

<研究論文(學術)>

호장근 추출액에 의한 염색성(Ⅱ)
- 호장근 추출액의 자외·가시부 분광 특성 -

¹김미숙·최석철

부산대학교 의류학과
(2001년 7월 2일 접수)

The Dyeing Properties of Korean Knotweed Extract(Ⅱ)
- The UV-visible Spectrophotometric Characteristics of Korean
Knotweed Extracts -

¹Mi Sook Kim and Suk Chul Choi

Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National Univ., Pusan Korea
(Received July 2, 2001)

Abstract—The purpose of this study was to investigate spectrophotometric characteristics of Korean knotweed extracts. The properties were evaluated by it's extracting solvent, effect of metallic ion, variations of pH values and effect of light exposure. The results were as following; The highest absorbance was found in methanol extract of Korean knotweed, while the lowest absorbance was carbon tetrachloride extract. The UV-vis. spectra of Korean knotweed colors in several solvents showed hypsochromic shift of $n \rightarrow \pi^*$ transition with the polarity of solvent. Absorbance and peak of UV-vis. spectra of Korean knotweed colors became lower and broader by addition of metallic ion. The light stability in irradiation with xenon lamp of the color solution with Cu were higher than those of Al and Fe. The UV-vis. spectra of Korean knotweed extracts in various pH values showed bathochromic shift under alkaline condition, and their peaks disappeared after 5 hours exposure.

1. 서 론

자외·가시 스펙트럼은 다중결합을 가지며 빛을 흡수하는 작용기인 발색단과 발색단에 결합하여 그 흡수 위치 및 강도를 변화시키는 조색단에 의해 흡수가 결정되고, 화학구조와 관계가 있다^{1,2)}. 또 흡수는 치환기의 도입이나 용매의 종류, 금속이온과 착체를 형성하는 경우 등에 의하여 변화된다. 따라서 색소물질과 이들 파장 영역에서의 상호작

용에 의한 스펙트럼을 검토한다는 것은 물질의 검출이나 색소 분자의 구조를 연구하는데 중요한 수단이라고 할 수 있겠다. 高岡 등³⁾은 사프란과 치자 색소 추출액에 의한 연구에서 추출액의 방치시간이 경과함에 따라 두 염료 모두 흡광도의 감소를 나타냈는데, 사프란의 경우는 24시간 내에 흡수피크가 완전히 소실되었고, 치자는 흡수피크의 극단적 변화 없이 흡수 강도의 감소만을 나타냈다고 하였다. 이러한 흡수피크의 소실은 산화분해되기 쉬운 구조에 기인한다고 보고, 항산화제로서 L-ascorbic acid를 첨가한 결과 사프란에서는 아주 좋은 결과를 얻어내었다. 한편 차조기 잎 색소의

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-3499 ; Fax. : +82-51-583-5975 ; e-mail : sugik@hanmail.net

추출방법, pH, 금속이온 첨가에 따른 흡수 스펙트럼 연구에서 pH가 산성영역에서 흡광도가 높고 알칼리로 갈수록 흡광도가 낮아지면서 장파장측 이동을 나타내었다. 차조기 잎 색소는 anthocyanin 계 색소로서 금속이온과 착체를 형성하므로 각각의 금속이온 종류에 따른 다양한 흡광도 변화와 파장의 이동을 보고하였다⁴⁾. 또 자근색소는 아세트산/메탄올 용매계에서 적자색 색소가 추출되며, 온도의 증가와 더불어 흡수 파장이 장파장 이동을 나타내었고, 용매의 극성이 할수록 단파장 측으로 이동하는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이를 한다는 조⁵⁾의 연구가 있다. 이밖에도 염료의 분광학적 연구는 염료에 의한 염색과정 및 식용색소 연구에서 빈번히 다루지고 있는 분야이다⁶⁻⁸⁾. 그러나 천연색소의 구조와 그 색에 대해서는 아직 명확하지 않은 점이 많고 또한 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 호장근 색소의 분광학적 거동을 검토하기 위해 용매에 따른 추출 특성과 금속이온 첨가에 따른 특성, pH 및 광조사에 따른 특성을 분광분석법에 의하여 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 추출용 용매 및 시약

추출용 용매로는 증류수, 메탄올(Hayman), 에탄올(Hayman), 아세톤(Kanto Chemical Co., LTD.), 에테르(Tedia Company), 톨루엔(Junsei Chemical Co., INC.), 크실렌(Junsei Chemical Co., INC.), 사염화탄소(Junsei Chemical Co., INC.) 등을 사용하였고, pH 조정용으로 아세트산(Shinyo Pure Chemicals Co., LTD.), 탄산나트륨(Yakuri Pure Chemicals Co., LTD)을 사용하였으며 금속매염제로 초산알루미늄(Katayama Chemical Co., LTD.), 황산구리(Shinyo Pure Chemicals Co., LTD), 황산철(Shinyo Pure Chemical Co., LTD)을 사용하였고, 시약 1급 그대로 사용하였다.

2.2 색소의 추출

(1) 물에 의한 추출

호장근 분말 1g에 100ml 증류수를 가하여 90℃ 이상에서 60분간 끓인 후 여과하였다.

(2) 기타 용매

호장근 분말 1g에 각 용매 100ml를 가하여 상온에서 24시간 방치한 후 여과하였다.

2.3 금속이온 첨가에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼

색소 용액 100ml에 초산 알루미늄, 황산구리, 황산철을 각각 0.3g씩 첨가하여 교반하여 녹인 후 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.4 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼의 변화

색소 용액을 아세트산과 탄산나트륨으로 pH를 2, 3, 4.6, 6.6, 8.6, 10.6으로 각각 조정한 다음 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.5 색소의 광안정성

(1) 추출용매에 따른 광안정성

각 용매를 사용하여 추출한 호장근 추출액을 석영 셀에 넣어 Xenon arc lamp Fade-O-meter (Hanwon, Korea)에 장치하여 각 시간별(0, 5, 10, 20, 40시간)로 광조사 한 다음 자외·가시부 분광분석법에 의하여 색소의 광안정성을 검토하였다.

(2) 금속이온 첨가에 따른 광안정성

색소 용액 100ml에 초산 알루미늄, 황산구리, 황산철을 각각 0.3g씩 첨가하여 녹인 후 석영 셀에 넣어 Xenon arc lamp Fade-O-meter (Hanwon, Korea)에 장치하여 각 시간별(0, 5, 10, 20, 40시간)로 광조사 한 다음 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

(3) pH에 따른 광안정성

색소 용액을 아세트산과 탄산나트륨으로 pH를 2, 3, 4.6, 6.6, 8.6, 10.6으로 각각 조정한 다음 석영 셀에 넣어 Xenon arc lamp Fade-O-meter (Hanwon, Korea)에 장치하여 각 시간별(0, 5, 10, 20, 40시간)로 광조사 한 후 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.6 자외·가시부 흡수 스펙트럼

추출 용매의 종류, pH, 금속이온 첨가 및 광조사 시간에 따른 호장근 추출액의 흡광도 변화를 자외·가시부 분광광도계(Shimadzu UV-2101 Spectrophotometer, Japan)로 190~780nm 파장범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 추출 용매에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼 및 광안정성

Fig. 1은 호장근 분말 1g에 극성이 다른 용매

즉, 증류수, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 톨루엔, 크실렌, 사염화탄소를 100ml씩 각각 가하여 추출한 색소 용액을 50배 희석하여 각 용매에 따른 호장근 추출액의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 그리고 정확한 흡수 피크 위치(λ_{\max})와 흡광도를 Table 1에 나타내었다. 여기서 추출액의 흡광도는 메탄올이 가장 높고, 사염화탄소와 같은 용매에서는 색소의 추출량이 적어 낮은 흡광도를 나타내었다. 따라서 호장근 색소의 추출은 극성이 강한 용제쪽을 사용하는 것이 바람직하다고 여겨진다. 증류수에 의한 추출은 다른 유기 용매와 비교할 때 부유물이 많고 탁한 색상을 나타냈는데 이는 호장근의 색소성분과 함께 섬유질을 포함한 여러 물질이 동시에 용출되어져 나오기 때문인 것으로 생각된다. 한편 증류수~아세톤의 극성계 용매에서는 비교적 단일한 흡수피크가 나타난 반면 에테르~사염화탄소의 비극성 용매에서는 어깨부분을 갖는 broad한 피크가 나타났는데 이것은 극성용매로는 추출되지 않는 비극성을 띠는 기타 불순물의 영향 때문으로 볼 수 있다.

한편 최대흡수파장(λ_{\max})은 용매의 극성이 클수록 약간씩 단파장 측으로 이동하였다. 일반적으로 용매의 극성은 이와 같이 흡수스펙트럼의 λ_{\max} 에 상당한 차이를 가져온다. 특히 물질 구조 중에 존재하는 비결합 전자들이 관여하는 $n \rightarrow \pi^*$ 또는 $n \rightarrow \sigma^*$ 전이에 기인하는 흡수스펙트럼의 λ_{\max} 은 용매의 극성에 매우 민감한데 이와 같은 현상은 분자 내의 비결합 전자들의 이동으로 인하여 분자 내에서 편극이 일어나며, 이것이 정상상태나 여기상태의 에너지 준위를 상승 또는 하강시켜 전자천이에 필요한 에너지에 변화를 주기 때문이다. 단파장쪽 이동은 비결합 전자쌍의 용매화가 증가하며, n 궤도 함수의 에너지 준위를 낮추기 때문에 일어난다. 즉 $n \rightarrow \pi^*$ 천이의 흡수 스펙트럼은 용매의 극성이 증가함에 따라 λ_{\max} 이 단파장으로 이동하는데 이는 극성용매는 여기상태에서 기저상태보다 약하게 수소결합을 하고, 이러한 분자의 전자 천이에너지는 극성용매에 의하여 증가되어 $n \rightarrow \pi^*$ 천이가 단파장으로 이동하는 결과를 가져오기 때문이다⁹⁾.

호장근 색소의 경우 9,10-anthraquinone을 기본 골격으로 하고 있으며, 이 9,10-anthraquinone 상에 있는 carbonyl 산소 원자 주위에 존재하는 비결합 전자가 광을 흡수하여 전자 천이에 관여함으로써, 용매의 극성에 큰 영향을 받은 $n \rightarrow \pi^*$ 천이를 하고있다고 생각된다.

Table 1. λ_{\max} and absorbance of Korean knotweed extracts by different solvents

Solvent		λ_{\max} (nm)	Absorbance
Polar	Distilled water	424.0	0.348
	Methanol	432.0	1.083
	Ethanol	434.0	0.703
	Acetone	433.0	0.768
	Ether	434.5	0.681
	Toluene	435.5	0.353
	Xylene	436.5	0.344
Nonpolar	Carbon tetrachloride	436.0	0.173

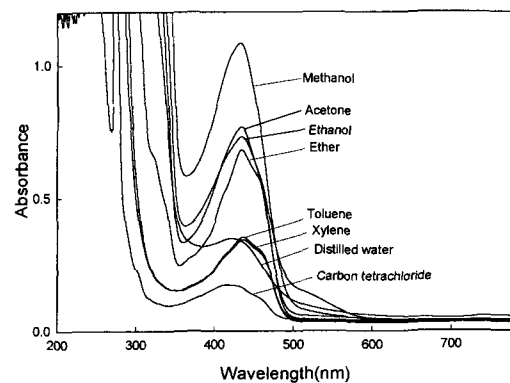


Fig. 1. UV-vis. spectra of Korean knotweed extracts in different solvents.

한편, 극성이 다른 8가지 용매 중 증류수, 아세톤, 사염화탄소로 추출한 색소용액을 0~40시간 동안 광조사하여 광에 의한 특성을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 2~4에 나타내었다. 그리고 광조사 시간에 따른 λ_{\max} 및 흡광도의 변화량을 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 증류수나 아세톤의 경우 광조사 초기에는 흡광도 값이 증가하다가, 각각 10시간 및 5시간 이후부터는 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 반면 사염화탄소의 경우는 광조사와 함께 흡광도 값이 점차 감소되었다. 광조사에 의한 λ_{\max} 의 변화를 보면, 증류수와 아세톤은 1~3nm 정도 단파장 이동하는 천색이동(hypsochromic shift)을 나타내었고, 사염화탄소는 2nm 정도의 심색이동(bathochromic shift)을 나타내었다.

3.2 금속이온 첨가에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼 및 광안정성

금속이온에 의한 호장근 색소 용액의 자외·가

시부 분광 특성과 광에 대한 특성을 알아보기 위하여 100ml 호장근 색소 용액에 초산 알루미늄, 황산구리, 황산철을 각각 0.3g씩 첨가하고 교반하

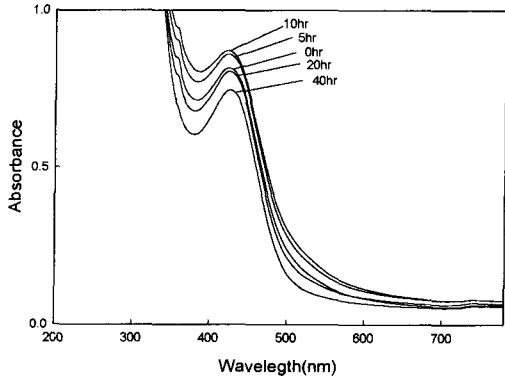


Fig. 2. Variations of UV-Vis. spectra of distilled water extract of Korean knotweed by irradiation.

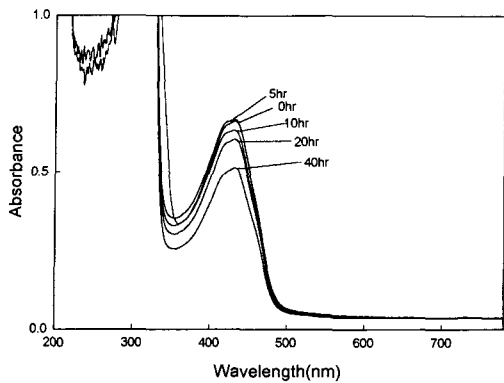


Fig. 3. Variations of UV-Vis. spectra of acetone extract of Korean knotweed by irradiation.

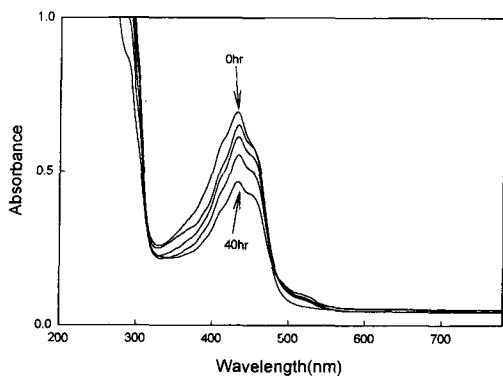


Fig. 4. Variations of UV-Vis. spectra of carbon tetrachloride extract of Korean knotweed by irradiation.

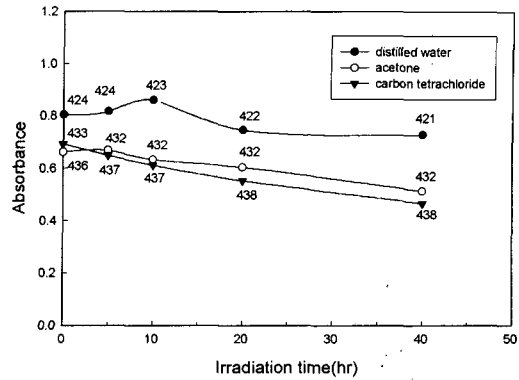


Fig. 5. Variations of absorbance and λ_{max} of Korean knotweed extracts by irradiation.

여 녹인 후, 50배 희석하여 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 6은 이들 매염제 첨가에 따른 호장근 색소 용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이며, Fig. 7~9는 각 매염제별로 0~40시간 동안 광조사한 결과이며 Table 2는 λ_{max} 및 흡광도의 변화량이다. 먼저 Fig. 6과 Table 2에서 보면 금속과 호장근 색소 사이에 착체를 형성함에 따라 금속이온을 첨가하지 않은 원시료에 비해 전체적으로 흡광도 값이 낮아지고 흡수 피크가 broad해졌음을 알 수 있다. Al을 첨가한 경우는 흡수 피크가 아예 소실되었으며, Fe 이온의 첨가에 의해서는 λ_{max} 가 단파장 측으로 이동하여 나타났다. Fig. 7~9의 각 금속이온의 광조사 시간에 따른 흡수스펙트럼 변화를 보면 색소 용액 자체보다 금속이온을 첨가한 경우가 광에 의한 분해가 보다 빠르고 불안정함을 알 수 있는데 금속을 첨가한 경우, Cu는 광조사 20시간 이후부터 흡수 피크가 소실되었으며, Fe는 광조사 5시간 이후부터 흡수 피크가 소실됨으로써 Cu 이온의 경우가 가장 광에 안정한 것으로 나타났다. 이와 같이 금속이온 첨가시 광안정성이 저하하는 것은 염료와 금속간에 착체를 형성함에 따라 용액내의 염료 농도가 상대적으로 저하되기 때문이거나 혹은 용액 속의 용존산소의 영향으로 금속이온이 산화되기 때문인 것으로 생각된다. 이상의 결과로 볼 때, 금속이온이 섬유 기질 속에서 섬유-금속이온-색소간에 착체를 형성하고 있을 때의 광에 대한 안정도와 색소 용액 중에 존재할 때의 광에 대한 안정도가 다르다는 것을 알 수 있다. 즉 진보¹⁰⁾의 호장근 추출액에 의한 염색성에서 Fe 매염한 염색포가 무매염포나 다른 매염제 처리포에 비해 우수한 일광견

Table 2. Variations of λ_{max} and absorbance of Korean knotweed extract in different mordants for 40hours irradiation

Mordants	Time(hr)	λ_{max} (nm)	Absorbance	Mordants	Time(hr)	λ_{max} (nm)	Absorbance
None	0	424	0.805	Cu	0	424	0.805
	5	424	1.816		5	418	0.816
	10	423	0.860		10	417	0.860
	20	422	0.746		20	*	0.746
	40	421	0.728		40	*	0.728
Al	0	*	*	Fe	0	410	*
	5	*	*		5	*	*
	10	*	*		10	*	*
	20	*	*		20	*	*
	40	*	*		40	*	*

뢰성을 나타낸 반면, 용액 중에서는 Cu 이온이 광에 더 안정하고 Fe 이온은 Cu보다 더 초반기에 이미 흡수피크의 소실을 나타내었다.

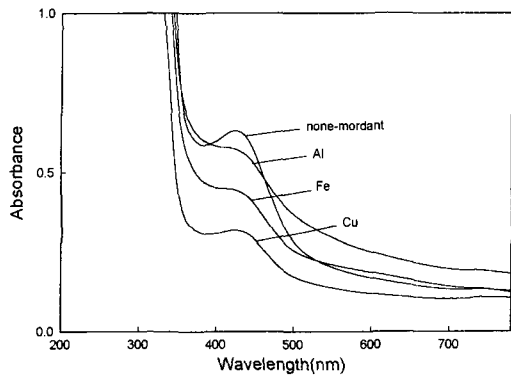


Fig. 6. UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extracts by different mordants.

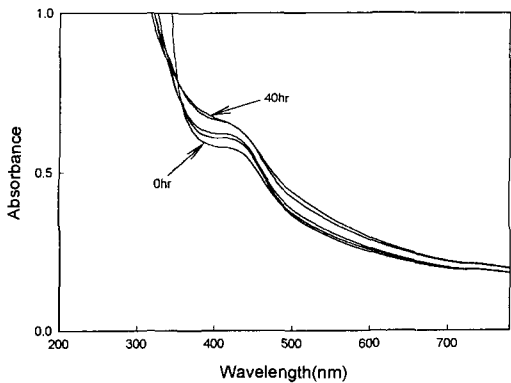


Fig. 7. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract added with aluminium acetate, and then irradiation.

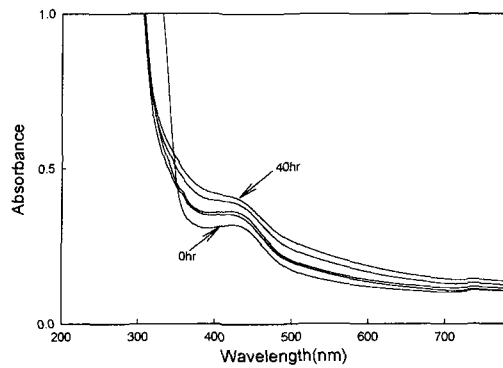


Fig. 8. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract added with copper sulfate, and then irradiation.

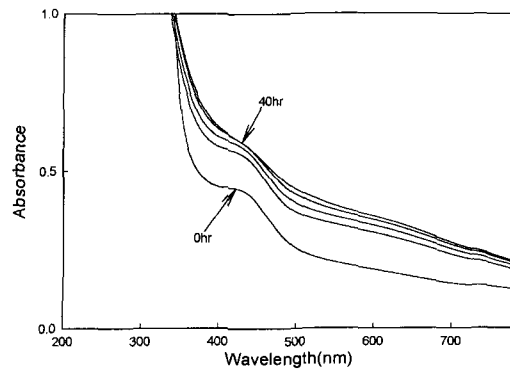


Fig. 9. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract added with iron(II) sulfate, and then irradiation.

3.3 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼 및 광안정성

호장근 색소 용액의 pH에 따른 흡수스펙트럼의

변화와 광에 대한 특성을 검토하고자 아세트산과 탄산나트륨을 사용하여 pH를 2, 3, 4.6, 6.6, 8.6, 10.6으로 조정하여 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였으며 이를 0~40시간 동안 광조사하였다.

Fig. 10은 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 알칼리 측으로 갈수록 λ_{max} 의 현저한 장파장 이동을 나타냈으며, 흡광도 값도 높아졌음을 알 수 있다. 증류수 추출한 호장근의 pH는 4.6으로 약산성의 황색을 나타냈는데, 알칼리를 첨가함에 따라 적색으로 변하였다. 특정한 구조로 된 염료의 용액에 수소이온이나 수산화물 이온이 부가 또는 탈리하면 염색

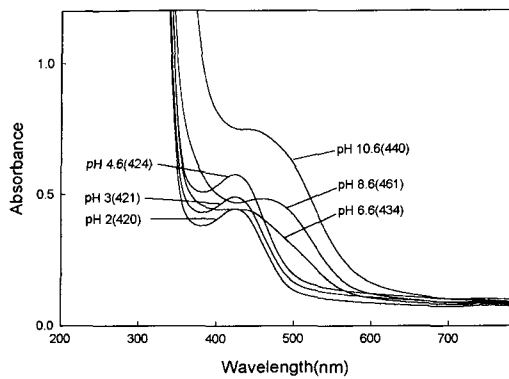


Fig. 10. UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extracts at various pH values.

의 색상이 변하는 경우가 있고 염료분자 가운데 수산기가 포함되어 있으면 수산화물 이온의 작용으로 염료음이온이 생성되기 쉽다. 만약 이 수산기가 방향족 고리에 결합된 경우라면 방향족 고리의 탄소와 산소사이에 이중결합이 형성되어 공액 시스템을 형성하게 되는데 이것이 흡수스펙트럼을 red shift하게 하는 원인이 되는 것으로 알려져 있다^{11,12)}.

대부분의 quinone류는 분자중에 수산기를 가지고 있는데 수산기를 갖는 quinone에 알칼리를 가하여 이온화하면 흡수극대는 현저하게 장파장 쪽으로 이동한다. 일반적으로 hydroxyanthraquinone류는 알칼리에 의해 phenolate로 용해되어 오렌지~청남색 사이에서 그 색을 나타낸다. 수산기가 서로 인접해 있는 alizarin(1,2)과 같은 화합물 등 P-위치에 2개의 수산기를 갖는 안트라퀴논류는 청자색~남색으로 정색하며, emodin(1,6,8) 등과 같이 α -위치에 2개의 수산기를 갖는 것 또는 rubiadin(1,3)과 같이 α -위치 혹은 β -위치에 수산기를 갖는 것은 등적색~적색으로 정색한다고 알려져 있다¹³⁾. 따라서 호장근의 주색소성분이 α -위치에 2개의 수산기를 갖는 emodin이므로 알칼리에 의해 적색으로 변하였는데 이것은 quinone환에 결합한 수산기가 산성으로 되고, 알칼리에 의해 염을 형성하였기 때문이다.

한편 Fig. 11~16은 광조사 시간에 따른 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 pH 2와 3

Table 3. Variations of λ_{max} and absorbance of the Korean knotweed extract at various pH values for 40hours irradiation

pH	Time(hr)	λ_{max}	Abs.	pH	Time(hr)	λ_{max}	Abs.
2	0	420	0.680	6.6	0	434	0.454
	5	420	0.627		5	*	*
	10	420	0.622		10	*	*
	20	420	0.590		20	*	*
	40	417	0.555		40	*	*
3	0	421	0.706	8.6	0	461	0.483
	5	420	0.676		5	*	*
	10	418	0.668		10	*	*
	20	418	0.653		20	*	*
	40	417	0.651		40	*	*
4.6	0	424	0.680	10.6	0	440	0.748
	5	422	0.702		5	*	*
	10	420	0.749		10	*	*
	20	419	0.638		20	*	*
	40	418	0.576		40	*	*

의 경우는 광조사에 따라 흡광도가 점차 감소하였고, pH 4.6의 경우는 광조사시간 초반기인 10시간까지는 흡광도가 증가하다가 그 이후부터는 감소하였다. 한편 pH 6.6, 8.6, 10.6은 광조사 5시간 이내에 모든 흡수 피크가 소실되어 광에 아주 불안정함을 나타내었다. 이상으로부터 호장근 색소 용액은 알칼리 영역보다 산성 영역에서 더욱 안정하다는 것을 알 수 있으며, 흡광도 값의 변화량을 볼 때 특히 pH 3 부근이 가장 안정한 것으로 나타났다.

4. 결 론

호장근 색소의 추출용매, 금속이온 첨가제, pH 및 광조사 시간에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하여 각 조건에 따른 분광학적 특성을 검토하였다.

먼저 용매에 따른 추출 특성은 호장근을 증류

수, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 톨루엔, 크실렌, 사염화탄소로 추출한 결과, 메탄올에서 가장 높은 흡광도 값이 나타났고 사염화탄소는 가장 낮

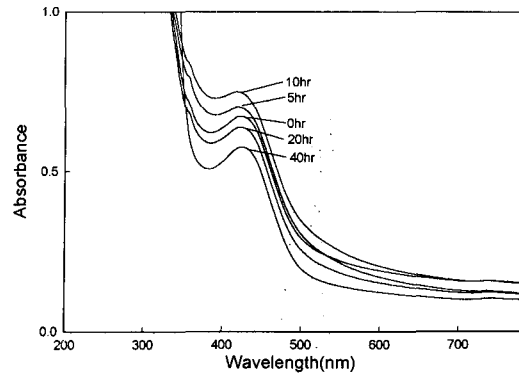


Fig. 13. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 4.6 by irradiation.

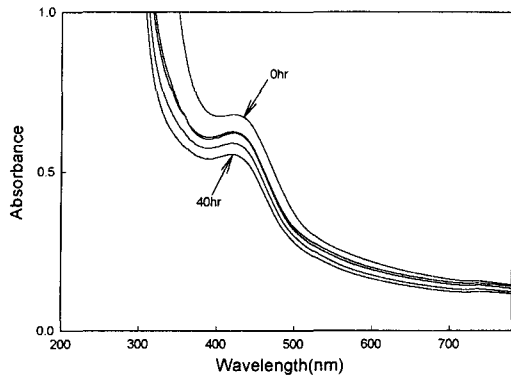


Fig. 11. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 2 by irradiation.

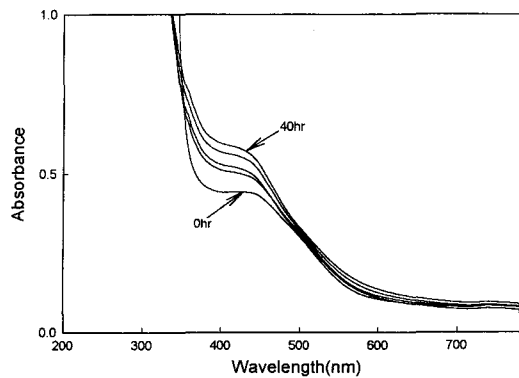


Fig. 14. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 6.6 by irradiation.

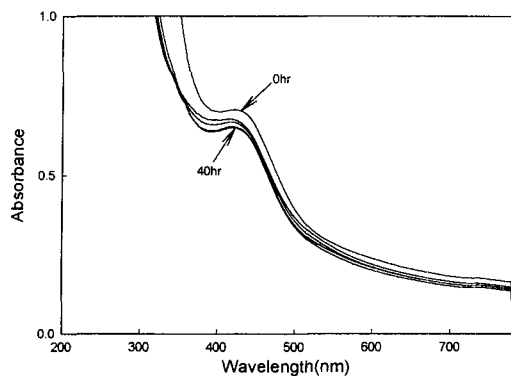


Fig. 12. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 3 by irradiation.

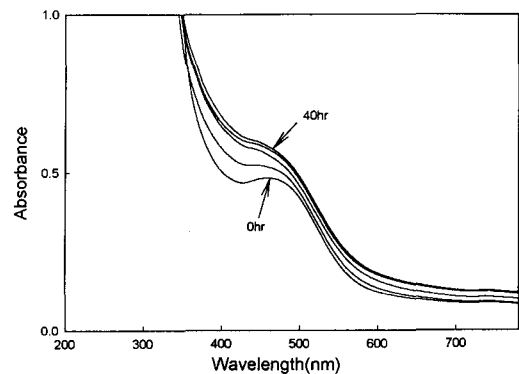


Fig. 15. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 8.6 by irradiation.

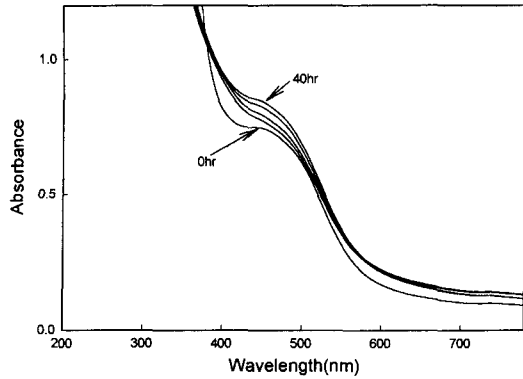


Fig. 16. Variations of UV-vis. spectra of Korean knotweed aqueous extract in pH 10.6 by irradiation.

은 흡광도 값을 나타내었다. 이들 용매효과에 의한 흡수스펙트럼은 용매의 극성이 증가할수록 단파장 이동을 하는 $n \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타내었다. 이들 중 증류수, 아세톤, 사염화탄소 추출용액을 0~40시간 광조사 한 결과 증류수, 아세톤은 광조사 초기 흡광도 값이 증가하다 다시 감소하는 현상을 나타낸 반면 사염화탄소는 광조사와 함께 흡광도 값이 감소되었다.

금속이온을 첨가함에 따라 흡수 스펙트럼은 전체적으로 흡광도 값이 낮아지면서 흡수피크가 broad해졌고 Al을 첨가한 경우는 흡수피크가 소실되었다. 이들 금속이온의 광조사 시간에 따른 흡수 스펙트럼은 Cu가 가장 안정한 것으로 나타났는데, Cu는 20시간 이후부터 흡수피크가 소실되었으며 Fe는 5시간 이후부터 흡수피크가 소실되었다.

pH를 2, 3, 4.6, 6.6, 8.6, 10.6으로 조정하여 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정 한 결과 알칼리 측으로 갈수록 λ_{max} 의 현저한 장파장 이동을 나타내었고, 알칼리 영역에서의 흡수스펙

트럼은 5시간 이내 모든 흡수 피크가 소실되어 광에 아주 불안정함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy", W. B. Saunders Co., P.267(1996).
2. 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 鹽川二朗, 芝 哲夫, "機器分析のてびき", 化學同人, P.97(1980).
3. Akira Takaoka, Kumiko Miyoshi, and Mitsuko Kondo, *J. Home Econ. Jpn.*, **43**, 303 (1992).
4. Kazuyo Isagai and Takahide Eto, *J. Home Econ. Jpn.*, **49**, 289(1998).
5. K. R. Cho, *J. Kor. Soc. Clothing and Textiles*, **11**, 25(1987).
6. Shigeki Kobayashi and Kazuko Yamauchi, *J. Home Econ. Jpn.*, **49**, 295(1998).
7. D. S. Veselinov ĩ c, J. M. Baranac, Z. D. Z ũ jovic, and D. S. Djordjev ĩ c, *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 2337(1992).
8. U. Merin, S. Gagel, G. Popel, S. Bernstein, and I. Rosenthal, *J. of Food Science*, **52**, 485(1987).
9. K. McLaren, "The Color science of dyes and pigments"(2nd), Adam Hilger Ltd., P.22 (1986).
10. M. S. Kim and S. C. Choi, *J. Korean Soc. of Dyers & Finishers*, **12**, 45(2001).
11. K. R. Cho, *J. Korean Soc. of Dyers & Finishers*, **6**, 144(1994).
12. 西久 夫, "色素の化學", 共立出版, P.89(1992).
13. 林孝三, "植物色素", 養賢堂, P.261(1980).