

## 天然染料에 관한 研究 (V)

— 동백잎색소처리에 의한 견직물의 광취화 억제효과에 관하여 —

조경래 · 장정대\* · 박종범\*\*

부산여자대학교 자연과학대학 의류학과

\*부산여자전문대학 섬유디자인과

\*\*동래여자전문대학 섬유디자인과

(1993. 4. 6 접수)

## Studies on the Natural Dyes (V)

— Depression of Silk Yellowing and Destruction by the Treatment  
with Color of Camellia Leaf —

Kyung Rae Cho, Jung Dae Jang\* and Jong Bum Park\*\*

*Department of Clothing and Textiles, College of Natural Science, Pusan Women's University*

*\*Department of Textile Design, Pusan Women's Junior College*

*\*\*Department of Textile Design, Dongrae Women's Junior College*

(Received April 6, 1993)

**Abstract**—The silk fabrics were treated with color solution extracted from leaf of Camellia. The depression effect of destruction and yellowing of silk treated with color solution, shift of UV-VIS spectra of color solution, color difference of silk fabrics by dyeing with acid dyes and drycleaning fastness of silk treated with color solution were studied. UV-VIS spectra appeared to hypsochromic shift by irradiation. The decrease of tensile strength and the elongation of the silk treated with color solution showed depressed but those of untreated silk increased by irradiation. The yellowness index of silk treated with color solution showed a little change by irradiation. The color difference after dyeing with several acid dyes on treated and untreated silk showed not remarkable changes. Drycleaning fastness of silk treated by color solution was excellent.

### 1. 서 론

견섬유는 다른 섬유에 비하여 은은한 광택, 부드럽고 섬세한 감촉, 뛰어난 보온성 등 많은 장점을 가지고 있지만 내일광성, 내약품성, 내마모성 등이 부족하여 소비적 성능이 만족스럽지 못한 측면도 있다. 그 중 특히 일광에 의한 황변 및 취화현상은 촉감, 외관의 불량은 물론 강도의 손실까지 가져온다.

견의 자외선에 의한 황변 및 취화현상의 메카니

즘은 복잡하여 학자들에 따라 여러 가지 이론들이 제시되어 있지만, 일반적으로 황변현상의 경우 주로 섬유의 비결정부분에 다량으로 존재하는 티로신잔기나 인돌핵을 갖는 소량의 트립토판잔기 등의 분해에 의한다고 알려져 있다. 즉 西<sup>1)</sup>는 이들 잔기가 자외선을 흡수함에 따라 탈수소반응이 일어나고, 그 결과 생성된 공역이중결합이 황변에 관여한다고 하였다. 뿐만 아니라 이들 잔기가 산화하여 황갈색의 멜라닌색소나 흑갈색의 프민질을 형성하기 때문이라는 견해도 있다.<sup>2)</sup> 또한 광취화현상은 광화학적

에너지를 흡수하기 쉬운 티로신, 트립토판, 페닐알라닌 등 방향족 아미노산 부근의 펩티드결합이 절단되기 때문이라고 알려져 있다.<sup>3)</sup>

견섬유의 황변을 유발하는 광의 파장범위는 230~350 nm이며, 가장 황변을 일으키기 쉬운 파장범위는 309~322 nm로 알려져 있다. 또 견의 취화현상을 일으키는 광의 파장범위는 220~370 nm이나 역시 극단적인 취화는 244~257 nm에서 일어난다고 한다. 하지만 지구상에 도달하는 일광에는 300 nm 이하의 파장이 거의 포함되어 있지 않다는 점을 감안하여, 견의 일광에 의한 취화는 광에 의하여 활성화한 산소가 펩티드 분자쇄를 산화절단하는 광산화현상이라고 보는 견해도 있다.<sup>2)</sup>

견섬유의 황변 및 광취화를 억제하기 위한 연구는 많은 학자들에 의하여 시도되어졌다.

Miche 등<sup>4,5)</sup>은 몇 가지 금속이온을 견섬유에 흡착시킨 결과 그 산화물이 차광효과를 나타내었다고 보고하였고, Bonkowski<sup>6)</sup>은 금속이온 자체가 광에 의한 여기상태를 기저상태로 전이시키기 때문에 광취화를 방지할 수 있다고 하였으며 Gordon 등<sup>7)</sup>은 황변의 원인이 되는 방향족 측쇄의 수산기를 메틸화, 아세틸화함으로써, 桑原 등<sup>8)</sup>은 펩티드쇄의 활성기를 벤조일화함으로써, 그리고 Milligan 등<sup>9)</sup>은 티오요소수지에 의하여 이들 분쇄, 안정화시킴으로써 황변을 억제할 수 있었다고 하였다. 이와 유사한 방법으로 Rutherford 등<sup>10)</sup>의 연구도 있다. 또 桑原 등<sup>11,12)</sup>은 벤조페닐계 및 벤조트리아졸계 자외선 흡수제를 처리할 경우 황변억제에 효과가 있으며, 흡수산기 우레탄계 카바메이트수지를 자외선 흡수제에 병용함으로써 황변 및 취화를 어느 정도 방지할 수 있었다고 보고하였다.

식물성 색소는 과거 1만년 이상 인류의 의생활에 사용되어져 왔으나 19세기 중엽 Perkin에 의한 합성염료의 발명과 더불어 그 사용량이 급속히 줄어들어 현재는 일부 공예염색이나 식품산업에서 제한적으로 사용되고 있다. 식물성 색소는 식물의 잎, 꽃, 뿌리, 줄기, 열매 등에 함유되어 있는데, 이들은 인체에 대한 자극이 거의 없고 우아한 색상을 나타내며 퇴색이 되더라도 품위있는 색조를 유지하며, 항균,<sup>13)</sup> 항암성<sup>14)</sup>을 가지는 것이 있으며, 염색 폐수의 피해를 감소시킬 수 있는 등 여러 가지 장점이 있다.

잎이나 꽃의 세포액속에 함유된 색소는 대부분 크산토펜류, 카로티노이드, 프라본 및 그 유도체들이다. 이들 중 특히 프라본계 색소들은 식물세포의 원형질이 자외선에 의하여 파괴되는 것을 막아주는 역할을 하고 있다.<sup>15)</sup> 이들은 비교적 넓은 자외선 흡수대를 가지고 있기 때문에 합성되어진 자외선 흡수제에 비하여 흡수 대상 파장영역이 넓다. 프라본계 색소에는 여러 형태의 유도체가 있으며, 식물속에서는 대개 다당류와 결합한 상태로 존재하기 때문에<sup>16)</sup> 수용성을 나타내는 경우가 많고, 순수한 aglycon을 얻기는 그 공정이 상당히 복잡하다. 그러나 특정 pH에서 섬유를 처리할 경우 다당류가 제거되고, aglycon 상태로 섬유에 흡착, 결합하기 때문에 물에 대한 용해성이 매우 낮아진다.<sup>17)</sup>

프라본계 색소를 자외선 흡수제로 사용할 경우 예상되는 장점으로는 합성수지나 기타 금속염처리에 의한 견섬유의 외관불량이나 촉감의 저하 등을 방지할 수 있고 처리 공정에서 나타나는 수질오염도 감소시킬 수 있으며, 경제식물의 개발이라는 측면에서도 의의가 있다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 프라본계 색소, 특히 quercetin을 주로 함유하고 있는 동백잎에서 색소를 추출, 견섬유에 처리할 경우 자외선에 의한 견섬유의 황변 및 광취화에 어느 정도 억제효과를 나타내는지에 관하여 검토해 보았다.

## 2. 재료 및 실험 방법

### 2.1. 재 료

#### 2.1.1. 섬 유

시판 견직물을 2% sodium silicate 및 1% sodium carbonate를 용해한 욕비 1:40의 정련액에 넣어 60°C에서 30분간 처리한 후, 수세 건조하였다.

실험에 사용한 견직물의 특성은 Table 1과 같다.

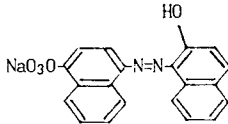
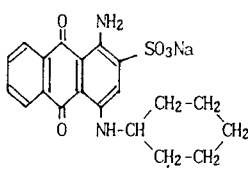
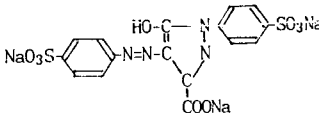
#### 2.1.2. 동백잎

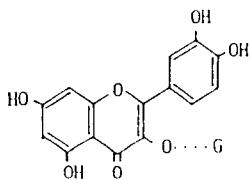
동백잎(1992년 7월 중에 부산여자대학교에서 채취)은 표면에 묻은 먼지를 제거한 후 잘게 분쇄하여 실험에 사용하였다. 동백잎에 함유된 색소의 주성분은 quercetin 및 그 유도체이며 그 구조는 다음과 같다.

**Table 1. Characteristics of silk fabric**

Design	Density (filaments/inch)		Count (d)		Weight (g/m <sup>2</sup> )	Surface color		
	warp	weft	warp	weft		Hue	Value	Chroma
Plain	168	92	21d/3	21d/4	72	4.6Y	9.2	0.6

**Table 2. Characteristics of acid dyes**

Commerical name	Structural formula	C.I. Name	C.I. No
Sumitomo Red NS		C.I. Acid Red 88	C.I. 15620
Sumitomo Sky Blue		C.I. Acid Blue 62	C.I. 62045
Sumitomo Yellow NS		C.I. Acid Yellow 13	C.I. 19120



Quercetin derivative  
G: polysaccharide

**2.1.3. 산성염료**

적, 청, 황 3가지 색상의 시판 산성염료를 methanol 수용액에서 재결정하여 사용하였다. 산성염료의 특성은 Table 2와 같다.

**2.2. 실험방법**

**2.2.1. 색소의 추출**

동백잎 5 g을 3구 플라스크에 넣고 증류수 200 ml와 acetic acid를 가하여 pH가 5.5~5.6의 범위가 되도록 조절한 다음 냉각기, 교반기, 온도계를 장치하고 각 온도 및 시간에 따라 추출하였다.

한편 가장 짙은 농도로 추출된 색소 용액을 취하여 G5 glass filter로 여과한 후 농축, 건조한 것을 n-butanol/빙초산/물(4 : 1 : 5) 및 염산/빙초산/물(3 : 30 : 10)을 전개제로 하여 종이크로마토그래피 분석을 하였다. 그 결과 R<sub>f</sub>값이 각각 0.57 및 0.40로 나타났다. 이 값으로부터 추출한 색소는 배당체형임을 확인할 수 있었다.<sup>18)</sup>

**2.2.2. 자외 및 가시부 흡수스펙트럼 측정**

UV-VIS Spectrophotometer(KONTRON UVI-KON 860, SWISS)를 사용하여 180~500 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다.

**2.2.3. 견섬유 처리**

추출액을 원액으로 하여 증류수로 희석한 후 acetic acid로 pH 5.5가 되도록 조정하고 용비 1 : 100의 조건에서 1 g의 섬유를 넣어 80°C에서 40분 동안 처리하였다.

#### 2.2.4. 광조사 방법

색소용액은 석영시험관에 넣고, 염색된 섬유는 시료 파지구에 삽입한 다음 Xenon lamp Fade-O-meter(HW. Korea) 내에 걸어 각 시간별로 광조사 하였다. 이때 lamp와 시료와의 거리는 25 cm로 고정하였다.

#### 2.2.5. 산성염료에 의한 염색

식물성 색소로 처리한 섬유와 미처리한 섬유 0.5 g을 정확히 칭량하여 용비 1:100의 각 농도별로 조성한 산성염료 용액에 넣어 80°C에서 40분간 염색하고 수세, 건조하였다. 이때 acetic acid로 염욕의 pH를 5.5로 조정하였다.

#### 2.2.6. 강신도 측정

강신도시험기(Instron, Constant rate of extension type, Japan)를 사용하여 시료 길이 7.6 cm, 하중 50 kg에서 Revelled strip method로 시료의 강신도를 측정하였다. 강도 및 신도보존율은 다음 식에 의하여 산출하였다.

강도(신도) 보존율(%)

$$= \frac{\text{색소처리후 강도(신도)} - \text{색소처리전 강도(신도)}}{\text{색소처리전 강도(신도)}}$$

×100

#### 2.2.7. 표면색 측정 및 황변도 산출

색차계(Minolta, Japan)를 사용하여 2° 시야에서 시료의 X, Y, Z값을 측정하고 Munsell 표색계 변환법으로 H V/C를, 그리고 Adams-Nickerson 색차식에 의하여 색차를 측정하였다.

또 3자극치 X, Y, Z로부터 다음 식에 의하여 황변도  $\Delta YI$ 를 산출하였다.<sup>18)</sup>

$$\text{황변도} : \Delta YI = YI - YI_0$$

$$YI = 100 (1.28X - 1.06Z)/Y$$

단,  $YI_0$ : 광조사전의 황색도

#### 2.2.8. 드라이클리닝시험

마개 있는 시험관에 perchloroethylene 25 ml, perchloroethylene 25 ml 및 0.2% 합성세제 2 ml를 넣고 1.82 g의 시료를 넣은 후 드라이클리닝시험기(HW. Korea)에 걸어 각 시간별로 처리하였다.

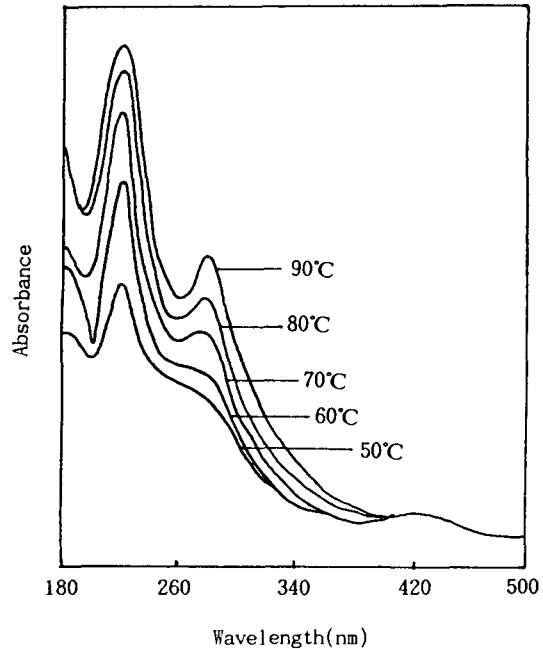


Fig. 1. UV-VIS spectra of color solution extracted from leaf of Camellia according to extracting temperature.

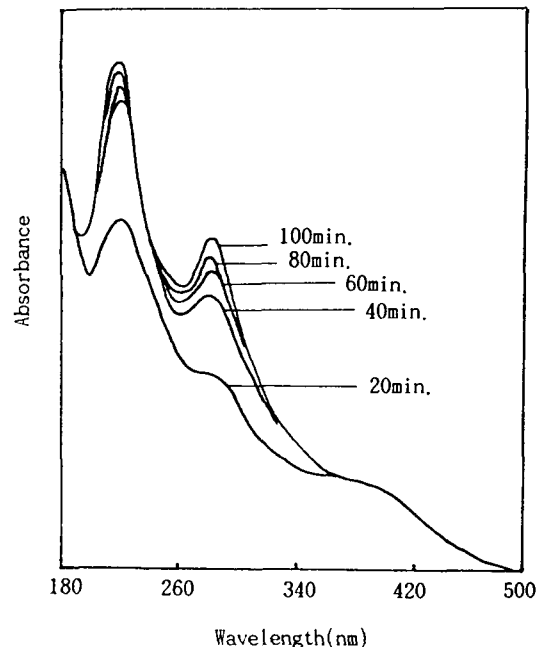


Fig. 2. UV-VIS spectra of color solution extracted from leaf of Camellia according to extracting time.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 색소용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼

Fig. 1은 추출온도에 따른 색소용액의 자외, 가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯 추출온도가 높아질수록 흡광도의 증가가 약간 나타났으나 흡수파장에서는 거의 변화가 없었다. 또  $\lambda_{max}$ 은 281 nm(band I) 및 240 nm(band II)에서 나타났다. 여기서 281 nm의 흡수 band는 quercetin의 cynamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며, 240 nm의 흡수 band는 헤테로고리 및 인접한 방향족고리에 의한 흡수로 볼 수 있다.<sup>17)</sup>

또 Fig. 2는 추출시간에 따른 자외, 가시부 흡수스펙트럼이다. 여기서 추출시간 20분까지는 그다지 추출량이 많지 않으나 40분 이상이 되면 상당히 증가하였으며 그 이상은 추출시간이 경과하더라도 추출량의 증가가 나타나지 않았음을 알 수 있다.

#### 3.2. 광흡수에 의한 스펙트럼 변화

Fig. 3은 추출한 색소용액을 5시간 동안 광조사하여 각 시간에 따른  $\lambda_{max}$ 의 이동을 나타낸 것이다. 여기서 색소용액은 광조사에 의하여 단파장측으로 이동하였는데, 이러한 사실로부터 동백잎 색소는

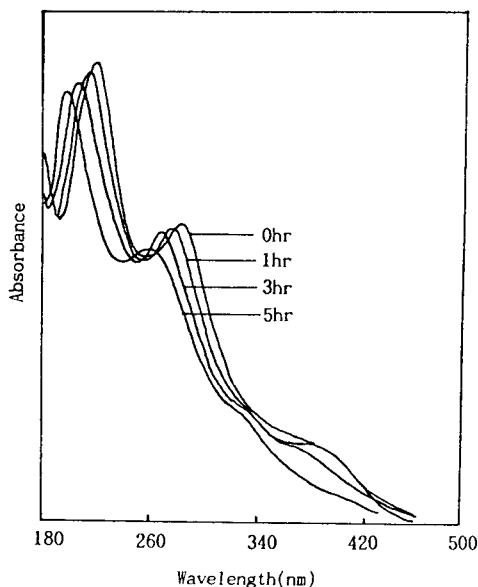


Fig. 3. Hypsochromic shift of UV-VIS spectra of color solution extracted from leaf of Camellia by irradiation.

광조사에 의하여 방향족고리의 불포화결합이 勵起하는  $\pi \rightarrow \pi^*$  천이가 주로 일어나고 있으며 산소 주위에 존재하는 비결합전자쌍의  $n \rightarrow \pi^*$  천이는 매우 약하게 일어나고 있음을 추정할 수 있다. 따라서 색소의 자외선 흡수능력은 크며, 상대적으로 가시부영역의 광흡수가 적어 낮은 발색력을 예상할 수 있다.

#### 3.3. 동백잎 색소 처리에 의한 표면색

Table 3은 동백잎에서 추출한 색소를 증류수로 희석하여, 각각의 흡광도별로 견섬유를 처리한 후 그 표면색을 측정할 것이다. 여기서 동백잎 색소는 섬유에 흡수되었을 때 명도가 매우 높고 채도가 무채색의 측에 접근하는 등 낮은 발색력을 나타내었다. 처리한 색소의 색이 섬유에 강하게 나타날 경우 산성염료로 염색한 후에도 표면색에 영향을 줄

Table 3. Surface color of silk fabrics treated by color of Camellia leaf

Absorbance of color	Hue	Value	Chroma
0.112	2.8Y	9.1	0.6
0.212	1.0Y	9.0	0.8
0.421	0.1Y	8.7	1.1

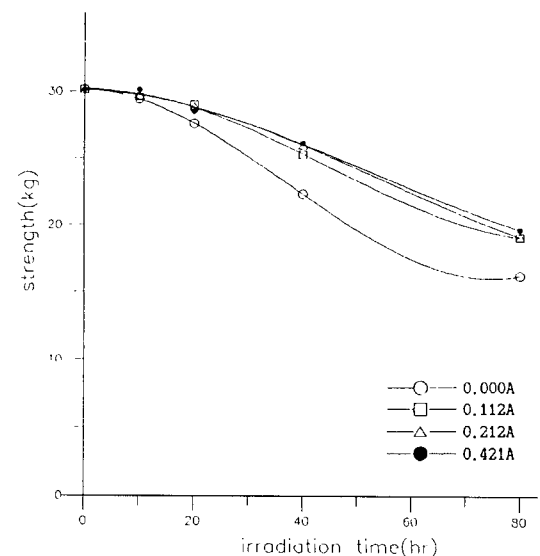


Fig. 4. Relation between tensile strength and irradiation time on the silk fabrics according to concentration of color solution.

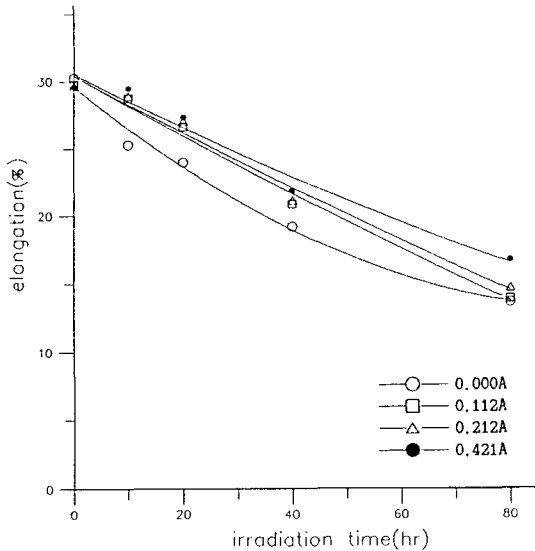


Fig. 5. Relation between elongation and irradiation time on the silk fabrics according to concentration of color solution.

것이라는 점을 감안한다면 동백잎 색소의 낮은 발색은 산성염료 염색에서 표면색에 큰 영향을 주지 않을 것으로 기대할 수 있다.

그러나 색소용액의 농도가 증가하면 광에너지의 흡수량이 많아지므로 표면 색상이 약간 적색영역으로 접근하는 것을 알 수 있다.

3.4. 광취화도

Fig. 4와 5는 각각 동백잎 색소 용액 각 농도별로 처리한 견직물을 크세논램프 광으로 광조사한 후 강도 및 신도의 변화를 측정된 결과이다. 또 Table 4는 색소 처리를 한 견직물의 원시료에 대한 강도 보존율과 신도보존율을 나타낸 것이다.

여기서 알 수 있듯 원시료의 경우 80시간 광조사에 의하여 16.23 kg(46.1%)까지 강도의 감소를 나타내었으나 동백잎 색소로 처리한 견직물은 같은 조건에서 원시료에 비하여 17.68%(흡광도 0.112의 경우), 17.81%(흡광도 0.212의 경우), 21.20%(흡광도 0.421의 경우)의 강도 보존율을 나타내었다. 신도 역시 동백잎 색소 처리에 의하여 감소되는 정도가 적었으며, 신도보존율은 흡광도 0.112의 경우 1.90%에 불과하였으나 0.212에서는 7.67%, 0.421에서는 12.51%로 높게 나타났다.

3.5. 황변도

Table 5는 광조사 시간에 따른 색소용액 처리 농도별 견직물의 황변지수를 나타낸 것이다. 또 괄호속은 각 광조사시간에 있어서 원시료에 대한 색소처리 시료의 황변정도를 백분율로 나타낸 것이다.

여기서 알 수 있듯 동백잎 색소로 처리한 견직물은 전체적으로 상당한 황변 억제 효과를 나타내었다. 특히 흡광도 0.212와 0.421의 색소용액으로

Table 5. Yellowing index of silk fabrics treated by color of Camellia leaf after irradiated by Xenon lamp (unit : %)

Absorb. of solution	Time (hr)			
	10	20	40	80
0.000	6.11	6.66	8.60	11.82
0.112	2.66	2.60	3.76	4.32
	(43.53)	(39.03)	(43.72)	(36.54)
0.212	0.80	0.61	0.53	0.29
	(13.09)	(9.15)	(6.16)	(2.45)
0.421	5.18	4.78	3.76	1.61
	(84.77)	(71.77)	(43.72)	(13.62)

Table 4. Increasing rate of strength and elongation protect on irradiated silk fabrics treated by color of Camellia leaf to original silk fabric

Absorb. of solution	Irradiation time (hr) 10		20		40		80	
	S*	E**	S	E	S	E	S	E
0.112	0.54	13.73	5.04	10.98	13.18	8.67	17.68	1.90
0.212	0.85	14.41	4.60	12.78	16.28	10.05	17.81	7.67
0.421	2.38	16.66	3.34	14.07	17.04	13.71	21.20	12.51

\*Strength, \*\*elongation.

처리한 경우 광조사 시간이 길어질수록 황변도는 점점 감소하였다. 다만 아주 묽은 상태인 흡광도 0.112의 색소용액은 20시간 광조사까지는 황변도가 감소하였다가 그 이상 광조사하였을 때는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 용액의 농도가 높은 경우 색소의 자외선 흡수능력이 크지만, 농도가 아주 묽은 경우 그 효과가 약해졌기 때문

이라고 보아진다. 그러나 전체적으로 볼 때 동백잎 색소를 처리한 경우 황변현상이 상당히 억제되었음을 알 수 있다.

이와 같이 동백잎 색소 처리에 의하여 광취화 및 황변억제 효과가 나타나는 것은 quercetin이 자외선을 흡수함으로써 피브로인 분자 중의 광활성기가 勵起되는 것을 막아주는 한편 quercetin의 수산기가 긴 피브로인의 비결정 영역속에 존재하는 펩티드쇄와 결합하여 활성기의 유동성을 억제하여 광에 의한 파괴를 막아주기 때문에 아닌가 생각된다.

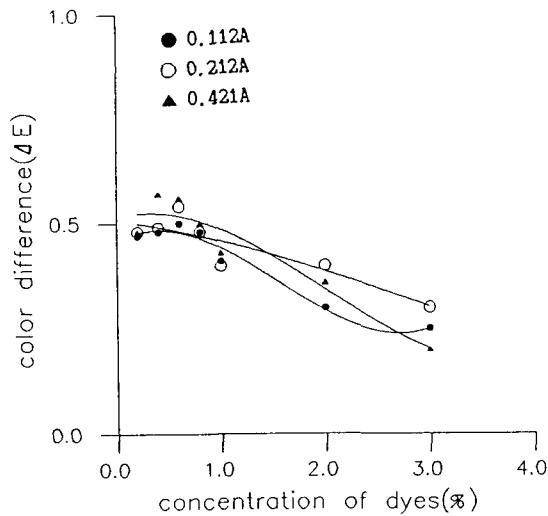


Fig. 6. Relation between color difference and concentration of Acid Red 88 on silk fabrics treated by colors of Camellia leaf.

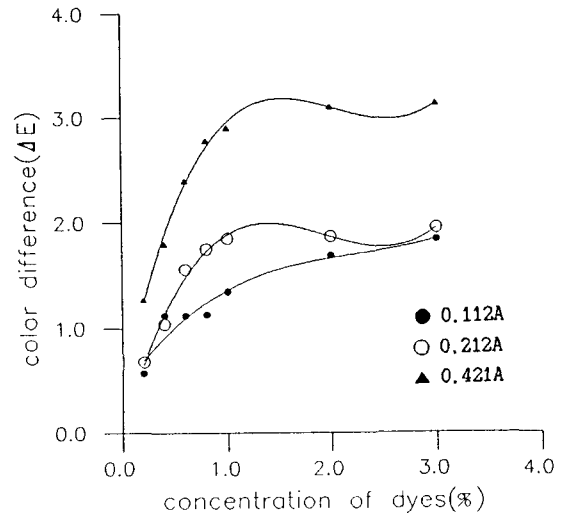


Fig. 8. Relation between color difference and concentration of Acid Yellow 13 on silk fabrics treated by colors of Camellia leaf.

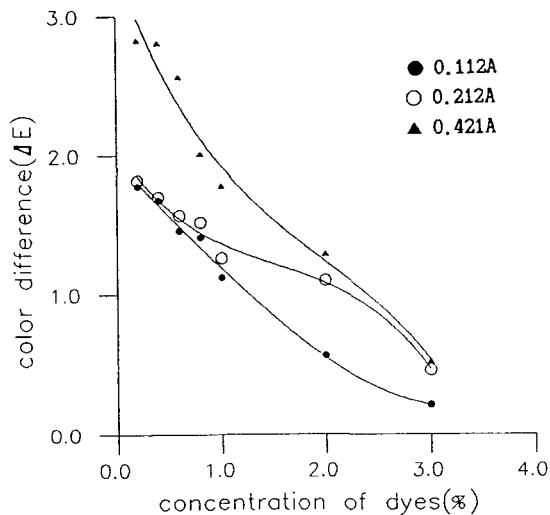


Fig. 7. Relation between color difference and concentration of Acid Blue 62 on silk fabrics treated by colors of Camellia leaf.

Table 6. Color difference of silk fabric treated by color of Camellia leaf after drycleaning

Absorbance of colors	Solvents	Time (min)				
		5	10	20	30	40
0.015	P*	0.41	0.65	0.44	0.44	0.65
	P+D**	0.50	0.44	0.43	0.44	0.52
0.112	P	0.28	0.51	0.41	0.44	0.41
	P+D	0.44	0.44	0.43	0.44	0.40
0.212	P	0.33	0.33	0.18	0.09	0.24
	P+D	0.33	0.37	0.24	0.47	0.47
0.421	P	0.51	0.16	0.62	0.18	0.33
	P+D	0.33	0.63	0.16	0.33	0.62

\*Perchloroethylene, \*\*Detergent.

### 3.6. 산성염료 염색시 표면색에의 영향

동백잎 색소에 광취화 및 황변 억제 효과가 있다고 하더라도, 견섬유에 처리된 이들 색소는 비록 약하긴 하지만 가시광선영역의 파장에서 다소 광흡수를 나타내기 때문에 색소 자체의 색이 섬유상에 착색되는 결점이 있다. 이와 같은 결점이 산성염료로 견섬유를 염색할 경우 어느 정도 영향을 주는지 알아보기 위하여 원시료와 색소처리를 한 시료를 각각 적, 청, 황 3종류의 산성염료로 염색한 후 표면색의 차이를 색차로 구해 보았다. Fig. 6~8은 그 결과를 나타낸 것이다.

이들 결과로부터 동백잎 색소로 처리한 견직물을 산성염료 농도별로 염색할 경우 색소를 처리하지 않은 시료와의 색차가 그다지 나타나지 않음을 알 수 있다. 다만 이들 색소가 적색기미를 띠는 황색 계열 색사이므로 Acid Red는 거의 색차를 나타내지 않았으나 Acid Blue와 Yellow는 천연색소의 농도가 높을 경우 약간의 영향을 주었다.

### 3.7. 드라이클리닝 견뢰도

견섬유의 황변 및 광취화도 개선을 위한 각종 처리제의 경우 용제에 대한 내구성이 문제되는 일이 많다. 식물성 색소의 경우 대부분 내용제성이 좋은 것으로 알려져 있는데, Table 6은 드라이클리닝용 용제인 퍼클로로에틸렌 및 이것과 계면활성제를 혼합한 Charge system용 처리욕에서 처리한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 색소용액의 농도와 관계없이 용제 단독 혹은 계면활성제와의 혼합욕에서 모두 높은 내구성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

동백잎에서 추출한 색소용액을 견섬유에 처리한 후 색소에 의한 광취화 및 황변 억제효과를 중심으로 검토해 본 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 동백잎 색소용액은 추출온도가 높을수록 추출량이 많았고, 추출시간 40분에서 가장 많은 양이 추출되었다.
2. 광조사에 의하여 색소용액의 흡수 스펙트럼은 단파장측으로 이동하였다.

3. 동백잎 색소로 처리한 견직물은 명도가 매우 높고, 채도가 무채색 측에 접근하는 등 착색력이 매우 낮았다.

4. 동백잎 색소는 견섬유의 광취화와 황변을 상당히 억제해 주었다. 이 억제현상은 색소농도가 진할수록 더욱 높게 나타났다.

5. 동백잎 색소를 처리한 견섬유는 색소 자체가 가지는 색으로 인해 옅은 황적계의 표면색을 나타내었지만, 산성염료로 염색하였을 때 색소처리를 한 것과 하지 않은 것과의 색차는 거의 나타나지 않았다.

6. 동백잎 색소용액을 처리한 견섬유는 드라이클리닝 용제인 퍼클로로에틸렌 및 페클로로에틸렌/계면활성제 혼합용액에서 매우 높은 견뢰성을 나타내었다.

이러한 결과로부터 동백잎 색소는 견섬유의 내광성을 향상시키는데 상당히 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. 西, 日蠶雜, 43, 2, 119 (1974).
2. 皆川 基, 絹の科學, 關西衣生活研究會, 472 (1982).
3. A. Meybeck and J. Meybeck, *Compt. Rend.*, 255, 1305-1310 (1962).
4. R. I. C. Michie and S. M. Neale, *Text. Inst.*, 55, T-129 (1964).
5. 清水, 岩崎, 坂口, 日蠶雜, 48, 6, 473 (1979).
6. J. E. Bonkowski, *Text. Res. J.*, 39, 243 (1969).
7. A. H. Gordon, A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, 37, 538 (1943).
8. 桑原, 仲道, 庄司, 日蠶雜, 47, 5, 433 (1978).
9. B. Miligan and L. A. Holt, *Polymer Degradation and Stability*, 10, 335-352 (1985).
10. H. A. Rutherford, W. J. Patterson and M. Harris, *Am. Dyestuff. Repr.*, 29, 583 (1940).
11. 桑原, 渡邊, 筒井, 待田, 日蠶雜, 40, 91 (1971).
12. 桑原, 仲道, 庄司, 日蠶雜, 46, 6, 486 (1977).
13. 金炳珏, 天然物化學, 진명출판사, 174 (1979).
14. J. R. Bahk and E. H. Marth, *Mycopathologia*, 83, 129 (1983).
15. 柴田, 永井, 植雜, 30, 149 (1916).
16. 林 孝三, 植物色素, 養賢堂, 16-18 (1980).
17. 片山, 染色工業, 35, 1, 2 (1987).
18. 林 孝三, 植物色素, 養賢堂, 175-176 (1980).
19. 京都府 纖維指導所, 纖維, 36, 12, 521 (1984).