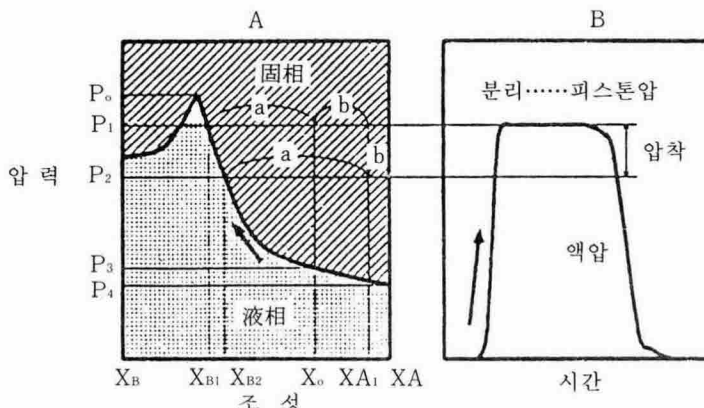


그림 4. 압력결정 석출에 의한 분리·정제의 원리

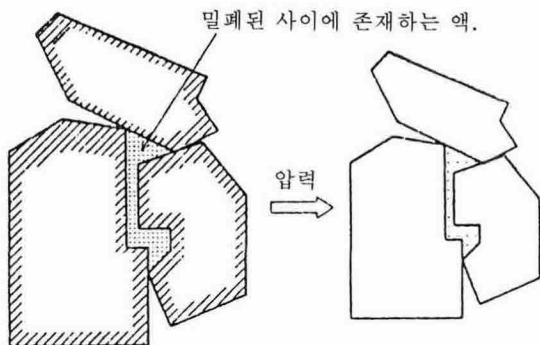


그림 5. 발한 효과를 나타낸 모식도
압력에 의하여 위 그림의 사선부가 용해되어 유출되면 간극 사이의 불순물 농도가 떨어진다.

3. 압착 처리

이 문제는 지금까지의 압처리와는 다소 다르지만 압을 이용하고 있다는 점에서 다루고자 한다. 압착의 대상이 되는 것은 주로 수계(水系)와 유계(油系)이다. 여기에서는 유계만을 취급하겠다. 스크류의 압착과 달리 압착분리의 기구는 압력이 밀집되는 상태에서 이루어진다. 압착압력 P , 액압 P_L , 케익(粕) 고체 압착압력 P_S 의 관계에서 $P = P_L + P_S$ 가 되므로 $P_L = 0$ 일 때에는 압착은 불가능해진다.

종래의 압착인 착유에는 여러가지 수법이 이용되어 왔지만 실용적으로 큰 의미를 지닌 연속적 착유는 스크류 프레스 또는 expeller로 불리워지는 스크류 축이

하나인 형태이다. 이 형태의 재료 이동은 볼트와 너트의 관계를 생각하면 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 재료와 기계장치와 마찰에 의하여 재료가 스크류와 함께 회전되는 것이 억제되면서 앞으로 운반되어 압축이 이루어짐에 따라 착유가 된다. 이 사이에 재료 자체의 혼합분산 또는 파괴는 단축형 스크류로 이루어져서 토출구(다이)로 토출된다. 유량종자(대두, 참깨, 채종 등)들은 기름을 작은 지방세포에 함유하며 종자내에 충만한 형태로 존재하고 있다. 따라서 종자의 구조파괴가 불충분하면 착유효율을 높일 수가 없다. 또한 착유과정에서는 기름의 이동로를 확보하면서 압착해야 하며 그를 위해서는 온건한 압착처리가 바람직하다. 급격한 압축은 기름의 이동로를 소실시켜 기름의 이동을 방해하면서 늦게 확산되게 된다. 이상에서 볼 때 유량종자의 착유는 아래 항목을 만족시켜야 이상적인 조건이라고 생각된다.

① 재료인 유량종자의 성상에 영향을 주면서 이송시킬 것, ② 재료는 스크류에 의한 전단과 공간체적 변화에 의한 압축으로 파괴시킬 것, ③ 재료는 압축되면서도 혼합분산시킬 것, ④ 온건한 압축이 일어나도록 할 것 등이다. 스크류가 두 개인 쌍축형은 스크류의 회전방향, 상호위치 관계에 따라 여러가지 모양의 형태가 있지만 이송능력이 가장 강력한 것은 이방향 회전과 완전 치합 형태로서 한 쪽 스크류의 날개(fleight)가 다른 쪽 스크류의 날개와 간극이 없는 형태이다. 이러한 쌍축형 타입은 서로의 스크류 날개가 stuffer의 기능을 일으키므로 재료가 같이 회전하는 것을 방지한다. ①

표 3. 단축, 쌍축 착유기의 주요 차이점

	단축형	쌍축형
물질이동	마찰에 의존	마찰에 의존하지 않음 강제이동
재료의 제약	많다	적다
스크류의 원료파쇄기능	열등하다	우수하다
원료의 혼합분산	열등하다	우수하다
에너지소비	크다	작다
에너지소비	짧다	길다
기계수명	적다	많다
기계능력 변경의 자유성	적다	많다
가격	싸다	비싸다

항목을 만족한다) 치합부위에 간극을 만들면 전단과 분산혼합이 이루어진다. 이 방법에서 스크류 내경: r, 스크류 외경: R, 스크류축간 거리: C_L 일 때 $C_L < r + R$ 로 하던가, 어느 정도 상호 치합된 스크류의 날개에

간극을 만들면 전단과 분산혼합의 효과를 올릴 수 있으며, 또는 위의 양자를 병용해도 가능하다. (②, ③번 항목을 만족한다) 스크류 피치 또는 날개를 두껍게 변화시키기 위해서 각종 스크류 조합(segment)으로 이루어진 스크류 구성과 저속회전을 채택한다. (④번 항목을 만족한다) 이러한 점을 고려하여 현재의 단축형과 가상의 쌍축형을 비교한 차이점을 표3에 나타내었다.

이를 실증하기 위하여 재료로 해바라기씨를 이용, 쌍축형으로 검토하였다.²⁹⁾ 압착에 따라 흘러나온 기름의 출구를 충분하게 확보하고 실용성이 높은 기기로서 사양변경을 수행하기 위하여 바렐은 그림6의 구조를 채택하였다. 바렐간극은 각종 스페이스(spacer)를 짧은 바렐 사이에 둠으로써 용이하게 확보하였다. 결과를 그림 7에 나타내었다.

결과는 탈각 종자에서 착유가 가능하고 재료 이동이 단축형과 같은 마찰에 의존하지 않는 것으로 나타났으며 그 때의 소비동력은 단축형의 1/3로서 기기의 마찰도 적었다. 종자껍질은 오염, 색소, 왁스 등의 문제요인이 많은데 그러한 문제를 줄이면서 얻어진 본 실험

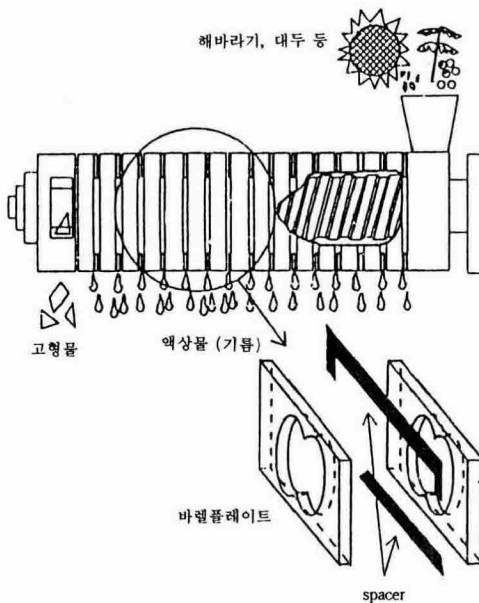
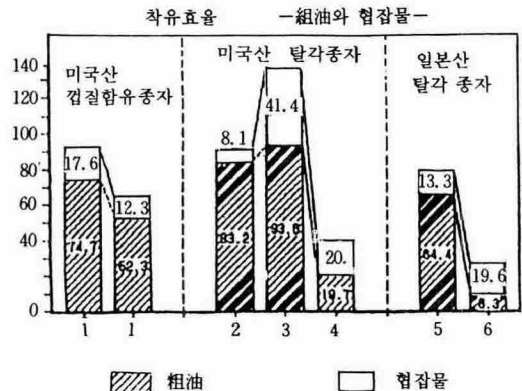


그림 6. 쌍축 착유기의 외관과 바렐구조



- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. 단축시험용 착유기 | 재료: 미국산 껍질 함유종자 |
| 1. 껍질중량을 고려한 1.의 보정치 | |
| 2. 쌍축 착유기 | 재료: 미국산 탈각종자 |
| 3. 쌍축 착유기(스크류 변경) | 재료: 미국산 탈각종자 |
| 4. 단축시험용 착유기 | 재료: 미국산 탈각종자 |
| 5. 쌍축 착유기 | 재료: 일본산 탈각종자 |
| 6. 단축시험용착유기 | 재료: 일본산 탈각종자 |

예를 들면 그림 중 3의 93.6%는 종자내의 기름을 100%로 했을 때, 그의 93.6%가 착유되었음을 의미한다.

그림 7. 해바라기 종자의 착유 결과

의 기름은 색깔, 투명도, 품질이 좋았으며 특히 강조되는 점은 착유효율이 최대 93%에 달한다는 것이다. 과산화물가, 산가도 현재 착유시스템과 같거나 양호한 편이었으며 착유후의 잔사는 껍질을 포함하고 있지 않으므로 단백질 함유를 주성분으로 하는 고품질의 것으로 extrusion cooking 등에 의한 사료 또는 식품 단백질 재료로서 이용가능성이 있었다. 참깨, 채종에서도 좋은 결과를 보여 주었다.

이 쌍축형에서 특기할 점은 종래의 단축형이 보조기계로서 cooking 기기, break roller 등을 필요로 하였지만 쌍축형은 이러한 보조기계를 특별히 필요로 하지 않는다는 점이다. 즉, 바렐, 스크류에 온도 조절 기능을 장착하여 착유촉진을 위한 가열 또는 전단에 의한 불필요한 온도 상승을 냉각으로 억제할 수 있으므로 전체적인 공정이 극히 간소화될 수 있다는 것이다.

식품공업뿐만 아니라 폐기물 대책(탈수, 착즙 등)에도 본 기기를 응용하면 여러가지 문제를 이외로 용이하게 해결할 수 있으리라 전망된다.

참 고 문 헌

1. 林 力丸, 1988. 食品と開發, 22, 55.
2. 宮川金二郎, 1989. *New Food Industry*, 22, 31~74.
3. 林 力丸, 1989. 食品と科學, 2, 87.
4. 林 力丸: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, page 780.
5. 伊福 靖, 高橋保男: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, page 237.
6. 小川活史: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, page 238.
7. 増子 有: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, page 237.
8. 嶋田昇二: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, page 237.
9. 有藤愛弓: 日本農藝化學會 1989年大會講演要旨, p. 238.
10. 瀧 安恵: 日本食品工業學會 1989年大會要旨, page 95.
11. 神戸製鋼所: 日本公開特許公報, 昭 62-69969
12. G. W. Gould, 1971: *Acta Alimentaria*, 2, 377.
13. P. W. Bridgman: "Physics of High Pressure", G. Bell and Sons, Ltd., London.
14. 鈴木智恵子, 鈴木啓三: 1965: 단백질·核酸·酸素, 11, 1246.
15. 林力丸: 1989 日經レストラン, 4月19日號, page 13.
16. 香西みど: 日本食品工業學會 1989年大會要旨, p. 20
17. 増子 有: 公開特許公報, 昭 63-287461
18. 柯 文慶: 水産學會 1989年大會要旨, page 258.
19. 田口 武: 日本食品工業學會 1989年大會要旨, page 118.
20. 谷口吉弘, 1989: 蛋白質·核酸·酸素, 34, 98.
21. 功力 滋: 1989 蛋白質·核酸·酸素, 34, 113.
22. 功力 滋: 1985 化學, 40, 98.
23. M. Fukuda and S. Kunugi, 1983: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 3308.
24. M. Deckmann, 1985: *Biochem. Biophys. Acta* 821, 334.
25. R. Hayashi, 1987: *J. Food Sci.*, 52, 1107.
26. 林田あつ子, 林 力丸: 日本農藝化學會 1989年大會要旨, page 781.
27. A. H. muhr and J.M.V. Blandshard, 1982: *Carbohydr. Polym.*, 2, 61.
28. 美藤 裕, 西口信言: 神戸製鋼所 1989년도 超高壓技術セミナー講演資料.
29. 五十部誠一郎: 日本食品工業學會 1989年大會要旨, page 34.