

# 수용성 계에서 Phenolic Acid류와 인삼 추출물이 갖는 산화방지 효과

이형옥 · 박옥진\*

한국인삼연초연구원, \*한남대학교 식품영양학과

## Antioxidant Effects of Phenolic Acids and Ginseng Extract in Aqueous System

Hyung-Ok Lee and Ock-Jin Park\*

Korea Ginseng and Tobacco Research Institute

\*Department of Food and Nutrition, Hannam University

### Abstract

The antioxidant effects of 700 ppm ginseng extract, 100ppm caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid, or  $\alpha$ -tocopherol on the 1% linoleic acid aqueous buffer system was studied by measuring malondialdehyde (MDA) and headspace oxygen. The compounds showed antioxidant activities in the following order: caffeic acid  $\geq$  ferulic acid >  $\alpha$ -tocopherol > ginseng extract > vanillic acid, with the oxidation inhibition ratio of 63.5, 62.9, 52.3, 51.2 and 5.6% of the control according to MDA results. The mixture of 100 ppm caffeic acid, 100 ppm  $\alpha$ -tocopherol and 700 ppm ginseng extract had a high oxidation inhibition ratio of 91.2%. Headspace oxygen results had a similar trend with the MDA results. Headspace oxygen results showed that the antioxidant activities were in order of ferulic acid > caffeic acid >  $\alpha$ -tocopherol > ginseng extract > vanillic acid and headspace oxygen contents were 18.56, 17.78, 17.17, 16.65 and 15.95%, respectively.

Key words: antioxidant, ginseng,  $\alpha$ -tocopherol, malondialdehyde, headspace oxygen

### 서 론

인삼은 전통적으로 노화와 관련되어 동양에서는 오랫동안 이용되어온 대표적인 생약재로 널리 알려져 있으며<sup>(1)</sup>, 인삼에 함유되어있는 산화방지 활성을 가진 성분으로 phenolic acid류에 속하는 caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid 등이 있다<sup>(2)</sup>.

유지를 다량 함유하는 식품이 산소에 노출되는 경우 산화가 일어나 품질이 저하된다<sup>(3,4)</sup>. Malondialdehyde (MDA)는 유지 산화과정에서 생성되는 2차 산화 생성물이며, 식품학적으로 이 MDA는 유지 함유식품의 산패도 및 저장성을 측정하는 지표로 이용될 수 있으며 또한 생물학적으로는 노화<sup>(5)</sup>, 돌연변이성<sup>(6-8)</sup> 또는, 발암성<sup>(9)</sup> 관련되어 자주 논의 되고 있다. MDA의 정량분석법은 식품의 산패, 또는 산화방지제의 산화방지 효과를 측정할 수 있는 방법이며, 생물학적으로 MDA는 그 독성발현 가능성 때문에 중요하게 인식되고 있다.

육류식품 및 생체시료에<sup>(10)</sup> 많이 이용되어 온 종래의 산패측정법으로는 Thiobarbituric Acid Assay (TBA법)가 있으나, 이는 재현성이 높지 않으며, 또한 thiobarbituric acid와 정색반응을 일으키는 카보닐 화합물이 MDA에 국한된 것은 아닌 것으로 알려져 있어서<sup>(11,12)</sup> 유지 및 유지 함유식품의 산패도 측정의 응용범위에는 제한이 있었다<sup>(13,14)</sup>. 반면 유리 MDA를 직접 HPLC로 정량분석하는 데는 이 화합물의 안정성<sup>(15,16)</sup> 및 분리·정제 과정에 어려운 점이 있는 것으로 알려져 있다<sup>(17,18)</sup>.

본 실험에서는 Osawa와 Shibamoto<sup>(19)</sup>에 의하여 보고된 방법을 발전시켜 산화과정 중 생성된 유리 MDA를 urea와 반응시킨 후 정량적으로 생성된 2-hydroxypyrimidine을 HPLC로 정량분석하여, MDA를 종래의 방법으로 분석할 때의 문제점을 해결하고자 하였다. 즉, linoleic acid가 함유된 수용성 완충용액을 기질로 하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>를 가하여 생성되는 활성산소인 hydroxyl radical<sup>(20,22)</sup>에 의하여 촉진된 자동산화과정 중 첨가된 인삼함유 phenolic acid류에 속하는 caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid<sup>(2)</sup>와 인삼 추출물에 대한 산화방지 효

Corresponding author: Ock-Jin Park, Department of Food and Nutrition, Hannam University, 133 Ojung-Dong, Taejon 300-791, Korea

과를 비교물질로서 대표적인 생물학적 산화방지제인  $\alpha$ -tocopherol을 사용하고 MDA를<sup>(19)</sup> HPLC로 정량분석하여 비교하였다. 산화적 스트레스로 사용한 hydroxyl radical ( $\cdot$ OH)은 Fenton 반응으로 알려진 과산화수소와 산화제일철 사이의 반응 결과 생성되며, 생체 내에서 생성되는 강력한 유해 활성산소로서 탈수소 반응을 통해서 매우 쉽게 지방질의 산화를 유발하게 된다<sup>(23)</sup>. 화학적인 방법인 MDA 정량법과 비교하여, 물리적인 방법으로서 headspace 중  $O_2$  함량을 GC에 의하여 측정 비교하였다<sup>(24)</sup>.

## 재료 및 방법

### 재료

Caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid,  $\alpha$ -tocopherol, 1,1,3,3-tetraethoxypropane (TEP), 2-hydroxypyrimidine은 Sigma사 제품을 구입하여 사용하였고, 인삼 추출물은 한국담배인삼공사 제조 6년근 홍삼을 60% 에탄올로 추출 후, 냉동건조하여 사용하였다.

### Linoleic acid의 산화

Osawa와 Shibamoto<sup>(19)</sup>의 방법을 변형하여 다음과 같이 산화반응 하였다. Tris-HCl 완충용액(30 mM, pH 7.4)과 sodium dodecyl sulfate (0.2%)가 첨가된 linoleic acid 수용액(1%)에 각각의 산화방지제(0~700 ppm)를 첨가하고 40  $\mu$ M의  $FeCl_2$ 와 20  $\mu$ M의  $H_2O_2$ 를 가하여 최종 반응물의 용량을 5 mL로 한 후 37°C에서 16 hr 동안 진탕하며 산화반응 하였다. 최종 반응물에 1.2 mg의 BHT를 가하여 산화반응을 종결하였다.

### 2-Hydroxypyrimidine으로 MDA 정량

산화된 시료 1 mL에 0.8 mL urea (6 mmol/mL)와 0.2 mL HCl (1.2 N)을 가하여 100°C에서 1 hr 동안 가열하였다. 이 반응액을  $C_{18}$  SPE column (3 mL, vol.)에 통과시킨 후 증류수로 세척하여 시료의 최종 용량을 2 mL로 정용하고, 20  $\mu$ L를 취하여 생성된 2-hydroxypyrimidine을 HPLC (Waters, USA)로 분석하였다. HPLC 분석조건은  $C_{18}$  column ( $\mu$  Bondapak  $C_{18}$ , 0.39 $\times$ 30 cm, 10  $\mu$ m)과 UV detector (309 nm)를 사용하였으며, mobile phase로 증류수(1 mL/min)를 사용하였다<sup>(19)</sup>.

### Headspace oxygen analysis

Lee와 Min<sup>(24)</sup>의 방법에 따라, 상기와 같은 1% linoleic acid 시료를 시료병에 넣고 밀전시킨 후 37°C에서 24 hr 동안 산화반응 시키면서, 시료가 담겨진 시료병 상

부(headspace) 중에 있는 잔존 산소의 양을 8, 16, 24 hr 간격으로 GC (Hewlett Packard, USA)를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 2-Hydroxypyrimidine으로 MDA 정량

2-Hydroxypyrimidine 표준품을 사용하여 분석한 결과 5.7분에서의 peak가 2-hydroxypyrimidine임을 확인하였으며, 표준품 및 산화시료를 사용하여 분석한 HPLC chromatogram은 Fig. 1과 같다. 2-Hydroxypyrimidine 표준용액을 사용한 실험에서 HPLC peak area와 2-hydroxypyrimidine의 농도사이에는 우수한 직선 상관관계가 있음이 확인되었다( $r^2=1.000$ , 농도범위 0~100 nmol/mL). 1,1,3,3-Tetraethoxypropane (TEP)을 이용하여 MDA (100 nmol/mL)와 urea (6 mmol/mL)를 반응시킨 실험에서 반응결과 생성된 2-hydroxypyrimidine 양은 반응에 쓰여진 이론적인 MDA 양의 85% 이상으로 검출되었으므로, 이 방법으로 MDA를 단독 정량분석할 수 있을 것으로 사료되었다. Osawa와 Shibamoto의 보고에 따르면 이 MDA 정량방법은  $\alpha$ -tocopherol을 사용한 실험 결과 산화방지 효과를 비교할 수 있는 우수한 방법임이 보고된 바 있다<sup>(19)</sup>.

MDA를 HPLC로 정량하는 이 방법은 종래의 TBA 방법과 비교하여<sup>(11,13)</sup> MDA만의 순수 단독 정량분석이 가능하며 시료간 비교 가능한 재현성과(무첨가군 분석시, SD=4.43%, n=4), 시료의 분리-정제 시에 용매추출을 사용하지 않는 우수한 방법일 것으로 판단되었다.

### MDA 함량으로 비교한 산화방지 효과

Linoleic acid의 1% 용액을 기질로 이용하고  $H_2O_2$ 와  $FeCl_2$ 에 의한 hydroxyl radical을 산화적 스트레스로 가

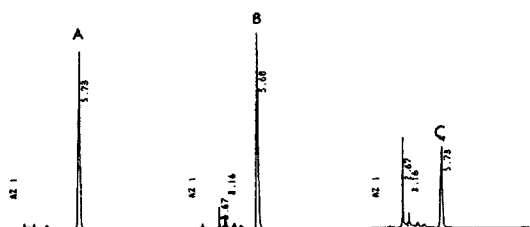


Fig. 1. Illustrative chromatograms for HPLC assay of 2-hydroxypyrimidine at 309 nm. A=2-hydroxypyrimidine standard (50 ppm), B=oxidized sample without antioxidant (blank), C=oxidized sample in the presence of 700 ppm ginseng extract

**Table 1. Antioxidant effects of phenolic acids and ginseng extract**

| Antioxidant (ppm)  | MDA (nmol/mL)       | Inhibition ratio (%) <sup>2)</sup> |
|--|---------------------|------------------------------------|
| Control (0)  | 15.41 <sup>1)</sup> | 0                                  |
| Caffeic Acid (100)   | 5.62                | 63.5                               |
| Vanillic Acid (100)  | 14.60               | 5.6                                |
| Ferulic Acid (100)   | 5.71                | 62.9                               |
| Ginseng Extract (700)  | 7.52                | 51.2                               |
| $\alpha$ -Tocopherol (100)   | 7.35                | 52.3                               |
| Ginseng Extract (700)<br>+Caffeic Acid (100)                                 | 3.72                | 75.9                               |
| Ginseng Extract (700)<br>+Caffeic Acid (100)<br>+ $\alpha$ -Tocopherol (100) | 1.35                | 91.2                               |

<sup>1)</sup>SD (%)=4.43, n=4<sup>2)</sup>Inhibition ratio (%)=[(Control MDA-Sample MDA)/(Control MDA)] $\times$ 100

한 산화과정 중, 비교물질로  $\alpha$ -tocopherol을 사용하고 MDA의 함량으로 측정된 결과는 Table 1과 같다. 이때 산화저해율은 [(무첨가군의 MDA 생성량 - 첨가군의 MDA 생성량)/무첨가군의 MDA 생성량] $\times$ 100으로 계산하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 MDA의 생성량 측정에 따른 산화방지효과는 caffeic acid  $\geq$  ferulic acid  $>$   $\alpha$ -tocopherol  $>$  인삼 추출물  $>$  vanillic acid 순 이었고, caffeic acid와 ferulic acid의 경우는  $\alpha$ -tocopherol에 비하여 우수하였다. 또한 인삼 추출물에 caffeic acid와  $\alpha$ -tocopherol을 각각 100 ppm 첨가한 결과 MDA 생성량에 비교한 산화저해율을 91.2% 까지 향상시킬 수 있어 다른 처리구에 비하여 우수하였다.

#### Caffeic acid의 Fe<sup>2+</sup>-chelating 효과

인삼에 함유되어있는 산화방지 활성성분 중 caffeic acid를  $\alpha$ -tocopherol과 비교하기 위하여 FeCl<sub>2</sub>의 농도를 달리하면서 산화방지효과를 비교한 결과는 Table 2와 같다(이때 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도는 20  $\mu$ M 로 동일). 무첨가군으로 기질에 산화방지제를 첨가하지 않았을 경우 생성된 MDA의 양은 2, 20, 40  $\mu$ M FeCl<sub>2</sub>에서 각각 9.70, 14.15, 15.41 nmol/mL 이었다. FeCl<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따른 산화방지 효과를 우선 산화방지제 첨가농도 50 ppm 수준에서 살펴보면, FeCl<sub>2</sub>의 농도가 2, 20, 40  $\mu$ M로 증가됨에 따라서 caffeic acid 첨가군에서는 23.3, 59.8, 51.8% 인 반면에  $\alpha$ -tocopherol 첨가군에서는 58.1, 67.4, 37.6% 이었다. 즉, 저농도의 FeCl<sub>2</sub> 첨가군(2, 20  $\mu$ M)에서 조사된 caffeic acid의 산화방지 효과는  $\alpha$ -tocopherol에 비하여 미약하였으나(FeCl<sub>2</sub> 2  $\mu$ M 일 경우, 23.3%  $<$  58.1%, FeCl<sub>2</sub> 20  $\mu$ M 일 경우, 59.8%  $<$  67.4%), 오히려 고농도의 FeCl<sub>2</sub> 첨가군(40  $\mu$ M)에서는  $\alpha$ -toco-

**Table 2. The effects of 2, 20, and 40  $\mu$ M FeCl<sub>2</sub> on the antioxidant activities of  $\alpha$ -tocopherol and caffeic acid**

| Antioxidant          | FeCl <sub>2</sub> concentration    |            |            |
|----------------------|------------------------------------|------------|------------|
|                      | Inhibition ratio (%) <sup>1)</sup> |            |            |
|                      | 2 $\mu$ M                          | 20 $\mu$ M | 40 $\mu$ M |
| $\alpha$ -Tocopherol |                                    |            |            |
| 0 ppm                | 0.0                                | 0.0        | 0.0        |
| 25 ppm               |                                    |            | 33.9       |
| 50 ppm               | 58.1                               | 67.4       | 37.6       |
| 100 ppm              |                                    |            | 52.3       |
| 150 ppm              |                                    |            | 55.8       |
| Caffeic Acid         |                                    |            |            |
| 0 ppm                | 0.0                                | 0.0        | 0.0        |
| 25 ppm               |                                    |            | 49.3       |
| 50 ppm               | 23.3                               | 59.8       | 51.8       |
| 100 ppm              |                                    |            | 63.5       |
| 150 ppm              |                                    |            | 76.9       |

<sup>1)</sup>Inhibition ratio; see Table 1.

pherol에 비하여 우수한 것으로(51.8%  $>$  37.6%) 나타났다. 또한 고농도의 FeCl<sub>2</sub> 첨가군(40  $\mu$ M)에서는 25, 50, 100, 150 ppm의 산화방지제를 첨가시킨 모든 시험군에서 caffeic acid가  $\alpha$ -tocopherol에 비하여 우수한 산화방지효과가 나타났다. 이 결과를  $\alpha$ -tocopherol에서 알려진 산화방지 기작<sup>(25)</sup>인 활성산소 소거능과, 수소 공여능에 비교하여 보면 caffeic acid의 산화방지 기작은  $\alpha$ -tocopherol에 비하여 수용성 기질 중에서 갖는 Fe<sup>2+</sup>-chelating 효과도 기여한 결과일 것으로 고찰되었다.<sup>(25,26)</sup>

#### Headspace oxygen analysis

유지의 산화정도를 화학적인 방법으로 측정하는 MDA 분석에 따른 결과와 비교하여, 물리적인 방법인 headspace oxygen 분석에 따른 결과는 37°C에서 16 hr 산화반응 시켰을 때 ferulic acid  $>$  caffeic acid  $>$   $\alpha$ -tocopherol  $>$  인삼 추출물  $>$  vanillic acid 순으로 나타났으며, 이때의 각 시료의 headspace 중 O<sub>2</sub> 함량은 18.56, 17.78, 17.17, 16.65, 15.95% 이었다(무첨가군 측정시, 15.22%, SD=4.69%, n=3). 이는 MDA 생성량으로 비교한 항산화 효과(Table 1)와 유사한 결과였다. 인삼 추출물(700 ppm)과 이에 caffeic acid와  $\alpha$ -tocopherol을 각각 100 ppm 첨가하였을 때 headspace 중 O<sub>2</sub> 함량으로 측정된 산화방지 효과는 Fig. 2와 같다. Table 1에 나타난 MDA 측정방법에 의한 산화방지 효과와 비교하여 같은 경향으로 나타났다.

산화방지 효과를 비교할 수 있는 방법의 하나로서 본 실험에 이용된 MDA 측정방법은 활성산소로 촉진된 자동산화에서 산화가 진행됨에 따라 기질 중에 생

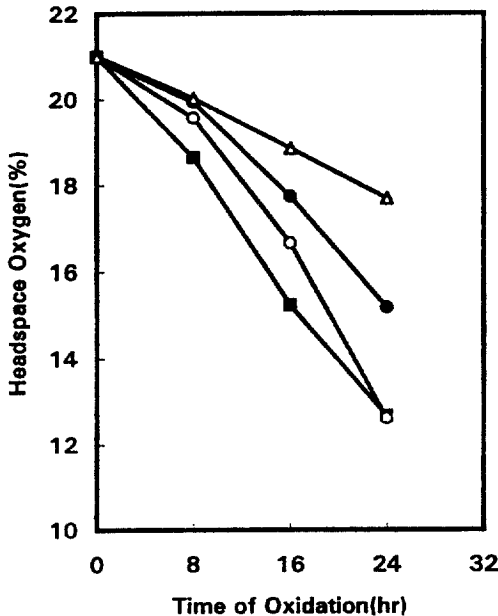


Fig. 2. Antioxidant effects of 700 ppm ginseng extract, 700 ppm ginseng extract+100 ppm caffeic acid, and 700 ppm ginseng extract+100 ppm caffeic acid+100 ppm  $\alpha$ -tocopherol on the headspace oxygen of linoleic acid in aqueous buffer system with  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $37^\circ\text{C}$ . ■—■: Blank, ○—○: 700Ext., ●—●: 700Ext.+100caff., △—△: 700Ext.+100caff.+100a-T

성된 2차 산화 생성물을 단독 정량하는 화학적인 분석 방법이며<sup>(23)</sup>, headspace 중  $\text{O}_2$  함량 측정방법은 밀폐된 시료병 내부에서 기질의 산화가 진행됨에 따라 감소하는  $\text{O}_2$ 의 잔존 함량을 측정하는 물리적인 분석방법이다<sup>(23,24)</sup>. 이들 분석방법은 식품의 산화안정성을 예측할 수 있는 방법으로 이용될 수 있다. 특히 유통기한 미량 함유하는 수용성 식품에서, 함유되어있는 미량 유통기한의 산패에 기인한 관능적 품질저하(산패취 등) 시기분석을 통해 산패도 측정 및 산화안정성을 예측할 수 있는 우수한 객관적인 정량적 평가방법일 것으로 사료되었다.

## 요 약

Linoleic acid 1% 완충용액에 3종의 phenolic acid류, 즉 caffeic acid, ferulic acid, vanillic acid 및 인삼 추출물에 대한 산화방지 효과를 비교물질로  $\alpha$ -tocopherol을 사용하여 MDA (malondialdehyde) 정량법과 headspace oxygen analysis로 측정 비교 하였다. MDA 생성량으로 비교한 산화방지 효과는 caffeic acid  $\geq$  ferulic acid  $>$   $\alpha$ -tocopherol  $>$  인삼 추출물  $>$  vanillic acid 순으로

나타났으며, 이때 산화저해율은 각각 63.5, 62.9, 52.3, 51.2, 5.6% 이었다. 첨가된 인삼 추출물의 농도는 700 ppm, 그의 phenolic acid류 및  $\alpha$ -tocopherol의 농도는 각각 100 ppm 이었다. 또한 인삼 추출물에 caffeic acid와  $\alpha$ -tocopherol을 각각 100 ppm 첨가한 결과 91.2%의 산화저해율을 나타내었다. Headspace oxygen analysis에 따른 결과에서는 MDA 생성량으로 비교한 산화방지 효과와 유사한 경향으로 나타났으며, ferulic acid  $>$  caffeic acid  $>$   $\alpha$ -tocopherol  $>$  인삼 추출물  $>$  vanillic acid의 순 이었고, 이때의 headspace 중 산소 함량은 18.56, 17.78, 17.17, 16.65, 15.95%로 각각 나타났다.

## 문 헌

- Liu, C.H. and Xiao, P.G.: Recent advances on ginseng research in China. *J. Ethnopharmacology*, **36**, 27 (1992)
- Wi, J.J.: Isolation and identification of constituents from antioxidant and hematopoietic fractions of Panax ginseng C.A. Meyer. *Ph. D. Thesis*, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1989)
- Korycka-Dahl, M.B. and Richardson, T.: Activated oxygen species and oxidation of food constituents. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **14**, 209 (1978)
- Diplock, A.T.: Antioxidant nutrients and diseases prevention: an overview. *Am. J. Clin. Nutr.*, **53**, 189 (1991)
- Minotti, G. and Aust, S.D.: The requirement for iron (III) in the initiation of lipid peroxidation by iron (II) and hydrogen peroxide. *J. Biol. Chem.*, **262**(3), 1098 (1987)
- Osawa, T. and Shibamoto, T.: Analysis of free malonaldehyde formed in lipid peroxidation systems via a pyrimidine derivative. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**(5), 466 (1992)
- Lee, S.H. and Min, D.B.: Effects, quenching mechanisms and kinetics of carotenoids in chlorophyll-sensitized photooxidation of soybean oil. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1630 (1990)
- Shamberger R.J., Shamberger B.A. and Willis, C.E.: Malonaldehyde content of food. *J. Nutr.*, **107**, 1404 (1977)
- Addis, P.B.: Occurrence of lipid oxidation products in foods. *Food Chem. Toxicol.*, **24**, 1021 (1986)
- Jain, S.K.: The accumulation of malonaldehyde, a product of fatty acid peroxidation, can disturb aminophospholipid organization in the membrane bilayer of human erythrocyte. *J. Biol. Chem.*, **259**, 3391 (1984)
- Basu, A.K. and Marnett, L.J.: Unequivocal demonstration that malondialdehyde is a mutagen. *Carcinogenesis*, **4**, 331 (1983)
- Mukai, F.H. and Goldstein, B.D.: Mutagenicity of malonaldehyde, a decomposition product of peroxidized polyunsaturated fatty acid. *Science*, **191**, 368 (1976)
- Shamberger, R.J., Corlett, C.L., Beaman, K.D. and Kasten, B.L.: Antioxidants reduce the mutagenic effect of malonaldehyde and  $\beta$ -propiolactone. *Mut. Res.*, **66**, 349 (1979)
- Shamberger, R.J., Anderson, T.L. and Willis, C.E.: An-

- ti oxidant and cancer IV. initiating activity of malonaldehyde as a carcinogen. *J. Natl. Cancer Inst.*, **53**, 1771 (1974)
15. Melton, S.L.: Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. *Food Technol.*, **37**(7), 105 (1983)
  16. Knight, J.A., Pieper, R.K. and McClellan, L.: Specificity of thiobarbituric acid reaction: Its use in studies of lipid peroxidation. *Clin. Chem.*, **34**(12), 2433 (1988)
  17. Raharjo, S., Sofos, J.N., Schmidt, G.R.: Improved speed, specificity, and limit of determination of aqueous acid extraction thiobarbituric acid-C<sub>18</sub> method for measuring lipid peroxidation in beef. *J. Agric. Food Chem.*, **40**(11) 2182 (1992)
  18. Esterbauer, H., Lang, J., Zdravec, S. and Slater, T.: Detection of malonaldehyde by high performance liquid chromatography. *Method. Enzymol.*, **105**, 319 (1984)
  19. Bird, R.P., Hung, S.S.O., Hadley, M. and Draper, H.H.: Determination of malonaldehyde in biological materials by high-pressure liquid chromatography. *Anal. Biochem.*, **128**, 240 (1983)
  20. Bird, R.P. and Draper, H.H.: Comparative studies on different methods of malonaldehyde determination. *Method. Enzymol.* **105**, 299 (1984)
  21. Wade, C.R., Jackson, P.G. and Van Rij A.M.: Quantitation of malondialdehyde (MDA) in plasma, by ion-pairing reverse phase high performance liquid chromatography. *Biochem. Med.*, **33**, 291 (1985)
  22. Draper, H.H., Polensek, L., Hadley, M. and Mcgirr, L. G.: Urinary malonaldehyde as an indicator of lipid peroxidation in the diet and the tissues. *Lipids*, **19**(11), 836 (1984)
  24. Kim, D.H.: *The Rancidity of Fats and Oils*, Korea University Press, Seoul p.297, 337, 408, 421 (1994)
  25. Rossel, J.B.: Measurement of rancidity. In *Rancidity in Food*, Allen, J. C. and Hamilton, R.J. (Ed.), Applied Science Publishers, London, p.29 (1983)
  26. Hocking, M.B. and Intihar, D.J.: Oxidation of phenol by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by ferric ion-chatecol complexes. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **35A**, 365 (1985)
  27. Speier, G.: Copper-catalyzed oxidation of catechol by dioxygen. *J. Mol. Catalysis*, **37**, 259 (1986)

---

(1997년 3월 11일 접수)