

김 부산물로부터 Porphyran의 추출 및 품질특성

김선재* · 마승진* · 장윤선**

목포대학교 식품공학과 및 식품산업기술연구센터*, (주)하라**

(2005년 6월 14일 접수)

Extraction and Quality Characteristics of Porphyran from Laver(*Porphyra yezoensis*) Waste

Seon-Jae Kim*, Seung-Jin Ma*, and Yoon-Sen Jang**

Food Engineering and Food Industrial Technology Research Center, Mokpo National University*

Hara Corporation(Mokpo city)**

(Received June 14, 2005)

Abstract

Chemical compositions such as total sugar, sulfate/total sugar, protein and 3,6-anhydrogalactose content of porphyran extracted from commercial laver, discolored laver and laver waste were measured. The total sugar contents of commercial laver, discolored laver and laver waste showed 54.5%, 45.7% and 56.2%, respectively. The total sugar of the commercial laver and laver waste were showed almost similar portion although that of discolored laver showed relatively lower level. The sulfate/total sugar contents showed 17.6%, 13.9% and 17.3%, and 3,6-anhydrogalactose contents showed 13.8%, 9.1% and 13.9% in commercial laver, discoloredlaver and laver waste respectively.

Key Words : *Porphyra yezoensis*, commercial laver, decolored laver, laver waste, porphyran

1. 서론

우리나라에서 생산되는 김은 총 해조제품 생산량 101천톤 중에서 50천톤(49.5%)이 생산되어 해조가공품 중 점유비율이 가장 높으며, 주로 서남해안에서 생산 및 가공되고 있다. 이들 해조류는 70년대 이후 양식기술의 발달로 생산량은 꾸준히 증가하고 있다¹⁾. 해조류 중 홍조류인 김에는 다량의 당이 함유되어 있는데 주요 당은 isofloridoside, floridoside 등의 유리당과 세포벽 구성성분으로 불용성 다당인 hemicellulose, 그리고 세포간 충전물질로서 수용성 산성 다당인 porphyran으로 이루어져 있다²⁾. 특히 porphyran 등의 해조다당류는 식이섬유로서 섭취시 장의 활동을 원활히 하고 유독 성분의 독성을 희석시켜 대장암의 발병률을 낮춘다고 보고³⁾ 되었으며, 혈당의 급상승을 억제하는 작용과 유용장내세균이 증식 촉진효과 등의 사실이 밝혀지고 있다⁴⁾. 그리고 porphyran은 소화되지 않은 식이섬유로서의 가치도 매우 크며, 점성이 높아 식품의 물성부형제로서의 가능성과 그 이용가치가 높아지고 있다⁵⁾.

지금까지 김에 대한 연구는 주로 김의 이화학적 특성에 관한 연구⁶⁻¹⁰⁾가 주종을 이루어 왔지만 최근에는 생리활성 물질을

이용한 기능성 식품으로의 이용에 대한 관심이 높아지고 있는 추세¹¹⁻¹⁷⁾이다. 그러나 국내 해조류 가공산업의 낙후성 및 취약성을 극복하기 위해서는 고부가가치 제품화가 요구되고 있지만, 해조류 가공은 주로 단순가공에 의존하고 있어 가격 파동의 원인이 되고 있으며, 가공업체의 대부분이 영세하여 연구개발 능력이 부족하다. 또한 가공제품의 품질이 열악한 경우가 많아 소비자들이 기피하는 등 해조류에 대한 새로운 이미지 제품의 개발이 시급한 실정이다.

한편 최근에 김 제품에 대한 소비의 둔화, 가격하락 등의 원인이 해조산업의 장애요인으로 대두되고 있으며, 특히 김제품의 상품성이 떨어진 폐기용 김, 장기 보존 중에 발생하는 김 제품(맛김용 김, 자반용 김 등)의 재고처리 김에 있어서 재활용 기술과 김의 활용도를 높이기 위한 유용성분의 이용 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 김제품의 제조 과정 중에 발생하는 폐기용 김으로부터 porphyran을 추출하여 그 이용성을 증대시킬 목적으로 김의 성분을 비교하고, 추출된 porphyran의 품질특성을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

본 실험에 사용한 김(*Porphyra yezoensis*)은 목포시 산정농공단지에 위치하고 있는 (주)하라에서 김 제품의 제조 과정 중에 발생하는 폐기용 김, (주)선일식품의 시판 상업용 김과 골판지에 포장되어 보관된 변색 김을 제공받아 Miller로 분쇄한 후 20 mesh체에 걸러 통과한 분말을 실험재료로 하여 냉장실에 밀봉 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. 김 제품의 일반성분 분석

김의 일반성분은 AOAC법¹⁸⁾에 의해 수분은 105℃ 상압건조법, 조지방은 Soxhlet 추출법, 조단백질은 Kjeldahl법, 조회분은 550℃ 건식회화법으로 정량하였다. 탄수화물은 100-(수분+조지방+조단백질+조회분)의 식으로 계산하여 그 값을 표시하였다.

3. 김의 총당 및 비타민 C 함량의 분석

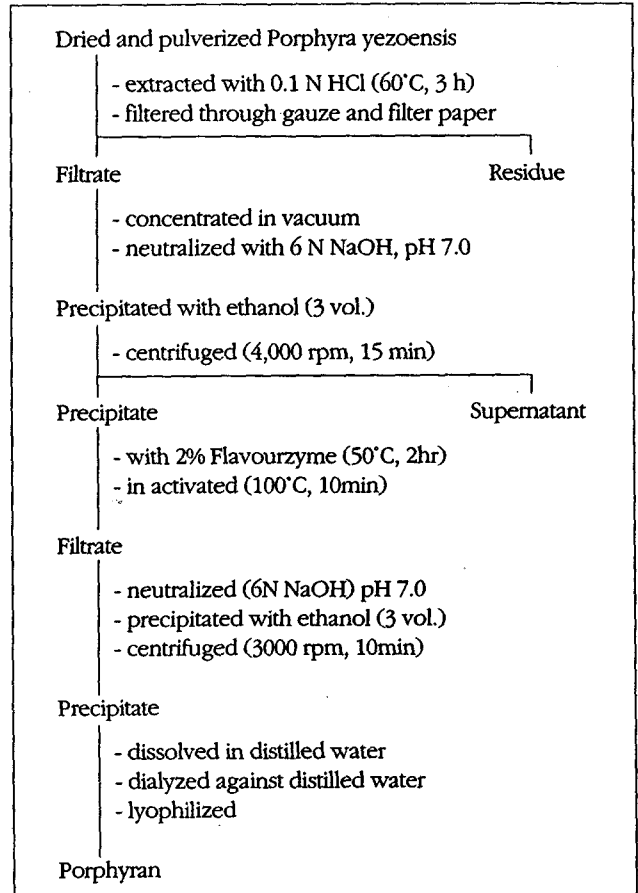
총당 함량은 glucose를 표준물질로 사용하여 페놀-황산법로 구하였고, 총비타민 C 함량은 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNP)법에 의해 측정하였다¹⁹⁾. 각 시료는 3회 반복하여 측정하였으며, 통계처리는 SAS package를 이용하여 ANOVA와 Duncan's multiple range test로 통계처리하였다.

4. Porphyran의 추출 및 분말화

Porphyran의 제조는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 Koo 등²⁰⁾의 방법을 개량하여 제조하였다. 즉 건조김을 분쇄한 후 50배(w/v)의 0.1 N HCl를 가하여 60℃의 수욕조상에서 3시간 동안 교반하여 추출하였다. 추출액을 농축한 후 감압여과하여 얻어진 여액을 6 N NaOH를 이용하여 pH 7.0으로 조정하고 다음 중화된 여액에 3배량(v/v)의 에탄올을 가해 하룻밤 정치한 후 원심분리(4000 rpm, 15 min)하였다. 얻어진 침전물에 2% Flavourzyme을 넣고 혼합하여 50℃에서 2시간 동안 가수분해시킨 후, 가수분해된 여액을 100℃에서 10분간 실활시키고, 실활된 여액을 6 N NaOH를 사용하여 pH 7로 중화시켰다. 여기에 80% ethanol로 침전시키고 원심분리(3000 rpm, 10min)하여 얻어진 침전물에 다시 증류수를 녹여 48시간 투석 후 동결건조한 다음 분쇄하여 porphyran을 얻었다.

5. Porphyran의 화학조성 분석

김으로부터 추출된 crude porphyran의 총당함량은 galactose를 표준물질로 사용하여 페놀-황산법¹⁹⁾으로 구하였고, 단백질 함량은 Park 등²¹⁾의 방법에 따라 bovine serum albumin(Sigma, USA)을 표준품으로하여 정량하였다. 황산기의 함량은 Dodgson의 방법²²⁾에 따라 K₂SO₄로 표준검량선을



<Fig. 1> Flow sheet for the preparation of porphyran from Laver (*Porphyra yezoensis*) product.

작성하여 측정하였으며, 3,6-anhydrogalactose의 함량은 Yaphe의 방법²³⁾에 따라 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 김 제품의 일반성분 비교

본 실험에 사용한 김 제품의 일반성분 조성은 <Table 1>과 같이 시판김, 변색김 그리고 폐기용 김의 수분함량은 12.1%, 14.2% 그리고 12.3%, 탄수화물 함량은 각각 35.7%, 31.7% 그

<Table 1> Proximate composition of Laver(*Porphyra yezoensis*) product (dry weight basis)

Component	Content(%)		
	Commercial laver	Decolored laver	Laver waste
Moisture	12.1±1.3 ^{a1)}	14.2±2.4 ^b	12.3±1.3 ^a
Carbohydrate	35.7±1.3 ^a	31.7±1.6 ^b	35.2±1.5 ^a
Protein	32.1±3.2 ^a	33.6±4.5 ^a	32.5±3.1 ^a
Fat	4.2±1.1 ^a	5.4±1.2 ^{ab}	4.3±0.9 ^a
Ash	15.9±2.9 ^a	15.1±2.5 ^a	15.7±1.8 ^a

¹⁾ Values not sharing a common letter are significantly different at p<0.05.

<Table 2> The content of vitamin C and total sugar of laver (*Porphyra yezoensis*) product (Unit: mg%¹) and g%²)

Component	Content(%)		
	Commercial laver	Decolored laver	Laver waste
Vitamin C ¹⁾	35.9 ± 2.6 ^{a1)}	21.4 ± 1.8 ^b	34.4 ± 3.5 ^a
Total sugar ²⁾	15.6 ± 1.5 ^a	13.4 ± 1.4 ^b	15.7 ± 2.1 ^a

¹⁾ Values not sharing a common letter are significantly different at $p < 0.05$.

리고 35.2%, 단백질 함량은 32.1%, 33.4% 그리고 32.5%, 지방 함량은 4.2%, 5.4% 그리고 4.3%로 나타났으며, 회분 함량은 15.9%, 15.1% 그리고 15.7%를 나타냈다. 단백질과 회분은 시판 김, 변색 김 그리고 폐기용 김 모두 동일한 함량은 나타냈으나 수분, 탄수화물, 지방은 각각 다른 함량 특성을 나타냈다. 수분은 변색 김이 다른 김에 비해 높게 나타났는데 이것은 장기보관 중 발생하는 수분 흡습현상에 기인하는 것으로 생각된다. 탄수화물은 변색 김에 비해 시판 김과 폐기용 김에서 상대적으로 높게 나타났으며 지방 함량은 변색 김이 다른 김에 비해 높게 나타냈다. 이러한 결과는 김이 수분을 흡습하거나 산화되어 변색하는 것이 김의 일반성분에 많은 영향을 주며 제품의 품질면에서도 영향을 주는 것으로 판단된다.

2. 비타민 C 및 총당의 함량

시판 김, 변색 김 그리고 폐기용 김의 비타민 C와 총당 함량은 <Table 2>에 나타냈다. 비타민 C의 경우 시판 김은 35.9 mg%, 변색김은 21.4 mg% 그리고 폐기용 김은 34.4 mg%를 나타내, 비타민 C 함량은 시판 김과 폐기용 김이 변색 김 보다 높게 나타냈다. 총당의 경우는 시판 김이 15.6%, 변색 김이 13.4% 그리고 폐기용 김이 15.7%를 나타내 시판 김과 폐기용 김의 총당이 거의 동일한 함량으로 존재함을 알 수 있었다. 본 연구에 이용된 김제품 중 시판 김과 폐기용 김의 탄수화물 함량이 각각 35.7%와 35.2%의 동일한 값을 나타낸 것을 고려한다면, 총당의 경우에서도 시판 김과 폐기용 김의 함량이 거의 같은 수준임을 알 수 있었다.

변색 김의 경우는 시판 김과 폐기용 김에 비해 비타민 C 등 기능성분 측면에서 그 가치가 낮게 나타나는 경향을 본 연구에서 알 수 있었고, 반면 폐기용 김의 총당 분석치가 시판 김과 폐기용 김이 거의 동일하게 함유되어 있어, 폐기용 김으로부터 다당류를 추출하여 이용할 수 있을 것으로 생각되었다. 김에는 다당류 중 산성다당인 porphyran이 함유되어 있고, 따라서 폐기용 김으로부터도 porphyran의 추출과 제품화로의 활용이 가능할 것이라고 판단되었다.

3. Porphyran의 함량 및 화학조성 비교

상기의 <Fig. 1>의 과정을 통해 얻어진 porphyran의 수율을 조사한 예비실험 결과, 동결건조 분말상의 porphyran의 함량은 시판 김이 11.2%, 변색 김이 8.3% 그리고 폐기용 김이

<Table 3> The content of total sugar, sulfate/total sugar and 3,6-anhydrogalactose/total sugar in porphyran extracted from laver (*Porphyra yezoensis*) product (dry weight basis)

Component	Content(%)		
	Commercial laver	Decolored laver	Laver waste
Total sugar	54.5 ± 5.3 ^{a1)}	45.7 ± 3.2 ^b	56.2 ± 4.6 ^a
Sulfate/total sugar	17.6 ± 1.4 ^a	13.9 ± 3.1 ^b	17.3 ± 0.8 ^a
Protein	12.3 ± 1.2 ^a	12.4 ± 1.5 ^a	12.1 ± 1.4 ^a
3,6-anhydrogalactose/total sugar	13.8 ± 0.9 ^a	9.1 ± 0.5 ^b	13.9 ± 0.2 ^a

¹⁾ Values not sharing a common letter are significantly different at $p < 0.05$.

10.9%를 나타내었고, 이러한 결과는 시판 김과 폐기용 김으로부터 porphyran의 추출수율은 거의 같은 수준임을 알 수 있었다. 그리고 분말상 porphyran의 총당, 황산기, 단백질 그리고 3,6-anhydrogalactose의 함량은 <Table 3>에 나타냈다.

시판 김과 변색 김 그리고 폐기용 김으로부터 얻어진 porphyran의 화학적 조성을 비교해 보면 총당 함량은 시판 김 porphyran이 54.5%, 변색김 porphyran은 45.7% 그리고 폐기용 김 porphyran은 56.2%를 나타내어 시판 김과 폐기용 김 porphyran의 총당은 거의 비슷한 함량임을 나타냈지만 변색 김에서는 그 함량이 낮게 측정되었다. 황산기 함량은 총당 중에 황산기의 함량으로 표현하였는데 시판 김 porphyran은 17.6%, 변색 김은 13.9% 그리고 폐기용 김은 17.3%를 나타내었고, 단백질 함량은 각각 12.3%, 12.4% 그리고 12.1%로 동일한 값을 나타냈다. 김 제품으로부터 추출된 3,6-anhydrogalactose은 시판 김 porphyran이 13.8%, 변색김 porphyran이 9.1% 그리고 폐기용 김 porphyran은 13.9%를 나타내어 시판 김과 폐기용 김에서 추출한 porphyran의 3,6-anhydrogalactose는 거의 같은 수준으로 들어 있으며 시판 김과 폐기용 김 porphyran의 화학조성과 함량은 동일함을 알 수 있었다.

한편 Park 등²⁾이 온도(60~100℃)와 pH(2.0~13.5)를 달리 하면서 김으로부터 crude porphyran를 제조하고 추출된 crude porphyran의 총당, 황산기, 3,6-anhydrogalactose의 함량을 측정하였는데, crude porphyran의 화학조성은 추출온도와 pH에 따라 크게 달라져서 산성영역에서 추출한 crude porphyran은 중성영역에서 추출한 것에 비해 수율 및 황산기 함량은 더 많으면서 단백질을 더 적게 함유하거나 분자량도 작아진다고 하였고, 알칼리 영역에서 추출하는 경우는 황산기가 떨어져 나가고 단백질의 혼입량이 많아지며 김에 함유되어 있는 porphyran을 분자량 변화 없이 추출하기 위해서 중성영역에서 추출하는 것이 더 효율적이라고 보고하였다. 본 연구에서는 상기의 조건을 참고하여 김으로부터 porphyran의 추출은 60℃, pH 7.0 조건으로 porphyran을 추출하였다.

김에 함유되어 있는 산성다당인 porphyran은 김의 열수 추출물로부터 얻을 수 있는 황을 함유한 산성다당으로, 김의 세포간을 채우고 있는 것으로 추정되는 수용성의 고분자물질이다

24). Porphyran은 3,6-anhydrogalactose, 6-methyl-galactose, D,L-galactose 및 ester sulfate가 주성분이며 황산기와 OCH₃기 함량이 많은 점을 제외하고 agarose와 동일한 1차 구조를 가지고 있어 한천 계 galactan으로 분류된다^{25,26}. Porphyran은 수용성 식이섬유로서의 효능 이외에 동물실험에서 항암 작용이 있는 것으로 밝혀져 근래 주목을 받고 있는데, Yamamoto 등^{27,28}은 Porphyran tenera의 분말을 유방암과 장암을 인공유발시킨 쥐에 투여한 결과 종양발생율이 현저히 줄었음을 보고하여 pophyran이 중요한 역할을 함을 증명했다.

본 결과에서는 시판 김과 폐기용 김의 총당의 값이 거의 동일한 값을 나타내는 것과 추출된 porphyran의 수율 및 화학적 조성의 경향이 거의 일치하고 있어, 폐기용 김을 이용한 porphyran추출이 가능하며 경제적인 이점이 있을 것으로 판단된다. 즉 김 분말 제품을 생산할 때 미세 크기의 김 가루가 대량 파생되어 폐기처분되거나 이로 인해 환경오염의 문제가 발생하는데, 이러한 문제점을 해결하고 폐기용 김으로부터 가능성이 입증된 porphyran의 대량생산 할 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 요약

시판김, 변색김 그리고 폐기용 김의 수분함량은 12.1%, 14.2% 그리고 12.3%, 탄수화물 함량은 각각 35.7%, 31.7% 그리고 35.2%, 단백질 함량은 32.1%, 33.4% 그리고 32.5%, 지방 함량은 4.2%, 5.4% 그리고 4.3%로 나타났으며, 회분 함량은 15.9%, 15.1% 그리고 15.7%를 나타냈다. 비타민 C의 경우 시판 김은 35.9 mg%, 변색김은 21.4 mg% 그리고 폐기용 김은 34.4 mg%를 나타내, 비타민 C 함량은 시판 김과 폐기용 김이 변색 김 보다 높게 나타났다. 총당의 경우는 시판 김이 15.6%, 변색 김이 13.4% 그리고 폐기용 김이 15.7%를 나타내 시판 김과 폐기용 김의 총당이 거의 동일한 함량으로 존재함을 알 수 있었다. 시판 김과 변색 김 그리고 폐기용 김으로부터 얻어진 porphyran의 화학적 조성을 비교해 보면 총당 함량은 시판 김 porphyran이 54.5%, 변색김 porphyran은 45.7% 그리고 폐기용 김 porphyran은 56.2%를 나타내어 시판 김과 폐기용 김 porphyran의 총당은 거의 비슷한 함량임을 나타냈지만 변색 김에서는 그 함량이 낮게 측정되었다. 총당 중에 황산기의 함량으로 표현하였는데 시판 김 porphyran은 17.6%, 변색 김은 13.9% 그리고 폐기용 김은 17.3%를 나타내었고, 단백질 함량은 각각 12.3%, 12.4% 그리고 12.1%로 동일한 값을 나타냈다. 김 제품으로부터 추출된 3,6-anhydrogalactose은 시판 김 porphyran이 13.8%, 변색김 porphyran이 9.1% 그리고 폐기용 김 porphyran은 13.9%를 나타내어 시판 김과 폐기용 김에서 추출한 porphyran의 3,6-anhydrogalactose는 거의 같은 수준으로 들어 있으며 시판 김과 폐기용 김 porphyran의 화학 조성과 함량은 동일함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 2004년도 지역산업기술개발사업 "폐기·미이용 김을 이용한 포피란의 생산기술 및 기능성 김 제품의 개발"의 지원에 의한 것이며, 연구수행에 도움을 준 산업자원부 지원 지역협력연구센터인 목포대학교 식품산업기술연구센터(RRC)에 감사드립니다.

■ 참고문헌

- 1) Jo KS, Do JR, Koo JG. Pretreatment conditions of *Porphyra yezoensis*, *Undaria pinnatifida* for functional algae-tea. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 27: 275-280, 1998
- 2) Nunn JR, von Holdt MM. Red-seaweed poly saccharides-2. *Porphyra capensis* and the separation of D-and L-galactose by crystallization. *J Chem Soc* 1094-1099, 1957
- 3) Levine GM, Deren JJ, Steiger E, Zinno R. Role of oral intake in maintenance of gut mass and disaccharide activity. *Gastroenterology*, 67: 975-982, 1974
- 4) Takahashi H, Yang SI, Hayashi C, Kim M, Ymanaka J, Yamamoto T. Effect of partially hydrolyed guar gum of fecal out put in human volunteers. *Nutr Res*, 13: 649-657, 1993
- 5) Kim SJ, Moon JS, Kang SG, Jung ST. Extraction of porphyran from decolored laver. *Korean J Food Sci Technol*, 35: 1017-1021, 2003
- 6) Noda H, Horiguchi Y, Araki S. Studies on the flavor substance of Nori, the dried laver *Porphyra* spp.-II. Free amino acid and 5'-nucleotide. *Bull Jap Soc Sci Fish*, 41: 1299-1306, 1975
- 7) Noda H, Amano H, Abo K. Sugars, organic acids, and minerals of Nori, the dried laver, *Porphyra* spp. *Bull Jap Soc Sci Fish*, 47: 57-63, 1981
- 8) Osumi Y, Harada K, Fukuda N, Amano H, Noda H. Changes of volatile sulfur compounds of Nori products, *Porphyra* spp. during storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56: 599-606, 1990
- 9) Harada K, Osumi Y, Fukuda N, Amano H, Noda H. Changes of amino acid composition of Nori products, *Porphyra* spp. during storage. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 56: 607-612, 1990
- 10) Lee KH, Song SH, Jeong IH. Quality changes of dried lavers during processing and storage. *Bull Korean Fish Soc*, 20: 408-413, 1987
- 11) Kaneda T, Ando H. Component lipids of purple laver and their antioxygenic activity. *Proc Int Seaweed Symp*, 7: 553-559, 1971
- 12) Park JH, Kang KC, Baek SB, Lee YH, Rhee KS. Separation of antioxidant compounds from edible marine algae. *Korean J Food Sci Technol*, 23: 256-261, 1991

- 13) Park YB, Kim IS, Yoo SJ, Ahn JK, Lee TG, Park DC, Kim SB. Elucidation of anti-tumour initiator and promoter derived from seaweed-2: Investigation of seaweed extracts suppressing mutagenic activity of PhIP and MeIQx. *J Korean Fish Soc*, 31: 581-586, 1998
- 14) Noda H, Amano K. Antitumour activity of polysaccharides and lipids from marine algae. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 55: 1265-1271, 1989b
- 15) Cho KJ, Lee YS, Ryu BH. Antitumor effect and immunological activity of seaweeds toward sarcoma-180. *Bull Korean Fish Soc*, 23: 345-352, 1990
- 16) Jung KJ, Jung BM, Kim SB. Effect of porphyran isolated from laver, *Porphyra yezoensis*, on lipid metabolism in hyperlipidemic and hypercholesterolemic rats. *Korean J Food Sci Technol*, 33: 633-640, 2001
- 17) Jung KJ, Jung BM, Kim SB. Effect of porphyran isolated from laver, *Porphyra yezoensis*, on liver lipid peroxidation in hyperlipidemic rats and on immunological functions in mice. *Korean J Food Sci Technol*, 34: 325-329, 2002
- 18) AOAC. Official Method of Analysis. 15th ed. The Association of Official Analytical Chemists. Washington, D.C., USA, 1990
- 19) Dubois M, Gills KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. *Anal. Biochem.*, 28: 350-356, 1956
- 20) Koo JG, Park JH. Chemical and gelling properties of alkali-modified porphyran. *J Korean Fish Soc*, 32: 271-275, 1999
- 21) Park JH, Koo JG, Do JR, Yang CB, Woo SK. Effect of extraction temperature and pH on the chemical properties of crude porphyran extracted from *Porphyra yezoensis*. *J Korean Fish Soc*, 32: 127-131, 1998
- 22) Dodgson KS, Price RG. A note on the determination of the ester sulfate content of sulphated polysaccharides. *Biochem J*, 84: 106-110, 1962
- 23) Yaphe W, Arsenault GP. Improved resorcinol reagent for the determination of fructose, and of 3,6-anhydrogalactose in polysaccharides. *Anal Biochem*, 13: 143-148, 1965
- 24) Lahaye M. Marine Algae as Sources of Fibers. Determination of soluble and insoluble dietary fiber contents in some sea vegetables. *J Sci Food Agric*, 54: 587-594, 1991
- 25) Anderson NS, Dolan TCS, Rees DA. Evidence for a common structural pattern in the polysaccharide sulphate of the Rhodophyceae. *Nature*, 13: 1060-1069, 1965
- 26) Morrice LM, McLean MW, Long WF, Williamson FB. Porphyran primary structure. *Eur J Biochem*, 133: 673-681, 1983
- 27) Yamamoto I, Maruyama H. Effect of dietary seaweed preparation on 1,2-dimethylhydrazine-induced intestinal carcinogenesis in rats. *Cancer letters*, 26: 241-249, 1985
- 28) Yamamoto I, Maruyama H, Moriguchi M. The effect of dietary seaweeds on 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracene-induced mammary tumorigenesis in rats. *Cancer letters*, 35: 109-115, 1987