

레시틴의 첨가 유, 무에 따른 대두유의 수소첨가 반응성과 리놀렌산의 변화

권혜순

농산물가공기술연구소

Changes of Linolenic Acid Content and Reactivity during Partial Hydrogenation of Soybean Oil with and without Lecithin

Hye-Soon Kwon

Institute for Agricultural Food Technology

Abstract

Changes of fatty acid composition and reaction rate were investigated according to reaction condition during partial hydrogenation reaction of soybean oil until its iodine value decreased from 134 to 110. The reaction conditions were varied in the range of from 170°C to 210°C of temperature, from 1.3 atm to 4.2 atm of pressure and from 0.005% to 0.1% of nickel concentration as catalyst. Lecithin was added in soybean oil to investigate the change of reaction rate. The result of addition of lecithin showed that reaction rate decreased to from 2 to 6 times in comparison with non-additive system.

Key words: hydrogenation, linolenic acid, lecithin, fatty acid, reaction rate

서론

유지의 수소첨가반응은 지방질의 산화를 방지하기 위하여 유지를 구성하고 있는 불포화지방산에 수소를 첨가하여 불포화도를 감소시키는 방법이다¹⁾.

경화유에 관한 연구의 시작은 1897~1905년 Sabatier와 Senderens²⁾가 니켈을 촉매로 불포화 유기화합물에 수소첨가 반응을 한 것이 최초였고, 그후 1903년 Normann³⁾은 공업적으로 유지를 수소첨가하는 특허를 얻었다. 1966년 Koritala와 Dutton⁴⁾은 대두유의 수소첨가 반응에 있어서 촉매의 종류에 따라 지방산조성이 달라진다고 하였고 대두유의 안정성을 향상시키기 위하여 리놀렌산을 감소시켜야 한다고 하였다.

유지의 수소첨가반응에서 리놀렌산, 리놀레산, 올레산의 반응속도를 K_1 , K_2 , K_3 라고 하면 반응에 따른 각 지방산의 함량은 K_1/K_2 , K_2/K_3 의 값에 의해서 결정된다. 즉 K_1/K_2 의 값이 크면 리놀렌산이 리놀레산으로 변화되는 양이 많거나 혹은 리놀레산이 올레산으로 변화되는 양이 작다는 의미로서 결국 반응후 리놀레산의 함량이 많게 된다. 대두유의 수소첨가반응에서 리놀렌산과 리놀레산의 반응속도 비율(K_1/K_2)은 니켈을 촉매로 사용한 경우 1.3~2.3^{5,6)}, 구리 크로마이트 촉매인 경우 4~18^{7, 14)}이고, 또 백금 촉매로 반응시켰을 때는 2.4¹⁵⁾라고 보고되었다.

대두유에는 상당량의 레시틴이 함유되어 있으나 대부분 정제과정에서 제거된다. 그러나 기름의 용도에 따라서 일정량의 레시틴을 잔류시켜야 함으로 이때 잔류된 레시틴이 경화유 제조에 어떤 영향을 미치는가를 검토하였다. Ottessen과 Jensen¹⁷⁾은 대두유를 경화 할때 선택성에 대한 인화합물의 영향을 연구하였다. 인화합물이 촉매의 기공입구에 자리를 잡는 경향이 있고 기공내에 있는 트리글리세라이드의 이탈을 방해한다. 이것은 작은 기공을 갖는 촉매에서 더욱 현저하게 나타난다. 그 결과 이중결합에서의 수소첨가반응이 잘 진행되지 않아서 트리글리세라이드내 포화도는 높은 상태를 유지하게 된다.

본 연구에서는 요오드값 134인 콩기름을 요오드값 100~110으로 부분수소첨가 반응을 실시하여 지방산 조성 및 반응속도의 변화를 고찰하였고, 특히 수소첨가 반응조건 중 온도, 압력, 촉매량의 변화와 레시틴의 첨가 유, 무에 따른 지방산 조성 및 반응속도의 변화를 비교, 분석하였다.

재료 및 방법

실험 재료

원료유지는 Table 1과 같은 탈색대두유를, 촉매로 사용한 니켈은 미국 Harshaw Chemical Co. 제품인 Nysosel 222(니켈함량 22%), 레시틴은 일본의 (주) 쓰루(ツル)-레시틴의 제품을 각각 사용하였다.

실험방법

실험에 사용된 Pilot Converter(Liquid filtration con-

Corresponding author: Hye-Soon Kwon, Institute for Agricultural Food Technology, San 38-27, Wondang-dong, Goyang-si, Kyongko-do 441-707, Korea

Table 1. Characteristics and fatty acid composition of bleached soybean oil used as raw material

Characteristics	Value	Fatty acid	Composition (%)
Acid value	0.12	Palmitic acid	11.1
Peroxide value (meq/kg)	1.3	Stearic acid	3.8
Iodine value	134	Oleic acid	23.0
Refractive index(n _D ²⁰)	1.4603	Linoleic acid	54.6
Saponification value	198	Linolenic acid	7.5
Phosphatide content (ppm)	10		

sultant B.V. Co., Holland)에 탈색대두유를 6 kg넣고 반응온도, 수소압력, 촉매량 등을 변화시키면서 수소첨가 반응을 실시하였다.

반응온도는 170°C, 190°C, 210°C, 수소압력은 1.3 atm, 2.8 atm, 4.2 atm으로 하였고, 촉매농도는 0.005%, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 교반은 350 rpm으로 실험하였다. 반응이 진행되는 정도를 알기위하여 반응중 3~5개의 시료를 취하여 지방산 조성, 요오드값을 측정하였고, 시료중 요오드값 100~110인 시료를 기준 반응물로 택하였다.

분석방법

Hewlett Packard(HP) 5890 GLC를 사용하여 지방산 조성을 분석하였고, column은 15%-diethylene glycol succinate chromosorb W가 충전된 glass column을 사용하였다. 온도는 column oven 200°C, injection port 240°C, detector 250°C로 하였고 carrier gas는 질소가스로 10 ml/min, 공기는 15 kg/cm², 수소가스는 2 kg/cm², chart speed는 2 mm/min로 하였고 A.O.C.S. Ce-1-62⁽¹⁸⁾ 방법에 따라 FID를 사용하여 분석하였다. 이때 표준물질은 Supelco제(GLC-10, 4-7038)의 혼합지방산 methyl ester를 사용하였고 혼합지방산 및 비율은 팔미트산 20%, 스테아르산 20%, 올레산 20%, 리놀렌산 20%, 리놀렌산 20%였다.

반응속도 변화율의 계산은 Albright⁽¹⁹⁾ 및 Schmidt 등⁽²⁰⁾이 제시한 수소첨가반응 속도식을 이용하였다.

결과 및 고찰

온도의 영향

유지의 반응속도 : Fig. 1에서 레시틴을 첨가 하지 않은 경우 전체적인 수소첨가 반응은 매우 빠르게 진행되었으며 온도가 높아짐에 따라 반응속도가 빨라져서 170°C, 190°C, 210°C 에서 요오드값 110에 도달하는 시간은 각각 58분, 40분, 30분이었다.

레시틴 100 ppm(인 함량으로 4 ppm)을 첨가하면 반응온도가 170°C 에서 210°C 로 높아짐에 따라 반응이 빠

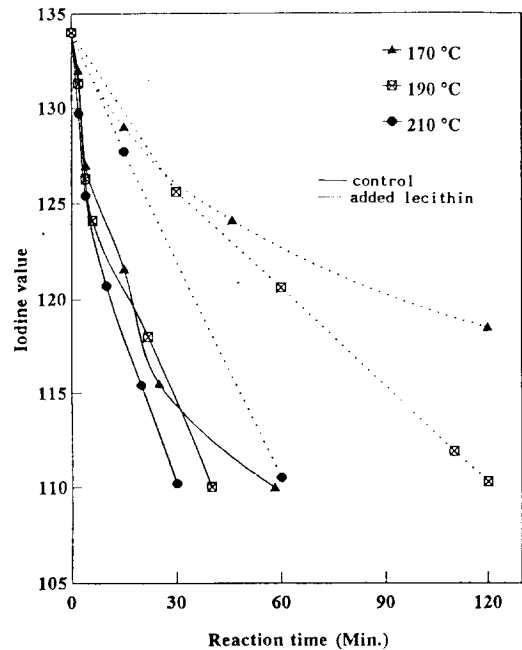


Fig. 1. Effect of reaction temperature and addition of lecithin on hydrogenation reaction rate indicated by iodine value in soybean oil

Reaction condition: pressure 1.3 atm; catalyst concentration 0.1%

르고 온도의 변화에 따라 변화폭이 큰 것으로 관찰되었다. 반응온도 170°C, 190°C, 210°C 에서 요오드값 110에 도달하는 시간은 각각 300분, 120분, 60분 이었다. 레시틴을 첨가한 경우 레시틴을 첨가하지 않은 경우보다 현저하게 반응속도가 낮아져서 레시틴을 첨가하지 않은 시료의 반응속도 보다 2배~6배의 반응시간이 소요되었으며, 반응온도가 높을수록 레시틴의 영향이 적어서 반응속도의 감소율은 작아짐을 알 수 있었다.

리놀렌산의 함량 변화 : 반응온도 및 반응시간에 따른 리놀렌산 함량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 반응초기에 수소첨가가 급격히 일어나 레시틴을 첨가하지 않은 경우 170°C ~ 190°C 에서는 5분, 210°C 에서는 10분까지 리놀렌산의 감소가 빠르고 그 이후 완만한 변화를 보여주었다.

레시틴을 첨가한 경우 리놀렌산의 수소첨가 반응이 잘 이루어지지 않음을 보여주었다. 요오드값 110의 경우 리놀렌산 함량은 반응온도 170°C 에서 5.0%, 190°C 에서 4.7%, 210°C 에서 3.3%의 수준을 나타냈는데 레시틴을 첨가하지 않은 시료에 비하여 반응시간은 길지만 잔존하는 리놀렌산 함량이 많았다.

210°C 에서 레시틴을 첨가하여 반응시킨 경우 요오드값 110에 도달하는 시간이 레시틴을 첨가하지 않은 반응중 170°C 에서의 반응과 유사하였다.

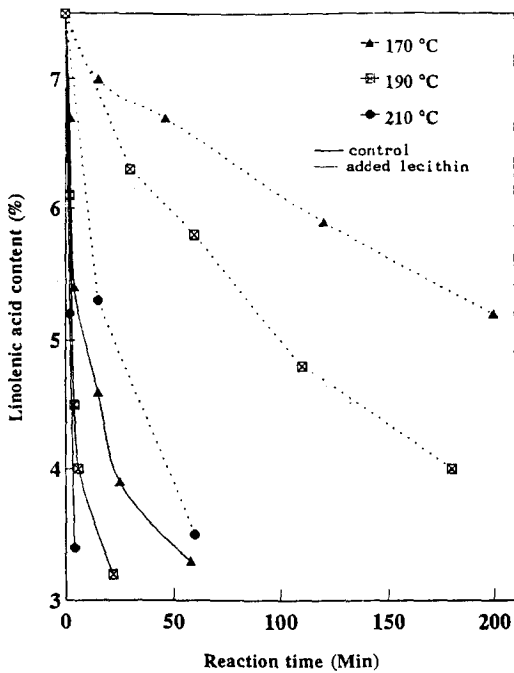


Fig. 2. Effect of reaction temperature and addition of lecithin on the changes of linolenic acid content in soybean oil

Reaction condition: pressure 13 atm; catalyst concentration 0.1%

반응속도의 비율: 리놀렌산이 리놀레산으로 반응하는 속도(K_1)와 리놀레산이 올레산으로 반응하는 속도(K_2)의 비율(K_1/K_2)을 반응온도에 따라 살펴보면 Table 2와 같다. 레시틴을 첨가하지 않은 경우 온도가 170°C 에서 210°C 로 높아짐에 따라 K_1/K_2 값이 커지는데 이 현상은 앞에서 설명한 리놀렌산의 변화율을 고려하면 리놀레산보다는 리놀렌산 반응속도가 빨라지는 현상과 유사하다.

레시틴을 첨가한 경우 반응온도 210°C 에서의 K_1/K_2 값은 45분 이후 변화가 없었으며 190°C 에서는 60분 이후, 170°C 의 경우 45분 이후 변화가 없었으며 이 결과로 반응시간이 경과하면서 각 지방산의 반응속도가 일정해 짐을 알 수 있었다.

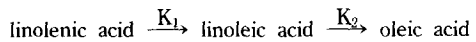
압력의 영향

유지의 반응속도: Fig. 3은 압력의 변화에 따른 유지의 반응속도를 보여주고 있으며 레시틴을 첨가하지 않은 경우는 압력이 1.3 atm에서 4.2 atm로 높아짐에 따라 반응이 빠르고 요오드값 110에 도달하는 시간은 압력 1.3 atm에서는 30분, 2.8 atm에서는 15분, 4.2 atm에서는 8분으로 압력의 상승에 따라 반응속도가 2배씩 상승함을 보여주고 있다. 수소첨가 반응시 수소 압력의 증가는 유지에 대한 수소의 용해도를 증가시켜서 유지에 용해

Table 2. Effect of addition of lecithin and reaction temperature on the value of K_1/K_2 of the hydrogenation of soybean oil

Temperature (°C)	Control		Added lecithin	
	Reaction Time(min.)	K_1/K_2 ¹⁾	Reaction Time(min.)	K_1/K_2
170	2	5.09	15	1.25
	4	3.15	46	0.50
	15	2.35	120	0.66
	25	1.85	258	0.50
	58	1.55	300	0.50
190	2	6.86	30	1.2
	4	4.74	60	0.8
	6	4.37	110	0.8
	22	3.25	120	0.8
	40	2.08	180	0.8
	45	1.91		
210	2	7.62	15	3.28
	4	7.61	45	1.88
	10	6.00	60	1.75
	20	4.60	75	1.70
	30	3.20	90	1.30

¹⁾Ratio of K_1 to K_2 , where K_1 =the reaction rate of the hydrogenation of linolenic acid to linoleic acid, and K_2 =the reaction rate of the hydrogenation of linoleic acid to oleic acid.



하는 수소량이 증가하면서 전체적인 수소농도가 증가한다⁽²⁾. 따라서 촉매 기공내의 수소농도가 증가하여 트리글리세라이드 분자와의 결합이 쉽게되어 반응이 빨리 일어나는 것으로 사료된다.

한편 레시틴을 첨가하면 레시틴을 첨가하지 않은 경우보다 반응속도가 느림을 알 수 있었으나 2.8 atm 이하의 압력에서는 레시틴 무첨가의 경우보다는 약간 느리지만 거의 유사한 반응을 보였다. 반응압력이 1.3 atm, 2.8 atm, 4.2 atm에서 요오드값 110에 도달하는 시간을 보면 각각 60분, 18분, 18분으로 2.8 atm 이상에서는 비교적 반응 속도가 빠름을 보여주었다.

리놀렌산의 함량 변화: Fig. 4에서 레시틴을 첨가하지 않은 경우 전반적으로 리놀렌산에 대한 수소첨가가 급격히 일어남을 알 수 있었으며 반응초기에는 거의 압력과 관계 없이 진행됨을 확인하였으며 레시틴을 첨가하면 전반적으로 반응속도가 느려짐을 알 수 있었다.

반응속도의 비율: 반응속도의 비율은 Table 3에 나타냈다. 레시틴을 첨가하지 않은 경우 초기 반응에서 리놀렌산의 반응속도가 리놀레산의 반응속도보다 매우 빠르게 진행되는 선택성이 있음을 알 수 있었다. K_1/K_2 값은 반응 8분후 1.3 atm에서 6.5, 2.8 atm에서 3.8, 4.2 atm에서 2.3으로 압력이 증가함에 따라 반응속도비가 작아지는 현상으로 고압일수록 각 불포화지방산에서 수

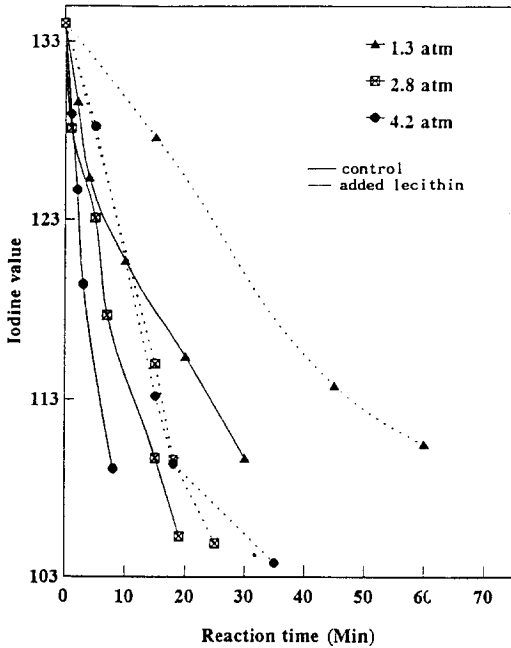


Fig. 3. Effect of pressure and addition of lecithin on hydrogenation reaction rate as indicated by iodine value in soybean oil

Reaction condition: temperature 210°C, catalyst concentration 0.1%

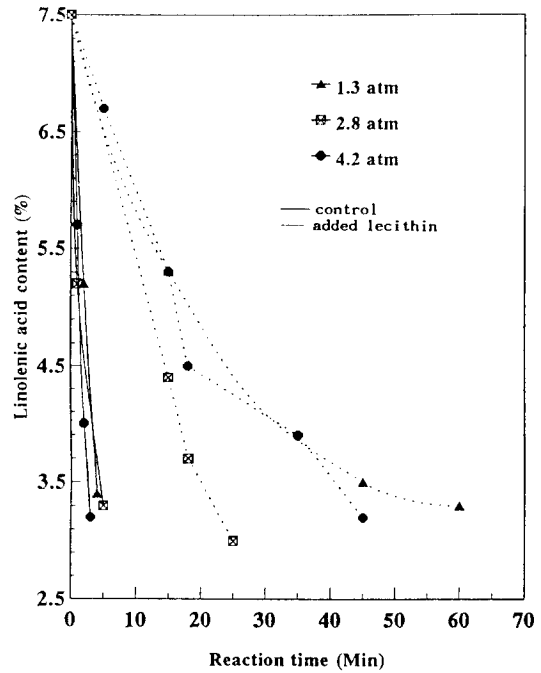


Fig. 4. Effect of pressure and addition of lecithin on linolenic acid content in soybean oil

Reaction condition: temperature 210°C, catalyst concentration 0.1%

소첨가 반응이 고르게 진행됨을 알 수 있었다.

전반적으로 K_1/K_2 는 증가하다가 감소하는 현상을 보여주었는데 압력이 높아짐에 따라 변화폭이 작았다. 레시틴을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 반응속도비가 매우 작은 것으로 관찰되었다.

촉매량의 영향

유지의 반응속도: Fig. 5에 니켈촉매의 농도에 따른 반응속도의 변화를 나타내었다. 레시틴이 첨가되지 않은 경우 촉매농도를 0.005%에서 0.01%로 증가시켰을 때 반응속도는 빠르게 진행되었으며 특히 촉매량이 0.05% 이상에서 반응속도는 더욱 빨라져 전체 반응속도 중에서 그 현상이 더욱 두드러짐을 알 수 있었다. 촉매농도 0.005%, 0.01%, 0.05%, 0.1%에서 요오드값 110에 도달하는 시간은 각각 30분, 20분, 9분, 8분으로 나타났다.

한편 레시틴 첨가에 의한 반응속도는 레시틴이 첨가되지 않은 경우보다 현저하게 떨어져서 촉매량 0.01% 이하에서는 거의 반응이 일어나지 못함을 보여 주었다. 그러나 0.1%의 고농도에서는 제한된 레시틴의 양으로 전체 촉매의 작용을 방해하지 못하여 비교적 빠른 반응을 보여 레시틴 무첨가 반응에서 촉매농도 0.01%의 반응과 유사한 경향을 보였다. 촉매량이 0.05%, 0.1%에서 요오드값 110에 도달하는 시간은 50분, 18분으로 레시틴이

첨가되지 않은 시료와 비교하여 반응시간이 2배~6배 길어짐을 알 수 있었다.

리놀렌산의 함량 변화: 촉매농도에 따른 리놀렌산 함량의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 레시틴이 첨가되지 않은 경우 촉매농도가 증가 할수록 리놀렌산 함량이 급격히 감소하여 리놀렌산의 수소첨가 반응이 잘 진행됨을 알 수 있었고 촉매량 0.05%, 0.1%에서 반응시간 3분까지 급격한 변화를 보였고 촉매량 0.05% 이상에서 특히 리놀렌산의 수소첨가가 빠르게 진행되었다. 레시틴을 첨가한 실험에서는 촉매량 0.1%에서 레시틴을 첨가하지 않은 실험중 촉매농도 0.005%의 경우와 유사한 변화율을 보였다.

반응속도의 비율: 리놀렌산이 리놀레산으로 반응하는 속도(K_1)와 리놀레산이 올레산으로 반응하는 속도(K_2)의 비율을 살펴보면 Table 4와 같다. 레시틴이 첨가되지 않은 경우 K_1/K_2 값은 촉매량 0.01% 이상에서는 3분까지 비교적 큰 값을 보였고 5분 이후 완만한 값을 나타내었다. 레시틴을 첨가한 경우 거의 대부분의 시료에서 K_1 보다 K_2 가 크게 나타나 주어진 반응조건에서는 리놀레산의 변화속도가 리놀렌산의 변화속도보다 빠름을 확인한 것으로 레시틴은 리놀렌산의 수소첨가를 방해하는 것을 알 수 있었다. 또한 레시틴을 첨가한 경우 촉매농도 0.05% 이상에서만 K_1 값이 비교적 크게 나타나

Table 3. Effect of addition of lecithin and pressure on the value of K_1/K_2 of the hydrogenation of soybean oil

Temperature (°C)	Control		Added lecithin	
	Reaction Time(min.)	K_1/K_2 ¹⁾	Reaction Time(min.)	K_1/K_2
1.3	2	7.62	15	3.28
	4	7.61	45	1.88
	8	6.50	60	1.75
	20	4.60	75	1.70
	30	3.20	90	1.30
2.8	1	4.57	15	1.38
	5	5.46	18	1.34
	8	3.80	25	1.32
	15	2.63	35	1.33
	19	2.12	45	1.06
4.2	1	3.75	5	1.04
	2	4.75	15	0.96
	3	3.59	18	0.90
	8	2.37	35	0.95
			45	0.50

¹⁾Ratio of K_1 to K_2 , where K_1 =the reaction rate of the hydrogenation of linolenic acid to linoleic acid, and K_2 =the reaction rate of the hydrogenation of linoleic acid to oleic acid.

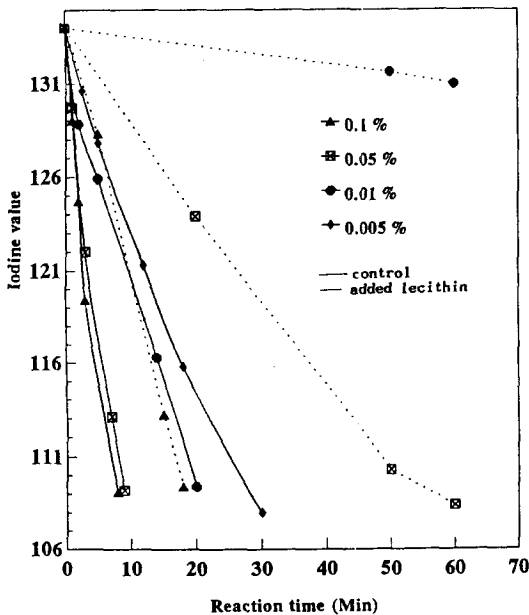
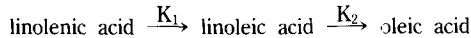


Fig. 5. Effect of catalyst concentration and addition of lecithin on hydrogenation reaction rate as indicated by iodine value in soybean oil

Reaction condition: temperature 210°C ; pressure 4.2 atm

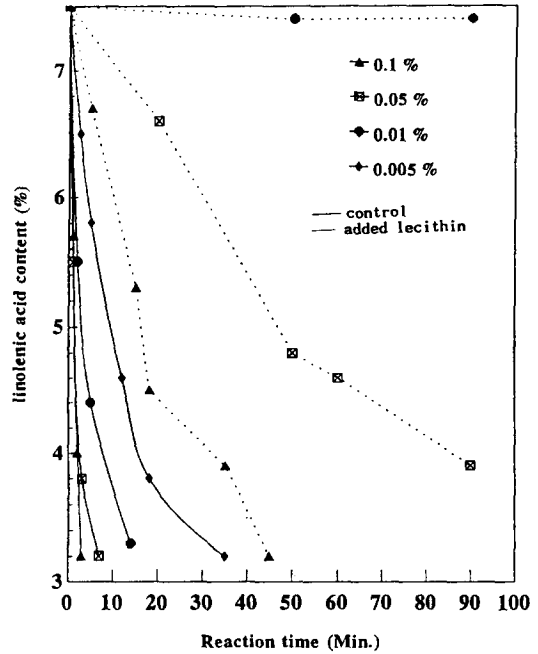


Fig. 6. Effect of catalyst concentration and addition of lecithin on linolenic acid content in soybean oil

Reaction condition: temperature 210°C ; pressure 4.2 atm

리놀렌산의 수소첨가에는 일정농도 이상의 촉매가 필요함을 확인하였다.

결론

요오드값 134인 대두유를 요오드값 110으로 부분수소첨가반응을 하고 레시틴 첨가가 반응성 및 리놀렌산 함량 변화에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

레시틴은 수소첨가 반응을 현저히 방해하였으며 반응 온도의 변화로는 레시틴의 부작용을 효율적으로 억제하지 못하지만 압력을 높이면 레시틴의 영향이 상당히 작아짐을 확인하였다. 레시틴 첨가시 촉매농도 0.01% 이하에서는 거의 반응이 진행되지 않았다. 레시틴 첨가 유, 무에 관계없이 고온반응일수록 K_1/K_2 값은 컸으나 고압반응일수록 이값은 작아졌다. 이 결과 레시틴 첨가 반응에서는 온도 210°C, 압력 2.8 atm, 촉매농도 0.1%의 반응조건하에서 수소첨가 반응이 효율적임을 확인하였으며 이때의 반응속도는 레시틴 무첨가 반응보다 2~6배 정도 느려짐을 알 수 있었다.

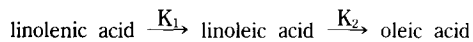
문헌

1. 安田耕作: 油脂의 水添(1). 油化學, 36(1), 75 (1987)

Table 4. Effect of addition of lecith in and catalyst concentration on the value of K_1/K_2 of the hydrogenation of soybean oil

Content (%)	Control		Added lecithin	
	Time(min.)	K_1/K_2 ¹⁾	Time(min.)	K_1/K_2
0.005	2.5	3		
	5	2.73		
	12	2.41		
	18	2.05		
	25	1.42		
	30	1.41		
0.01	2	4.69	50	0.5
	5	5.63	300	0.5
	14	2.95		
	20	1.80		
	25	1.18		
0.05	1	5.84	20	0.6
	3	3.54	50	0.9
	7	2.21	60	0.7
	9	2.12	75	0.8
	12	1.88	90	0.87
0.1	1	3.75	5	1.04
	2	4.75	15	0.96
	3	3.59	18	0.90
	8	2.37	35	0.95
			45	0.5

¹⁾Ratio of K_1 to K_2 , where K_1 =the reaction rate of the hydrogenation of linolenic acid to linoleic acid, and K_2 =the reaction rate of the hydrogenation of linoleic acid to oleic acid.



- Sabatier, P. and Senderens, J.B.: Catalysis in Organic Chemistry, Van Nostrand New York. p.127 (1922)
- Normann, W.: German Patent 141029 (1902) & British patent 1515 (1903)
- Koritata, S. and Dutton, H.J.: Selective hydrogenation of soybean oil with sodium borohydride-reduced catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **43**(1), 86 (1966)
- Schmidt, H.J.: Hydrogenation triglycerides containing linolenic acids: II. Continuous hydrogenation of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**(4), 134 (1970)
- Snyder, J.M., Dutton, H.J. and Scholfield, C.R.: Laboratory-scale continuous hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **55**(4), 383 (1978)
- Koritata, S.: Selective hydrogenation of soybean oil.

- III. Copper-exchanged molecular sieves and other supported catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**(2), 198 (1968)
- Koritata, S. and Dutton, H.J.: Selective hydrogenation of soybean oil. II. Copper-chromium catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**(5), 556 (1968)
- Snyder, J.M., Scholfield, C.R. and Mounts, T.L.: Laboratory-scale continuous hydrogenation: Copper catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**(4), 506 (1979)
- Gray, J.I. and Russell, L.F.: Hydrogenation catalysts-their effect on selectivity. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**(7), 526 (1968)
- Koritata, S.: Selective hydrogenation of soybean oil. VI. Copper-on-silica gel catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **47**(3), 106 (1970)
- Vignenon, P.Y., Koritata, S., Butterfield, S.O. and Dutton, H.J.: Kinetics of copper-chromite hydrogenation in soybean and linseed oils: Effect of pressure. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**(6), 371 (1972)
- List, G.R., Evans, C.D., Beal, R.E., Black, L.T., Moulton, K.J. and Cowan, J.C.: Hydrogenation of soybean oil with copper-chromium catalyst: Preliminary plant-scale observations. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**(6), 239 (1974)
- Koritata, S., Friedrich, J.P. and Mounts, T.L.: Selective hydrogenation of soybean oil: Ultra high pressure and low pressure. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **57**(1), 1 (1980)
- Riesz, C.H. and Weber, H.S.: Catalysts for selective hydrogenation of soybean oil.III. hydrogenation catalysts prepared on molecular sieves and other supports. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **41**(7), 464 (1964)
- Beckmann, H.J.: Practical Hydrogenation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **60**, 234A (1983)
- Ottessen, I. and Jensen, B.: Influence of remaining phosphatides during hydrogenation of soybean oil. Lecture presented during the I.S.F./A.O.C.S. Congress, New York, U.S.A. (1980)
- Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Ce-1-62 (1991)
- Albright, L.F.: Quantitative measure of selectivity of hydrogenation of triglycerides. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**(3), 250 (1965)
- Schmidt, H.J.: Hydrogenation of triglycerides containing linolenic acids. I. Calculation of selectivity. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**(7), 520 (1968)
- Allen, R.R.: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 4th ed. J. Wiley & Sons, New York, p.21 (1982)

(1994년 9월 23일 접수)