

## 케르세틴 분자각인 고정상 추출을 이용한 녹차에서 카페인 및 카테킨 화합물의 분리

김은철 · 노경호\*

초정밀생물분리기술연구센터, 인하대학교 화학공학과  
(2006. 12. 5 접수)

## Separation of Caffeine and Catechin Compounds from Green Tea by Quercetin Molecular Imprinted Solid-Phase Extraction

Yinzhe Jin and Kyung Ho Row\*

Center for Advanced Bioseparation Technology, Department of Chemical Engineering, Inha University,  
253 Yonghyun-Dong, Nam-Ku, Incheon 402-751, Korea  
(Received December 5, 2006)

**요 약.** 고정상 추출에 케르세틴 분자각인 고분자를 흡착제로 하여 녹차에서 카페인과 +C, EGC, EGCG와 같은 카테킨 화합물을 추출하였다. Quercetin을 주형분자로, MAA를 단량체로, EGDMA를 가교제로 하고 AIBN을 개시제로 하여 MIP를 합성하였다. 녹차에서 카페인과 카테킨 화합물을 추출하기 위하여 고정상 추출에서의 주입, 세척, 용출용매로 각각 물, 메탄올, 메탄올:아세트산=90:10(vol.%)을 사용하였다. 고성능 액체 크로마토그래피 분석조건은  $C_{18}$  컬럼(5  $\mu$ m, 250 $\times$ 4.6 mm, RS-tech 회사), 메탄올/물(40/60, vol.%)을 이동상 조건으로 하고 유속은 0.5 ml/min으로 하였다. 분자각인 고정상 추출을 통과함으로써, 카페인과 카테킨 화합물의 분리도는 증가하였다. 또한 케르세틴 분자각인 고분자는 생성된 공극 구조와 유사한 화학적구조식을 가진 -C 화합물에 대하여 더 우수한 선택성을 가졌다.

**주제어:** 분자각인 고분자, 고정상 추출, 케르세틴, 카페인, 가테킨 화합물

**ABSTRACT.** In this work, caffeine and some catechin compounds such as +C, EGC and EGCG were extracted from green tea using quercetin molecular imprinted polymers in solid-phase extraction. For synthesis of MIP, quercetin as the templates, MAA as the monomer, EGDMA as the crosslinker and AIBN as the initiator were used. For extraction of caffeine and catechin compounds from green tea, the solid-phase extractions of a load followed by wash and elution procedures were done with water, methanol and methanol:acetic acid=90:10 (vol.%) as the solvents, respectively. HPLC analysis ( $C_{18}$  column, 5  $\mu$ m, 250 $\times$ 4.6 mm) with the mobile phase of methanol:water=40:60 (vol.%) at a flow rate of 0.5 ml/min was adopted for the quantitative determination. By solid-phase extraction, the resolutions of caffeine and some catechin compounds from green tea were increased. The quercetin-MIP had higher selectivity to -C compounds.

**Keywords:** Molecular Imprinted Polymer, Solid-phase Extraction, Quercetin, Caffeine, Catechin Compounds

### 서 론

분자각인 기술은 주형분자에 대해 특이적인 인식능력을 가진 고분자를 합성하는 기술로서 아주 간단하게 가교 결합된 고분자 매트릭스 내에 높은 친화력으로

주형(template)분자를 기억시킬 수 있는 자리를 새롭게 만들기 위해서 이루어진 기술이다.<sup>1,2</sup>

분자각인 고분자는 높은 선택성과 탁월한 분자 인식 능력으로 인하여 여러 가지 영역에 널리 응용되고 있다.<sup>3-6</sup> 특히 분자각인 고분자가 갖고 있는 특이성,

예정성, 인식성, 실용성과 단일성으로 인하여 키랄 물질의 분리에 응용되고 있으면 이미 일정한 성과를 거두었다. 분자각인 고분자는 polymer 합성이 간단하고 비용이 값싸며 높은 압력에 견디며 넓은 온도 범위에서 사용이 가능하다. 그리고 뛰어난 물리, 화학적 안정성을 갖고 있어 강산, 강염기, 이온 및 유기용매에 사용된다. 그러므로 여러 가지 이동상을 사용할 수 있고 광범위한 조건하에서 실험을 진행할 수 있고 또한 오랜 시간동안 보관할 수 있다.<sup>7,8</sup> 분자각인 고분자를 100회 이상 사용한 후에도 분자 인식능력이 떨어지지 않았으며 8개월 보관한 후에도 성능이 변하지 않았다.<sup>11</sup> 분자각인 고분자의 단점으로는 주형분자의 선택이 어려우며 분자각인 고분자를 컬럼에 충전하였을 때 컬럼의 효율이 낮은 것이다. 예를 들어, 키랄 물질을 분리하는 경우, 한 가지의 이성질체를 선택하여 주형분자로 사용하여야 분자각인 고분자를 제조하여 키랄 물질의 분리에 사용될 수 있다. 분자각인 고분자를 합성하기 전에 반드시 한 가지 또는 그 이상의 이성질체가 있어야 중합을 진행할 수 있고 분리에 사용될 수 있다. 주형분자의 가격이 높을수록 비용이 증가할 것이며 주형분자가 많을수록 분리효과가 우수할 수 있는데 이것도 역시 비용에 관련된다. 컬럼의 효율이 낮은 것은 일반적으로 분자각인 고분자의 제조과정에서 중합 제조된 고분자의 입자 크기가 균일하지 않고 모양이 불규칙하고 특정한 활성물질을 분리할 때 흡착·탈착 속도가 느리기 때문이다.<sup>11</sup> 그러므로 적합한 주형분자를 찾아 화합물의 선택성과 친화성을 향상시킬 필요가 있다.

고정상 추출은 일반적으로 실리카 흡착제를 사용하고 크로마토그래피를 이용하여 여러 가지 분석을 수행하고 있다. 고정상 추출에서 사용하는 물질은 일반적으로 비 특이성 결합의 타계물질을 사용하게 일반적으로 낮은 특이성과 낮은 선택성과 같은 결합을 가지고 있다.<sup>12</sup> 최근에 고정상추출에 분자각인 고분자를 흡착제로 사용함으로써 높은 선택성, 쉬운 합성, 낮은 비용으로 하여 여러 가지 방면에 많이 사용되고 있다.<sup>13-16</sup> 크산틴 계열의 분리와 같은 분자각인 고분자의 연구와 녹차에 대한 연구는 본 연구실에서도 그동안 줄곧 수행되어 왔다.<sup>17,22</sup>

본 연구에서는 새로운 주형분자로 케르세틴을 사용하여 케르세틴 분자각인 고분자를 합성하여 고정상 추출에 적용함으로써 녹차에서부터 카페인과 카테킨 화합물의 분리효과를 관찰하였으며, 분자각인 고분자의 선택성을 고찰하였다. 카테킨 화합물과 구조가 유사한 케르세틴을 주형분자로 한 분자각인 고분자를

흡착제로 이용하여 고정상 추출에 적용함으로써 녹차로부터 카테킨화합물의 분리 메커니즘에 대하여 연구하였다.

## 실 험

### 시 약

Quercetin, caffeine, (-)-epigallocatechin(EGC), (+)-Catechin (-C), (-)-epicatechin (EC), (-)-epigallocatechin gallate(EGCG), MAA(methacrylic acid)는 Sigma(ST Louis, MO, U.S.A.)에서 AIBN(2,2'-Azobis(isobutyronitrile))은 Junsei Chemical Co. Ltd(Japan)에서 EGDMA(ethylene glycol dimethacrylate)는 Fluka(Buchs, Switzerland)에서, 아세트산(analytical grade)은 동양 화학공업(Incheon, Korea)에서 구입하였다. 이상의 시약들은 전처리 없이 바로 사용하였다. Acetonitrile, chloroform, methanol, acetone은 HPLC grade로 덕산 Pure Chemical Co. Ltd(Ansan, Korea)에서 구입하였다. 녹차는 보성산 녹차로서 시장에서 구입하였으며 증류수는 갑압 펌프(Division of Millipore, Waters, U.S.A.)와 필터(HA-0.45 m, Division of Millipore, Waters, U.S.A.)를 이용하여 여과한 후 사용하였다.

### 실험과정

250 ml의 둥근 유리 플라스크에 주형분자인 케르세틴 1 mmol(338.9 mg)을 넣고, 기능성 단량체로 5 mmol(0.43 g)의 MAA, 가교제로 30 mmol(5.94 g)의 EGDMA, 개시제로 0.12 g의 AIBN을, 이상의 고체성분들을 용해할 수 있는 porogen과 함께 넣었다. 본 연구에서는 porogen으로 아세토나이트릴 9 ml와 메탄올 5 ml를 함께 사용하였다. 혼합용액을 초음파 분쇄기에 10분 동안 넣어 균일하게 혼합시킨 다음 헬륨가스를 사용하여 산소를 제거하는 과정을 10분 동안 진행하였다. 진공펌프를 사용하여 플라스크 내를 진공 상태로 만들고 입구를 막아 진공상태를 유지하였고 이런 상태에서 60 °C의 항온조에 넣고 24시간 중합반응을 진행하였다. 중합된 화합물은 진공상태를 해제한 후 오븐에 넣어 건조시켰다. 건조된 혼합물을 연마한 후 35 μm의 체를 통과하여 화합물의 입자 크기를 35 μm이하로 공제하고 증류수로 침전시키는 과정을 4번 반복하여 상등액의 미세 입자를 제거함으로써 25-35 μm의 입자를 얻었다. 입자를 다시 건조시킨 후 상용 고정상 추출의 카트리지에 200 mg을 충전하였다.

분자각인 고분자를 카트리지에 충전한 다음, methanol: acetic acid=90:10(vol.%) 용액을 사용하여 3 ml 씩 4회 이상으로 주형분자를 제거하였다. 또한, 메탄올 용매

를 사용하여 3 ml씩 4회 이상 세척하였다. 고정상 추출에서 로딩, 세척 및 용출 단계로 사용된 용매는 각각 물, 메탄올과 methanol:acetic acid=90:10(vol.%) 용액이었다. 이상의 용액을 차례로 1 ml씩 고정상에 충전된 분자각인 고분자를 통과시킨 후 분석용 크로마토그래피를 이용하여 분리 특성을 관찰하였다.

5g의 녹차는 50°C 물 150 ml로 4시간 동안 375 rpm으로 교반하면서 추출하였다. 여과지와 0.2 µm의 막 필터로 여과한 후 물로 1:10의 비율로 희석하여 고정상 추출에 사용하였다.

**실험기 및 분석**

HPLC 시스템으로는 Waters 600s Multisolvant Delivery System이 부착된 Waters 616 liquid chromatography (Waters Associates, Milford, MA, U.S.A.), Rheodyne injector(20 µl sample loop)가 사용되었다. 데이터 저장 시스템은 HP Vectra 500 PC에 설치된 Millennium 3.2를 사용하였다. UV 검출기는 2487 UV dual channel detector(Waters, Milford, MA, U.S.A.)를 사용하였다. Methanol:water = 40:60(vol.%)을 이동상으로 하여 0.5 ml/min의 유속을 유지하였으며 UV wavelength는 270 nm로 고정하였다.

**결과 및 토론**

녹차에서 카페인과 카테킨 화합물의 분리효과를 고정상 추출과 분석용 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 용기에 잘 분쇄된 시료 5 g을 물로 추출하고 정량분석을 위해 각 시료의 농도를 0.2 mg/ml로 고정하고 5 µl에서 20 µl로 주입부피를 변화시켜 얻은 피크의 면적과 주입된 양을 통해 검량선을 구하였다. 카페인과 세 가지 카테킨 화합물의 검량선을 Table 1에서 나타내었다. x와 y는 각각 크로마토그램에서 피크의 면적(mAU×sec)과 표준용액의 주입부피에 따른 카페인과 카테킨 화합물의 부피(µl)이다. 상관계수

Table 1. Calibration curve equations of caffeine and some catechin compounds

Compounds	Equations	r <sup>2</sup>
EGC	y=5×10 <sup>-6</sup> x-1.09	0.98
+C	y=7×10 <sup>-7</sup> x-1.19	0.99
Caffeine	y=1×10 <sup>-6</sup> x-2.10	0.98
EGCG	y=1×10 <sup>-6</sup> x-2.40	0.98

x: peak area (mAU\*Sec)  
y: volume of compounds in the water (µl)

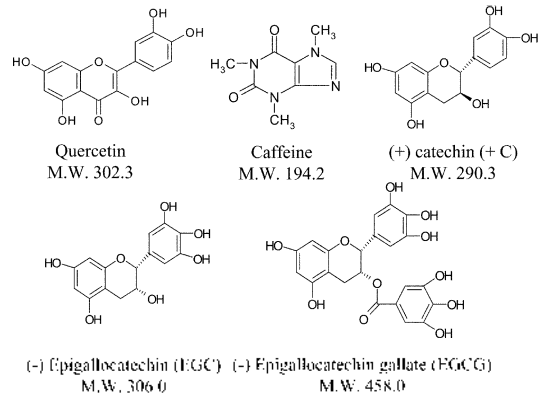


Fig. 1. Chemical structures of quercetin, caffeine and some catechin compounds.

(r<sup>2</sup>)는 아래와 같은 식으로 계산하였다.

$$r^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \langle y \rangle)^2}, \langle y \rangle = \frac{\sum y_i}{N}$$

선형회귀분석에 의하면, 카페인, +C ((-) Catechin), EGC((-) epigallocatechin), EGCG((-) epigallocatechin gallate)의 r<sup>2</sup>는 0.97이상이었다. 본 실험에서는 실험의 재현성과 정확성을 위해서 3번의 반복실험을 거쳐 오차범위를 측정하였으며 또한 오차는 10%미만이었다.

Fig. 1에서는 케르세틴, 카페인과 카테킨 화합물의 분자식에 대하여 나타내었다. 케르세틴의 화학식은 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>이고 분자량은 302.3이다. 케르세틴은 1C와 EGC와 유사한 화학적 구조식을 가지고 있으며 본 연구에서는 이러한 유사한 구조식을 가진 분자들에 대한 분자각인 고분자의 선택성을 관찰하였다. Fig 2에서는 녹차 추출물이 고정상 카트리지를 거치는 과정을 표현한 그림이다. 녹차 추출물중 카페인과 카테킨 화합물들이 분자각인 고분자의 선택성에 의하여 차례로 추출되어 나오는 것은 본 연구의 결과로부터 알 수 있다. 녹차의 물 추출물을 고정상 카트리지에 통과 시키면 적은 양의 카페인과 EGCG가 추출되어 나오고 EGC와 1C는 특이성 공극에 흡착되어 있거나 아니면 입자와 입자사이의 공간에 머물러 있게 된다. 메탄올 용액으로 고정상 카트리를 씻어주면 입자와 입자사이에 머물러 있던 성분들이 추출되고, 특이성 공극에 흡착되어 있던 성분들도 일부 추출되게 된다. 마지막으로 메탄올/아세트산 용액을 사용하면 특이성 공극에 흡착되어 있던 성분들 즉 -C가 카페인

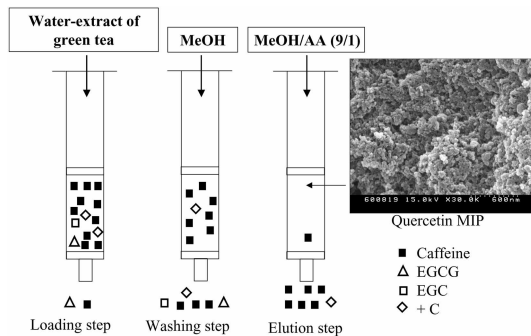


Fig. 2. Scheme of the solid-phase extraction of caffeine and some catechin compounds processing in quercetin MISPE.

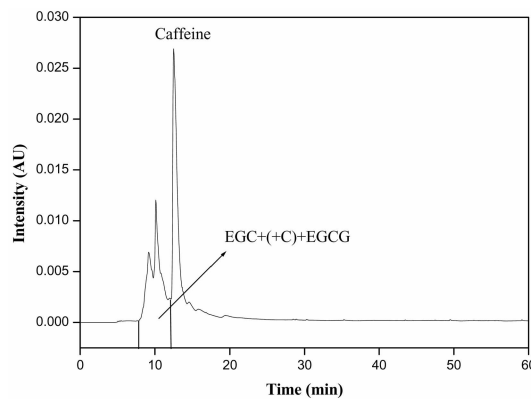


Fig. 3. Chromatogram of the water-extract of caffeine and some catechin compounds from green tea by analytical HPLC.

과 함께 추출된다. 케르세틴 분자각인 고분자의 사진도 이 그림에 함께 포함하여 표현하였다. Fig. 3에서는 분석용 크로마토그래피를 이용하여 녹차에서 카페인과 카테킨 화합물을 추출한 크로마토그램을 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이와 같이, 녹차 추출물을 고정상 추출의 카트리지를 기치지 않고 분석용 컬럼으로 분석한 결과, 카페인만 확인 할 수 있고, 다른 성분들은 분리가 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 분석용 크로마토그래피를 이용하여 녹차에서 카테킨 화합물을 분리하는 경우에는 아세트산과 같은 첨가제를 이동상에 첨가함으로써 분리의 목적에 도달 할 수 있지만, 본문에서와 같이, 단순히 물과 메탄올을 사용하는 경우에는 분리를 할 수 없었다. 본문에서 사용한 이동상으로는 물:메탄올 = 60:40(vol.%)이었다. Fig. 4-6는 각각 녹차의 물 추출물(Fig. 4), 메탄올(Fig. 5), 메탄올/아세트산 용액(Fig. 6)을 고정상 카트리지에 통과시킨 후 분석용 크로마토그래피로 분석한 크

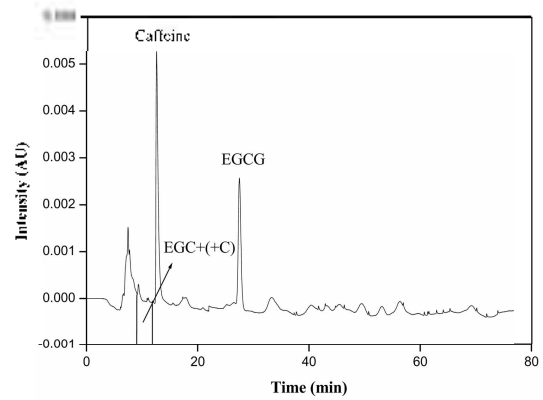


Fig. 4. HPLC analysis of water-extract by quercetin MIP.

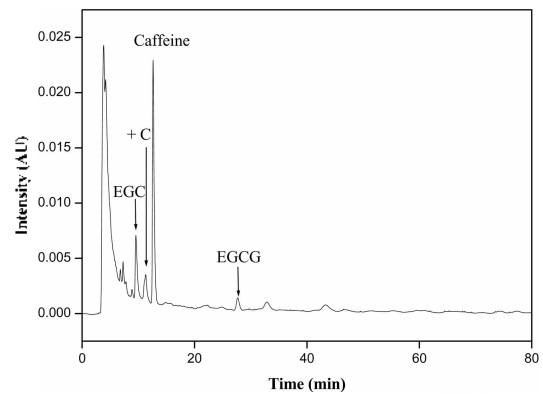


Fig. 5. HPLC analysis of methanol-extract of caffeine and some catechin compounds by quercetin MIP.

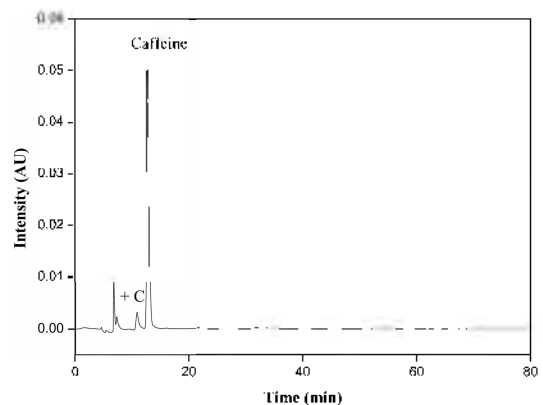


Fig. 6. HPLC analysis of methanol/AA-extract by quercetin MIP.

로마토그램이나, 고정상 카트리지에 충전된 흡착제에 의하여 분리할 수 없었던 카테킨 화합물들이 분리되어 나타났다. 녹차의 물 추출물을 카트리지에 통과시

Table 2. Solid-phase extraction of caffeine and some catechin compounds from green tea on the quercetin MIP

Compounds	EGC	+C	Caffeine	EGCG
Water ( $\mu\text{g/g}$ )	0.00	0.00	390.01	399.92
Methanol ( $\mu\text{g/g}$ )	543.63	215.72	210.91	111.28
Methanol/AA ( $\mu\text{g/g}$ )	0.00	169.17	281.94	0.00
Total ( $\mu\text{g/g}$ )	543.63	384.89	882.86	511.20

Unit : amounts of sample/g of green tea

킴으로 하여 카페인과 EGCG가 검출되었으며 메탄올을 통과시킨 후에는 EGC, +C, 카페인과 EGCG를 검출할 수 있었다. 카테킨 화합물과 유사한 구조를 가진 케르세틴의 작용이라고 볼 수 있다. 케르세틴 분자각인 고분자를 합성함으로써 고분자 내에 케르세틴과 같은 구조를 가진 공극을 형성하며 이러한 공극이 카테킨 화합물의 분리효과를 향상 시켰다. 선택성과 특이성을 가진 이러한 공극은 케르세틴 구조에 대하여 영향을 줄뿐만 아니라 구조가 유사한 카테킨 화합물의 체류시간에도 영향을 줄 수 있다. 고정상 추출의 용출단계를 거친 후의 크로마토그램을 보면 녹차에 많이 함유되어 있는 카페인을 검출할 수 있을 뿐만 아니라, 케르세틴과 제일 유사한 구조를 가진 -C 성분도 검출할 수 있었다. 분자각인 고분자의 선택성을 살펴보면, 여러 카테킨 화합물 중에서 +C에 대하여 제일 높은 선택성을 가진다는 것을 알 수 있다.

Table 2는 고정상 추출을 거친 후 분석용 크로마토그래피로 분석한 녹차에서 추출된 여러 성분에 대한 양을 나타낸 표이다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이, 녹차 물 추출물이 고정상 카트리지를 통과함으로써 추출된 카페인과 EGCG의 양은 각각 390.01과 399.92  $\mu\text{g/g}$ 이었다. 메탄올을 고정상 카트리지에 통과시킴으로써 추출된 +C의 양은 215.72  $\mu\text{g/g}$ 으로써 용출 단계에서 추출된 양보다 46.55  $\mu\text{g/g}$  더 많았다. +C 성분이 용출단계에서는 총 추출량의 44%정도가 추출됨으로써 케르세틴 분자각인 고분자가 구조가 유사한 +C에 대하여 총 추출량의 절반보다 약간 적은 양을 흡착하였다는 것을 알 수 있다. 구조가 완전히 같지 않은 것이 원인이 될 수도 있고, 분자각인 고분자의 합성과정에서 특이성 공극에 대한 합성 및 제조가 미숙하여 생긴 것일 수도 있다. 카페인은 메탄올 및 메탄올/아세트산을 용매로 사용하면 각각 210.91과 281.94  $\mu\text{g/g}$ 이 추출되었으며 총 추출량은 882.86  $\mu\text{g/g}$ 으로써 추출된 카테킨 화합물보다 많았다. EGC 성분은 고정상 추출의 메탄올을 사용한 단계에서만 검출되었으며 그 양은 543.63  $\mu\text{g/g}$ 이었다. 또한, EGCG는 녹차 물 추출물 단계와 메탄올을 사용한 단계에서 각각

399.92와 111.28  $\mu\text{g/g}$ 이 추출되었으며 메탄올/아세트산 단계에서는 검출되지 않았다. 이와 같은 현상으로 볼 때, 케르세틴 화합물을 주형분자로 한 분자각인 고분자에서, 공극에 대한 카테킨 화합물의 선택성은 큰 순서로부터 쓰면, -C>EGCG>EGC이다. 녹차 물 추출물 단계에서 추출되는 EGCG는 분자각인 고분자와 같은 흡착제와 흡착이 이루어지지 않고 그대로 용출되어 나온다. 메탄올을 사용한 단계에서 용출되는 EGCG와 녹차 물 추출물 단계에서는 용출되지 않고 메탄올을 사용한 단계에서 용출되는 EGC는 케르세틴 분자각인 고분자와 일정한 흡착관계를 가지거나 혹은 공극에 머무르고 있었다는 것을 알 수 있다. +C는 녹차 물 추출물 단계에서 용출되지 않았지만 메탄올을 사용한 단계와 메탄올/아세트산을 사용한 단계에서 용출되는 것을 보면 케르세틴 분자각인 고분자가 형성한 공극과 수소결합과 같은 비교적 강한 비공유결합을 형성하였다는 것을 알 수 있었다. -C 혹은 EGC와 같은 성분을 주형분자로 사용하여 분자각인 고분자를 합성하여 카테킨 화합물의 분리에 대한 영향을 고찰할 필요가 있다. 이러한 원리를 생산에 적용함으로써 분자각인 고분자를 이용하여 특정된 성분을 흡착시켜 여러 가지 영역에 적용시킬 수 있을 것이다.

## 결 론

케르세틴 화합물을 주형분자로 사용하여 분자각인 고분자를 합성 및 제조하였다. 고정상 추출의 카트리지에 충전하여 녹차로부터 카페인과 카테킨 화합물을 분리하였다. 분리가 되지 않던 카테킨 화합물이 고정상 추출을 거친 후 분리되어 추출되었다. 분자각인 고분자는 구조가 유사한 물질에 대하여 높은 선택성을 가지며 카테킨 화합물 중에서 +C에 대하여 높은 선택성을 가지고 있다. EGCG는 녹차의 물 추출물이 카트리지를 통과한 후와 메탄올로의 세척단계에서 추출되고 EGC는 메탄올로의 세척단계에서 추출되며 -C는 메탄올로의 세척단계와 메탄올/아세트산을 사

용한 용출단계에서 추출되었다. 카페인 화합물은 고정상 추출의 세 단계에서 모두 검출 되었으며 총 양은 882.86  $\mu\text{g/g}$ 으로써 카테킨 화합물보다 더 많이 농도에 함유되어 있다는 것을 알 수 있다. 분자각인 고분자의 특이성과 선택성을 고려하여 천연물에서 특정한 성분을 추출하여 여러 가지 영역에 적용할 수 있을 것이다.

본 연구에 대한 초정밀생물분리기술연구센터의 연구비 지원에 감사드립니다.

### 인용문헌

- Jin, Y.; Wang, D.; Row, K. H.; *Korean Chem. Eng. Res.* **2004**, *42*(4), 413.
- Row, K. H.; Jin Y.; *Korean Chem. Eng. Res.* **2004**, *42*(6), 635.
- Cheng, S. H.; Oh, C. Y.; Seo, J. I.; Park, J. K.; *Korean J. Bioeng.* **2001**, *16*, 115.
- Nilsson, J.; Spiegel, P.; Nilsson, S.; *J. Chromatogr. B.* **2004**, *804*, 3.
- Chen, X.; Yia, C.; Yan, X. Q.; Wang, X. R.; *J. Chromatogr. B.* **2004**, *812*, 149.
- Ulbricht, M.; *J. Chromatogr. B.* **2004**, *804*, 113.
- Wulff, G.; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, *34*, 1812.
- Kriz, D.; Mosbach, K.; *Anal. Chim. Acta.* **1994**, *300*, 71.
- Piletsky, S. A.; Piletska, E. V.; Bossi, A.; Karim, K.; Lowe, P.; Turner, A. P. F.; *Biosensors & Bioelectronics.* **2001**, *16*, 701.
- Kempe, M.; Mosbach, K.; *J. Chromatogr. A.* **1997**, *664*, 276.
- Huang, X. D.; Qin, F.; Chen, X. M.; Liu, Y. Q.; Zou, H. F.; *J. Chromatogr. B.* **2004**, *804*, 13.
- Baggiani, C.; Giovannoli, C.; Anfossi, L.; Tozzi, C.; *J. Chromatogr. A.*, **2001**, *938*, 35.
- Sherry, Y. F.; Edward, P. C. L.; Ewa, D. Z.; Susan, S.; *J. Chromatogr. A.* **2004**, *1027*, 155.
- Theodoridis, G.; Manesiotis, P.; *J. Chromatogr. A.* **2002**, *948*, 163.
- Jodlbauer, J.; Majer, N. M.; Lindner, W.; *J. Chromatogr. A.* **2002**, *945*, 45.
- Zhu, X.; Yang, J.; Su, Q.; Cai, J.; Gao, Y.; *J. Chromatogr. A.* **2005**, *1092*, 161.
- Kang, J. H.; Chung, S. T.; Row, K. H.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2002**, *8*(4), 354.
- Kang, J. H.; Chung, S. T.; Go, J. H.; Row, K. H.; *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **2000**, *23*(17), 2739.
- Hong, S. B.; Kim, J. I.; Row, K. H.; *Separation Science Technology.* **2002**, *37*(7), 1631.
- Row, K. H.; Jin, Y.; *Bioresource Technology.* **2006**, *97*, 790.
- Wang, D. X.; Hong, S. P.; Row, K. H.; *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21*(4), 853.
- Wang, D. X.; Hong, S. P.; Row, K. H.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*(3), 357.