

# 키틴 키토산 및 그 유도체의 제조기술과 개발동향

(제 2 회)

金 世 權  
부산수산대학 교수

## 4. 키틴, 키토산 올리고당의 용도개발

### 1) 식 품

식품분야에의 이용으로서 표 5에 나타낸 키틴 올리고당 혼합물 3종류가 개발되었다. 각각의 특징으로서 M-IH는 단당체인 N-아세틸 글루코사민함량이 반을 차지하고 있고, M-1은 30~40%, M-2는 거의 단당류를 함유하지 않은 올리고당 함량이 높다는 것이다.

키틴 올리고당은 상쾌한 단맛을 갖는 식품 소재로서의 이용이 기대되고 있고, 단당체인 N-아세틸 글루코사민에 비해 그 중합도가 크게 됨에 따라 감미성, 흡습성, 용해성 등이 저하하는 성질을 갖고 있으며, 식품의 텍스처 개량, 보수성 개량, 수분활성의 조정효과도 기대된다. 특히 용해성에 있어서 2당류가 단당류에 비해 용해도가 높아 녹기 쉽지만 3당류 이상으로 되면 용해도가 크게 저하하나 5당, 6당류는 저온일수록 용해도가 높게되는 특징을 갖고 있다. 키틴 올리고당의 감미도는 사카로오스가 100일 때 N-아세틸-D-글루코사민은 55, N-아세틸-키토 소중합체는 25~35정도였다. 또 대개의 올리고당과 마찬가지로 *Bifido bacterium*의 증식촉진제로서의 이용도 고려되고 있다. 표 6에 장내세균에 의한 이용성을 나타내었다.

한편 키토산 올리고당은 물에 대한 용해도가 상당히 높아 점성이 있는 용액으로 되고, 맛은 달고 쓴 느낌을 주는 것이 많다. 키토산 올리고당에는 항균작용이 있어<sup>49)</sup> 식품에 이용가능성이 높다는 것은 이미 기술하였다.

### 2) 의약품

고분자인 키틴이 항감염증 효과, 제암효과가 있다고 보고되어 있다<sup>50)</sup>. 최근 키틴 올리고당에도 같은 효과가 있는 것으로 밝혀져 있고, 특히 6당인 N-아세틸 키토헥소오스에 가장 강한 활성이 있다고 보고되어 있다<sup>51)</sup>. Kifune<sup>52)</sup>은 키틴의 의료용 재료개발 연구로서 키틴을 이용한 흡수성 봉합사, 상처치료촉진제, 인공피부에 대하여 검토하여 현재 실용화 단계에 있

다고 하였다. 장래 의약품으로서의 이용가능성이 크다고 생각된다.

### 3) 진단약

옛부터 키틴 올리고당은 리소짐에 의해 분해되는 것으로 알려져 왔다. 그 분해속도는 3당체를 1로 한 경우, 2당이 0.003, 4당이 8, 5당이 4,000, 6당이 30,000이었다고 보고되어 있다. 최근 이 성질을 이용하여 4당이 P-니트로페놀과 4-메틸완베리페론 등의 발색단을 부가한 유도체가 합성되어 리소짐 기질로서의 응용이 시도되고 있다<sup>51)</sup>. 또 Nanjo 등<sup>53)</sup>은 4당류에 비해 리소짐에 의한 분해속도가 빠른 5당에 P-니트로페놀을 결합시킨 유도체(P-nitrophenyl penta-N-acetyl  $\beta$ -chitopentaoxide)를 형성하여 리소짐 기질로서 검토한 결과, 4당 유도체 보다도 우수한 기질이었다고 밝혔다.

리소짐은 소염제로서 의약품 제제(製劑)에 널리 사용되며, 식품의 방부제로서도 사용되고 있다. 또 혈중과뇨증에도 존재하여 어떤 종(種)의 질환에 정상치보다 높은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이같은 점에서 키틴 올리고당 유도체는 리소짐 활성의 임상진단과 의약품, 식품의 품질관리 분야에 응용할 수 있는 것으로 기대된다.

### 4) 식물생리

키틴, 키토산 올리고당중 식물의 성장, 분화, 또는 생체방어에 관여하는 정보전달물질로서 활성을 갖는 올리고당이 있다. 최근 키토산

올리고당의 식물병원균에 대한 항균활성과 콩과식물이 생산하는 항균제물질(pysatin)의 유도에 미치는 효과, 메론 유균(幼菌)에 있어서 키틴 올리고당에 의한 키틴나제 활성의 유도, 호박에 있어서 키틴 올리고당에 의한 에틸렌 생성에 관여하는 효소활성의 유도 등이 보고되어 있다<sup>54,55)</sup>. 앞으로 식물생리활성 천연물로서의 농업분야에의 이용이 기대된다.

## 5. 키틴, 키토산의 화장품에의 이용

### 1) 키토산의 두발화장품에의 이용

이 분야는 키틴, 키토산의 화장품에의 응용중에서 가장 먼저 연구가 이루어졌고 화장품으로서 이용 가능성이 매우 높다.

키토산의 두발화장품에의 이용이 진행된 첫째 이유는 모발흡착성에 있다고 생각된다<sup>18)</sup>.

모발은 조성적으로는 주로 단백질로 구성되어 있지만 등전점이 3.8전후이며, 물에 적신 상태에서는 -로 하전하는 성질을 갖고 있다. 즉 pH가 3.8보다 높아짐에 따라 음이온성이 증가한다. 한편, 키토산은 pKa가 6.4의 다양이온(polycation)이지만 pH 5.5 이하에서 용해된 상태로 되어 pH가 4.4 정도까지는 pH가 낮아짐에 따라 음이온성이 증가한다. 따라서 pH가 3.8~5.5범위이며 모발에 키토산이 흡착하게 되지만 실제 측정해 보면 pH 4.5 전후에서 최대의 흡착량을 나타낸다고 보고되어 있다<sup>18)</sup>.

표 5. 키틴 올리고당 혼합물의 종류

		N-아세틸키토 올리고당 M-1H	N-아세틸키토 올리고당 M-1	N-아세틸키토 올리고당 M-2	분 석 방 법
조성	단 당 류	60% 이하	40% 이하	10% 이하	고속액체 크로마토그래피
	올리고당	40% 이상	60% 이상	90% 이상	
특 수 회 분	성 분	백색미분말	백색미분말	백색미분말	105°C, 3시간, 삼압가열건조법 600°C, 8시간, 직접가열회화법 물, 20°C
	수 분	5.0% 이하	5.0% 이하	5.0% 이하	
	회 분	0.5% 이하	0.5% 이하	0.5% 이하	
용 해 도		20%	10%	5%	1% 용액 DDTC-Ag법 원자흡광광도법
용 액 pH		5~6	5~6	5~6	
비 소(아비산)		불검출	불검출	불검출	
중 금 속(납)		〃	〃	〃	

표 6. 장내세균에 의한 N-아세틸키토올리고당의 이용성

사 용 균 주	N-Acetyl-D-	N-Acetyl-Chito oligomers		
	glucosamine	M-IH	M-1	M-2
<i>Lactobacillus acidophilus</i> JCM 1132	++	++	++	+
<i>Bifidobacterium breus</i> JCM 1192	+	+	±	-
<i>Bifidum</i> JCM 1255	+	+	±	±
<i>B. adolescentic</i> JCM 1275	±	±	±	±
<i>B. Longum</i> JCM 1217	±	±	±	±
<i>Escherichia coli</i> IFO 3301	++	++	++	++

시료 : 당농도 0.5%, 배양 : PYF배지 37°C, 48시간(혐기조건하)  
 자화성판정 : 660 nm에서 흡광도 측정(포도당과 비교)

표 7. 대전방지(필름의 절연저항)

필름제조시의 건조조건	5°C 풍건	25°C 풍건	50°C 풍건	50°C 진공건조
필름 두께(μ)	50	35	30	25
표면고유저항(Ω·g/cm <sup>2</sup> )	3×10 <sup>8</sup>	5×10 <sup>8</sup>	2×10 <sup>8</sup>	1.4×10 <sup>8</sup>

키토산은 모발에 흡착한 후에 보습성, 대전방지성, 피막형성능 등의 기능성을 나타낸다. 또한 제제(製劑)시의 기능으로서 증점성, 보호콜로이드형성능, 금속봉쇄성이 발견되고 있다<sup>18)</sup>. 아래에 이들의 기능에 대하여 간단히 기술코자 한다.

먼저 키토산은 분자내에 아미노기와 수산기를 갖고 있기 때문에 상당히 친수성이 높다. 키토산의 수분보유능은 글리세린과 프로필렌글리콜의 중간정도라고 보고되어 있다<sup>18)</sup>. 일반적으로 모발의 수분함량을 일정하게 유지하는 것이 모발의 건강유지를 위해 중요한 것으로 알려져 있어 키토산의 높은 보습성을 활용할 수 있다.

한편 모발을 저습도 환경하에서 솔질(brushing)하면 마찰에 의해 정전기가 발생하여 축적한다. 이것이 머리카락이 날리거나 먼지부착의 원인이 되고, 또 빗질하기가 어렵게 되기 때문에 모발을 상하게 하는 원인이 된다.

키토산은 모발에 흡착하여 피막을 형성하지만 이로 말미암아 모발표면이 평활화되어 마찰저항이 저감(低減)한다. 또 키토산은 높은 보습성을 갖고 있기 때문에 모발표면의 전도성이 높아 정전기가 축적되기 어렵다.

키토산막의 표면 고유저항값을 표 7에 나타

내었다. 평균하면 10<sup>8</sup>Ω 정도의 값이지만 모발의 표면 고유저항값은 상대습도 85%에서 약 1.5×10<sup>13</sup>Ω이며, 모발표면에 형성한 키토산피막에는 정전밀도를 낮추는 효과가 있다<sup>18)</sup>.

## 2) 카르복시메틸키토인의 화장품에의 이용<sup>16)</sup>

카르복시메틸키토인도 키토산과 마찬가지로 당초에 모발화장품에의 응용이 행해졌다. 그 후 피부화장품에도 응용이 확대되었다.

카르복시메틸키토인은 키토산과는 달리 모든 pH에서 물에 용해된다. 카르복시메틸키토인의 제 1의 특징은 보수성이다. 히알루론산(hyaluronic acid)에 대표될 만큼 뮤코다당류에는 높은 보수성을 띠는 것이 많지만 카르복시메틸키토인도 같은 성질을 나타낸다.

카르복시메틸키토인나트륨염 0.25% 수용액은 프로필렌글리콜과 거의 같은 보습작용을 갖는 것으로 확인되었다<sup>16)</sup>. 또 카르복시메틸키토인나트륨염 수용액을 피부표면에 도포한 경우의 외관변화를 조사한 결과 피부표면의 요철상태가 빈틈없이 균일하였다.

키토산과 마찬가지로 카르복시메틸키토인도 대전방지작용을 나타낸다.

모발에 대한 대전방지효과의 측정결과를 표 8에 나타내었다. 행굼처리에서는 시판린-즈의

표 8. 수용성키틴의 대전방지작용

처리조작*	검체 No.	정전기대전량(V)	
		A	B
미처리인모(人毛)	1	5520	5590
	2	4980	4470
	3	5610	4410
수용성 키틴 및 농도 글리콜키틴 0.25%	4	1030	920
	5	1100	830
	6	990	950
카르복시메틸키틴 0.25%	7	1540	1020
	8	1200	1160
	9	1860	1100
황산키틴 0.25%	10	1020	1050
	11	1100	930
	12	1480	850
시판린즈의 10배 희석액(양이온계)	13	680	3670
	14	910	5110
	15	1030	4980

※A : 각 검체액에 30초간 침지한 후 물로 1회 행구어 열풍건조한 것을 사용  
 B : A와 동일하게 침지한 후 세발 후 열풍건조한 것을 사용

표 9. 연쇄구균의 수산화인회석에서의 이탈작용(250 mg/m<sup>2</sup>)

	<i>S. mutans</i>	<i>S. sanguis</i>	<i>S. mitis</i>
		6715	10557
완충액	13±3(%)	13±2	6±2
저분자키토산	42±2	2±2	3±1
인산화키틴	85±7	67±2	38±5

10배 희석액에 약간 뒤떨어지는 경향을 나타내었지만 수세 후에는 카르복시메틸 키틴 쪽이 우수하였다. 이같은 결과는 카르복시메틸키틴의 피막형성능에 의해 대전방지효과가 지속된 것으로 볼 수 있다.

3) 키틴, 키토산 유도체의 저우식제(低齧蝕劑)에의 이용<sup>56)</sup>

키틴, 키토산의 저우식제에의 이용은 아직 실용화에 이르지 못하고 있으나 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있어 머지않아 실용화될 것으로 기대된다.

우식은 다음 4가지 공정에 의해 발생된다.

① *S. mutans*가 에나멜 표층의 페리클층에 부착한다.

② 부착된 *S. mutans*이 설탕을 이용하여

불용성의 글루칸을 합성하여 단단한 치석을 형성한다.

③ 치석중에 증식한 *S. mutans* 등이 주로 설탕으로부터 산을 생산한다.

④ 생산된 산에 의해 치석 pH가 5.5 이하로 되어 탈회(脱灰)된다.

이들 공정중 어느 공정을 방지하면 우식을 예방할 수 있다. 키틴, 키토산은 상기공정 ① 및 ②에 작용하는 것으로 보고되어 있다<sup>56)</sup>.

먼저 ① 공정에 대하여 키틴, 키토산이 *S. mutans*의 페리클층의 부착을 저해하며, 일단 부착한 *S. mutans*를 탈리(脱離)시키는 효과가 있는 것으로 보고되어 있다.

저분자 키토산(LMCS) 및 인산화 키틴(PPPT)은 타액처리 수산화 인회석(hydroxy apatite)에 *S. mutans*의 흡착을 저해한다. 특히

표 10. 카르복시메틸키틴 나트륨염 수용액(0.25%)의 안전성

항 목	방 법			결 과
	공시동물	투여경로	조 작 법	
급성독성	생 쥐	경 구	-	LD <sub>50</sub> >40 ml/kg
변이원성	-	-	-	변이원성 인정안됨
피부일차자극성	토 끼	경 피	Draize법	무자극성
피부누적자극성	마르모트	경 피	Nakajima/Kobayashi	〃
안구점막 일차자극성	토 끼	경점막	Draize법	〃
광독성	마르모트	경 피	-	광독성 없음
경피감작성	〃	〃	Maximization/Takase법	감작성 없음
광감작성	〃	〃	Vinson-Borselli/OECD법	광감작용 없음
패치(patch)테스트	사 략	〃	-	무자극성

표 11. 키틴산의 안전성

항 목	방 법			결 과
	공시동물	투여경로	조 작 법	
급성독성	생쥐, 쥐	경 구 피 하 복 강	경구 및 피하투여에 있어서 상한 투여량은 투여가능한 최대량을 설정	생쥐, 쥐/LD <sub>50</sub> : >1.5g/kg(경구) >10g/kg(피하) 양자 공히 사망에는 없음 생쥐/LD <sub>50</sub> : 5.2g/kg(복강) 쥐 /LD <sub>50</sub> : 3.0g/kg( 〃 )
아급성 독성	쥐	피 하	생리식염수로 용액으로 만 들어 3개월간 연속 투여	투여부위의 비후, 결절을 제외하고는 생리·생화학· 병리학적인 이상한 곳은 발 견되지 않았음.
변이원성	-	-	대장균복귀 돌연변이시험 Ames시험, Rec-asay	각 시험에서 변이원성은 인 정되지 않았음
피부 1차자극성	마르모트	경 피	Draize법, 2일간 도포	무자극성
피부누적자극성	마르모트	경 피	Draize법, 5주간 연속도포	무자극성
안점막 1차자극성	마르모트	경 점 막	Draize법	거의 무자극성, 각막, 홍채, 안정에도 이상없음
광 독 성	쥐	경 피	-	광독성 없음
경피감작성	마르모트	경 피	Maximization법	감작성 없음
광감작성	마르모트	경 피		광감작성 없음
패치(patch)테스트	사 략	경 피	48시간	거의 무자극성
경피흡수성	사 략	경 피	도포후 혈, 뇨중이행농도를 측정	경피흡수성 없음

인산화 키틴은 다른 구강내 연쇄구균에 대해  
서도 강한 흡착억제 작용을 나타낸다.

한편 키틴, 키틴산이 일단 수산화 인회석에  
흡착한 *S. mutans*를 탈리시키는 효과를 표 9에  
나타내었다. 인산화 키틴은 *S. mutans*를 약 85

% 정도 탈리시켰다.

④의 공정에 있어서는 키틴, 키틴산은 완충  
능에 의해 치석하에서의 pH변화를 억제하는  
효과가 있다.

트랜지스터 전극을 사용하여 생체내(in

vivo)의 치석에서의 pH를 측정된 결과, 5% 포도당에서는 pH저하가 현저하여 에나멜질을 탈피시키는 pH이하로 되지만 1%의 저분자 키토산을 첨가하면 pH는 0.5 정도 상승하나 5%를 첨가하면 pH 5.5 이상으로 된다.

저분자 키토산의 pKa는 6.4에서 거의 타액의 pKa와 같은 정도이며 타액 중에서의 pH변화를 억제하는 힘이 크다<sup>57)</sup>.

## 6. 키틴, 키토산의 안전성

키틴, 키토산 및 그 유도체를 의약품, 식품, 화장품에 이용할 경우 가장 중요한 것은 안전성이다. 키틴은 이미 기술한 바와 같이 버섯류, 갑각류 등 일상 먹고 있는 식품 중에 함유되어 있어 특히 문제는 없다고 생각된다. 한편 키토산은 천연물의 가수분해물이기 때문에 식품 첨가물로서 법적규제는 받지 않고 식품에 사용할 수 있지만 우리들이 거의 먹지않는 물질로 사용하는 데는 주의가 필요로 한다고 생각된다.

Arai 등<sup>58)</sup>은 안전성을 조사할 목적으로 쥐를 사용하여 19일간의 키토산, 키토산염의 아급성 독성시험을 한 결과, 키토산을 매일 섭취한 경우 체중 1kg당 유리 키토산에서는 약 18g, 초산염에서는 14g, 개미산염에서는 16g을 넘으면 약간의 해가 있다고 보고하였다. 이들은 덱스트로오스, 사카로오스를 개에 경구투여한 경우 치사량이 8~12g이었기 때문에 키토산은 이것보다 독성이 낮고, 급성독성으로 보면 설탕과 염과 똑같이 무해하다는 결론을 내렸다. 또 菅野 등<sup>59)</sup>도 키토산을 2~3% 첨가한 시료를 쥐에 20일간 섭취시켰지만 섭취량 및 성육에 영향은 볼 수 없었다고 보고하였다.

카르복시메틸 키틴 나트륨염 수용액 및 키토산의 안전성에 대하여 조사한 결과를 표 10 및 표 11에 나타내었다. 어떤 시험도 특히 문제가 되는 결과는 얻어지지 않아 안전성은 높다고 생각된다. 그러나 식품첨가물로서 사용한다면 양적으로 약간의 문제가 있을 뿐 큰 문제는 없다고 생각되지만 보다 세밀하고 다방면에 걸쳐 조사가 이루어져야 할 것이다.

## 맺 음 말

이상 기술한 바와 같이 키틴, 키토산 및 그 유도체는 여러 가지 다양한 성질을 가지고 있어 인간생활에 유효하게 이용할 수 있는 가능성이 매우 크다. 특히 흡수성 봉합사, 인공피부 등의 의료용 재료, 상처치유 촉진제와 같은 의약품, 화장품, 폐수처리, 제지공업, 농업 등 여러 산업분야에서 현재 일부 이용되고 있거나 연구개발 중에 있다.

계와 새우의 가공폐기물 중 키틴은 건물량 기준으로 각각 13~15%, 14~17% 함유되어 있고, 수산 갑각류의 평균 고형물 폐기량은 50~90%이므로, 미국의 경우 이들 폐기물중 키틴함량은 연간  $5.3 \times 10^6 \sim 7.8 \times 10^6$  kg에 달한다고 한다. 또 연간  $1.0 \times 10^{11} \sim 5.0 \times 10^{11}$  kg 어획되는 크릴에는 키틴이 1.0~1.7% 함유되어 있으므로 지구상에서 연간 이용가능한 키틴량은  $1.5 \times 10^8$  kg 정도이다.

이와 같이 키틴은 양적으로 풍부하지만 대부분이 폐기되고 있는 실정이고, 그 실제 이용범위는 매우 한정되어 있다. 따라서 키틴이나 키토산분자의 잠재적 기능을 인위적으로 더욱 더 개발하여 인간생활에 유효하게 이용하도록 한다는 것은 폐기물처리나 미이용자원의 개발이라는 측면에서 볼 때 매우 중요한 과제라고 볼 수 있다.

우리나라에서도 연간 2만여톤의 갑각류와 수천톤의 크릴이 어획되고 있어 이들 부산물을 효율적으로 이용하기 위한 방안으로 키틴, 키토산 및 그 유도체에 관한 연구가 활발히 이루어져야 할 것으로 본다.

## 참 고 문 헌

- 1) 菅野道廣 : Chitin · Chitosan의 開發應用, p.3, 工業技術會(1987)
- 2) 井瓜正人 : 食品新素材의 開發と應用, p.304 CMC(1987)
- 3) 日本 特許出願公開, 昭 57-185297(1982)
- 4) 日本 特許出願公開, 昭 59-11188(1984)

- 5) Rupley, J.A. : *Biochem. Biophys. Acta.* 83, 245 (1964)
- 6) Baker, S.A., A.B. Foster, M. Stacey and M. Webber : *J. Chem. Soc.*, 2218(1958)
- 7) Hirano, S., S. Tsuneyasu and Y. Kondo : *Agric. Biol. Chem.* 45, 1335(1981)
- 8) Inaba, T., T. Ohguchi, Y. Iga and E. Hasegawa : *Chem. pharm. Bull*, 32, 1597(1984)
- 9) 日本 特許出願公開 昭 61-271296(1986)
- 10) Horowitz, S.T., S. Roseman, and H.J. Blumenthal : *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5046(1957)
- 11) 滝口, 島原 : 農藝化學大會講演要旨集, p.500(1986)
- 12) Usui, T., Y. Hayashi, F. Nanjo, K. Sakai and Y. Ishido : *Biochem. Biophys. Acta.*, 923, 302 (1987)
- 13) 唯水, 磯部, 松井 : 第3回 キチン・キトセンシンポジウム講演要旨集, p.30(1988)
- 14) Yanada, H., T. Imoto : *Carbohydr. Res.*, 92, 160(1981)
- 15) 栗田恵輔 : 有機合成化学, 42, 567(1984)
- 16) 近松義博 : 毛髪科学, 42, 3(1983)
- 17) 戸倉清一 : 高分子加工, 32, 162(1983)
- 18) 栗田恵輔 : “キチン・キトセンの開発と應用”, 工業技術會, p.57(1987)
- 19) Nishi, N., S. Nishimura, A. Ebina, A. Isutsumi and S. Tokura : *Int. J. Biol. Macromol.*, 6, 53 (1984)
- 20) Hirano, S., and Y. Ohe : *Agric. Biol. Chem.*, 39, 1337(1975)
- 21) Yamaguchi, R., Y., Arai, and T. Itoh : *Carbohydr. Res.*, 88, 172(1981)
- 22) Lang, G., E. Konrad, and H. Wendel : “Chitin in Nature and Technology”, Plenum Press, p.303(1986)
- 23) Muzzarelli, R.A.A., F. Tanfani : M. Emannell : and D.P. Pace : *Carbohydr. Res.* 126, 255 (1984)
- 24) Kurita, K., T. Sannan and Y. Zwakura : *Makromol. Chem.*, 126, 255(1984)
- 25) Muzzarelli, R.A.A. : Chitin, Pergamon Press, p.62(1977)
- 26) 見矢騰, 岩本令吉, 吉川耀, 美馬清一 : 高分子論文集, 43, 83(1986)
- 27) 三田康藏 : “キチン・キトセンの開発と應用”. 工業技術會, p.248(1987)
- 28) Aiba, S., M. Izume, N. Minoura and Y. Fujiwara : *Carbohydr. Polym.*, 5, 285(1985)
- 29) 片岡清一, 安東忠直 : 高分子論文集, 36, 175 (1979)
- 30) Sannan, T., K. Kurita and Y. Iwakura : *Makrol. Chem.*, 176, 1191(1975)
- 31) Nakajima, M., K. Atami and K. Kifune : Chitin, Chitosan and Related Enzymes, p.407 (1984)
- 32) Sakurai, K., M. Takagi and T. Takaharshi : 纖維學會誌, 40, 246(1984)
- 33) Kawashima, T., T. Handa, A. Kasai and Y. Anda : *J. Pharm. Sci.*, 74, 264(1985)
- 34) Hirano, S. and R. Yamaguchi : *Biopolymers*, 15, 1685(1976)
- 35) Knorr, D. : *J. Food Sci.*, 47, 593(1982)
- 36) 戸倉清一, 西則雄 : 化学と生物, 15, 766(1977)
- 37) Shigeno, Y., K. Kondo and K. Takemoto : *Makromol. Chem.*, 91, 55(1980)
- 38) Knorr, D. : *J. Food Sci.*, 48, 36(1983)
- 39) Muzzarelli, R. A.A. : Chitin, Pergamon Press, p.82(1977)
- 40) Knorr, D. : *Process Biochem.*, 21, 90(1985)
- 41) Shoruigin, P.P. and N.N. Makarova : *Ber.* 68-B, 969(1985)
- 42) Sugano, M., T. Fujikawa, Y. Hiratsuji, K. Nakashima and Y. Hasegawa : *Am. J. Clin. Nutr.*, 33, 787(1980)
- 43) Kobayashi, T., S. Otsuka and Y. Yugari : *Nutr. Rept. Internat.*, 19, 327(1979)
- 44) 片倉チツカリン(株) : 技術資料
- 45) Kendra, D.F. and L.A. Hadwiger : *Exp. Mycol.*, 8, 276(1984)
- 46) 内田泰, 井瓜正人 : 昭和61年度 日本農藝化学會講演要旨集, p.17(1986)
- 47) 조학래 : 부산수산대학 대학원 박사학위 청구논문(1989)
- 48) 桑原祐二, 大塚暢章, 眞部正敏 : 日本食品工業學會34回大會講演要旨集, p.31(1987)
- 49) Suzuki, K. : *Microbiol Immunol.*, 28, 903(1984)
- 50) 鈴木 : 第9回糖質シンポジウム講演要旨集, p.19

(1986)

- 51) Fukuda, H., Tanimoto and T. Yamada : Chem. Pharm. Bull., 33, 3375(1985)
- 52) Kifune, K. : Bio Industry, 5, 5(1988)
- 53) Nanjo, F., K. Sakai and T. Usui : J. Bio. Chem., 104, 255(1988)
- 54) Kendra, D.F. and L.A. Hadwiger : Experimental Mycology, 8, 276(1984)
- 55) Roby, D., A. Gabelle and A. Toppan : Biochem. Biophys. Res. Commun., 143, 885(19

87)

- 56) 系井弘志：“キチン・キトセンの科學”，食品化學新聞社, p.95(1987)
- 57) 系井弘志：“キチン・キトセンの開発と應用, 工業技術會, p.94(1987)
- 58) 荒井君校, 衣卷豊輔, 藤田孝夫：東海水研報, 56, 89(1978)
- 59) Sugano, M., T. Fujikawa, Y. Hiratsuji and Y. Hasegawa : Nutr. Rept. Internat., 18, 531(1978)

한 방울의 물, 한 등의 전기를 아껴쓰는 마음은  
곧 나라를 부강하게 하는 마음입니다.