

적색 염직물의 색소 추출 방법 및 분석연구

임세연 | 정용재¹

한국전통문화대학교 문화유산융합대학원 수리복원학과

A Study on Extraction and Analysis of Red Dyed Fabric

Se Yeon Imn | Yong Jae Chung¹

Department of Heritage Conservation & Restoration, Graduate School of Convergence Cultural Heritage,
Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo, 33115, Korea

¹Corresponding Author: iamchung@nuch.ac.kr, +82-41-830-7365

초록 전승되었거나 출토된 직물은 자외·가시광선, 산소, 미생물 등에 의해 열화 되고 변·퇴색되어 본래 색을 추정하기 어렵다. 색의 분리·분석에서 LC-MS 분석은 매우 효과적이거나 염료 정성분석에 있어서 직물로부터 색소를 추출하는 과정이 특히 중요하다. 홍화와 락충으로 염색된 직물로부터 염화수소, 피리딘, 옥살산을 주 용매로 한 세 가지 추출방법 중 옥살산을 기반으로 한 방법이 적색소 추출에 가장 효과적이었다. 한편 열화에 따른 색소의 화학적 특성 분석을 위해 홍화와 락충으로 각각 염색한 시편을 자외선A로 168시간 열화 시킨 후 LC-MS로 분석하였다. 그 결과 홍화 색소는 T_R 13 min에서 carthamin이, 락 색소는 T_R 10 min에서 laccic acid A가 검출되었다. 또한 자외선 열화 된 홍화 염직물의 MS분석 결과 주 색소인 carthamin은 검출되지 않았지만, 분자량 m/z 931의 물질을 통하여 홍화 염직물임을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 적색 염직물로부터 적색염료 추출을 위한 최적의 방법을 확인할 수 있었으며, 향후 적색 염료의 정성분석에서 LC-MS분석을 이용한 기초자료로 활용될 것으로 기대한다.

중심어: 홍화, 락, 염지, 색소 추출, LC-MS

ABSTRACT A fabric excavated from tombs or passed down is not easy to find its original color as it degrades and discolors by UV and visible rays, oxygen and microorganisms. LC-MS analysis is commonly used for separating and analyzing colors, but color extraction process is complicated and important in dye-qualitative analysis. To extract red colors from a fabric which is dyed with safflower and lac, solvents; hydrogen chloride, pyridine and oxalic acid are used and oxalic acid was the most effective solvent. Meanwhile, dyed samples were put in degradation condition; UV-A for 168 hours and analyzed with LC-MS to find out its colors' chemical changes. As a result, carthamin is detected in T_R 13 min and laccic acid A is detected in T_R 10 min. However carthamin is not detected in a degraded fabric dying with safflower, it could be identified as a safflower fabric by the molecular weight of m/z 931. Through this study the most optimal method for red color extraction is found so it is expected to be used as a base line data for red color LC-MS analysis.

Key Words: Safflower, Lac, Yeonji, Color extraction, LC-MS

1. 서론

문화재 분야에서 염료의 분석은 주로 염색된 복식 및 직

물을 대상으로 하는데, 주로 전승되거나 출토된 것으로 이·화학적으로 매우 취약한 상태이다. 또한 외부 환경에 의해 열화 되고 변·퇴색되어 있기 때문에 문화재의 수리 복원

과정에 있어 어려움이 따른다. 색이 변화되는 요인에는 자외·가시광선, 미생물, 대기오염물질 등 여러 인자들이 복합적으로 작용하게 된다. 또한 색이 변·퇴색되었다는 것은 염료가 지닌 본래의 분자구조가 파괴되었거나, 퇴화 정도에 따라 분자구조를 유지하는 염료의 수가 감소하였다는 것을 의미한다(Ahn and Obendorf, 2004; Ahn *et al.*, 2014).

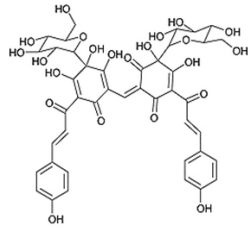
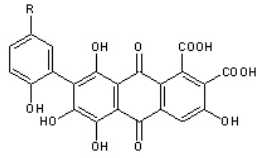
문화재를 대상으로 하는 색 분석은 주로 열화된 것을 대상으로 하기 때문에 염료의 정성분석에 어려움이 따른다. 따라서 분석 대상이 열화 됨에 따라 생성되는 분해산물 혹은 분석 대상을 추적할 수 있는 인자를 밝히는 것이 요구되어진다. LC-MS분석법은 색의 분리·분석에 있어 정확도가 높지만 시료 채취가 불가피하다는 단점이 있다. 따라서 미량의 시료를 이용하여 분석의 효율성을 높이기 위해서는 효과적인 전처리 과정과 분석방법에 대한 연구가 필요하다. 특히 서로 다른 발색단을 가진 염료의 화학구조와 특성을 규명하기 위해 적합한 추출 용매와 추출조건을 적용시켜야 할 필요성이 있다(Zhang and Laursen, 2005; Surowieca *et al.*, 2006).

본 연구에서는 다양한 염료들 중 적색염료인 홍화와 락을 중심으로 하였다. 두 재료는 전통적으로 적색 염색에 이용되었으며, 특히 과거 여성의 화장재료로도 알려진 연지(胭脂)를 대표하는 재료이기도 하다. 우선 홍화(紅花, Safflower,

Carthamus tinctorius. L.)의 경우 황색소와 적색소 두 가지 색소가 포함되어 있으며, 홍화의 적색소인 카르타민(Carthamin, C.I. Natural Red 26)은 전체 색소 중 0.3% ~ 0.6%정도 미량 함유되어 있다(Cardon, 2007). 또한 카르타민은 빛과 산소에 의해 쉽게 파괴되기 때문에(Cardon, 2007), 국내외에 표준시약이 없는 실정이다. 본 연구에서는 카르타민이 셀룰로오스에 흡착되는 성질을 이용하여 컬럼 크로마토그래피법으로 홍화 적색을 정제 및 추출한 것을 표준시료로 사용하였다(Imn, 2016)(Table 1). 락충은 인도, 태국 등 동남아시아에 생육하는 곤충인 락 각지 진디(*Laccifer Lacca Kerr. Coccidae*)로 이충 암컷이 분비하는 수지형태의 물질에서 추출한 색소를 염색에 사용하고 있다. 색소의 주성분인 락카인산은 안트라퀴논(anthraquinone)계의 디카르본(dicarbon)산으로, 락카인산A, 락카인산B, 락카인산C, 락카인산D의 4종류의 색소로 분류할 수 있다(Jo, 2010)(Table 1).

본 연구에서는 홍화와 락 염료의 정성적 분석을 통하여 두 적색 염료를 비교분석하는 것뿐만 아니라, 열화 후 검출되는 물질에 대한 특성 및 정성값을 제시하고자 한다. 또한 이러한 연구를 통해 염료 및 복식 문화재에 대한 분석의 정확도를 높이고, 복원 재료 선정 및 보존 방안을 강구하는데 기초 자료로써 활용될 것으로 기대된다.

Table 1. Characteristics of carthamin and laccaic acid.

Name	Molecular formula	Molecular weight	Chemical structure
Carthamin	C ₄₃ H ₄₂ O ₂₂	910.43	
Laccaic acid	C ₂₆ H ₁₉ NO ₁₂ (Laccaic acid A)	537.43(Laccaic acid A)	
	C ₂₄ H ₁₆ O ₁₂ (Laccaic acid B)	496.38(Laccaic acid B)	
	C ₂₅ H ₁₇ NO ₁₃ (Laccaic acid C)	539.40(Laccaic acid C)	
		C ₁₆ H ₁₀ O ₇ (Laccaic acid D)	314.25(Laccaic acid D)

2. 연구방법

2.1. 실험재료

건조된 홍화 꽃잎은 중국산, 락 수지는 인도산을 구입하였다. 락카인산(Laccaic acid, C.I. Natural red 25)은 microscopy grade이며, 증류수, 폼산(formic acid), 메탄올(methanol), 아세토니트릴(acetonitrile)은 HPLC grade ($\geq 99.9\%$), Avicel cellulose 레진은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 그밖에 사용된 시약으로 탄산칼륨(K_2CO_3), 메탄올(methanol), 1-부탄올(1-butanol), 염화수소(HCl), 아세트산(acetic acid), 피리딘(pyridine), 옥살산(oxalic acid), 구연산(citric acid) 등은 Pure Grade를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표준색소 제작

홍화 적색소(carthamin)

말린 홍화 꽃잎(500 g)에서 수용성인 황색소를 제거한 후 추출된 적색소는 컬럼 크로마토그래피법을 이용하여 정제하였다. 건조된 적색소 약 20 mg을 증류수 : 메탄올(1:1, v:v)용매에 0.1 mg/ml로 용해하여 실린지 필터(0.45 μm 의 PTFE filter)로 필터링했다(Imn, 2016).

락 적색소(laccaic acid)

락 적색소는 표준시약 락카인산(laccaic acid, C.I. Natural red 25)를 구입하여 사용하였다. 표준시약은 증류수 : 메탄올(1:1, v:v)용매에 0.1 mg/ml로 용해하여 실린지 필터(0.45 μm 의 PTFE filter)로 필터링했다.

2.2.2. 의사시편 제작

홍화 염색건

건조된 홍화 꽃잎을 증류수에서 수용성인 황색소를 제거한 뒤 탄산칼륨 수용액(약 pH 11)에서 적색소를 추출하였다. 염액을 여과한 뒤 구연산을 첨가하여 pH 4~5로 맞추었다. 염액에 정련한 견섬유를 넣고 염색하는 것을 3회 반복하여 염색했다.

락 염색건

락은 50 g을 잘게 부순 다음 200 ml의 물을 넣고 가열하였다. 가열한 염액을 무명천으로 걸러 수지와 염액층을 분리하였다. 수지 부분은 제거한 뒤 남은 염액에 정련한 견섬유를 넣고 3회 반복하여 염색했다.




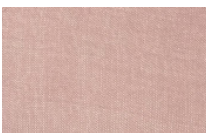
2.2.3. 열화 조건

인공열화기(QUV Accelerated Weathering Tester, Q-LAB, USA)를 이용하여 자외선(UV-A : 0.68 W/m²)을 50°C, 168시간 조건에서 조사하였다(Table 2).

2.2.4. 염직물로부터 색소 추출 방법

염색된 섬유 시료는 1 cm 크기로 준비하였다. 추출용매 A(HCl), B(pyridine), C(oxalic acid) 200 μl 에 각각 준비한 샘플을 넣고 60°C~100°C의 온도에서 가열하여 색소를 추출하였다. 실린지 필터(0.45 μm 의 PTFE filter)를 이용하여 필터링하여 섬유 및 잔여물을 제거한 뒤 급냉시켰다. 추출된 염료를 60°C의 질소 대기에서 추출 용매를 제거한 뒤 남아있는 미량의 색소는 메탄올 : 물(1:1, v:v)로 용해시켰다. 마지막으로 실린지 필터(0.45 μm 의 PTFE filter)로 필터링하여 분석용 시료를 준비하였다(Figure 1).

Table 2. Before and after accelerated aging dyed samples.

	Before	After
Safflower		
Lac		

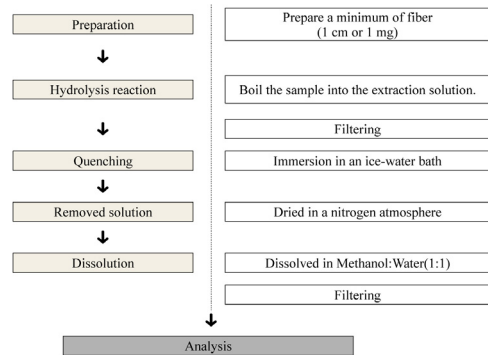


Figure 1. The dye extraction procedures from dyed textiles.

염화수소(HCl) 추출법

바이알에 약 1 mg의 염색된 섬유를 놓은 후 37% 염화수소 : 메탄올 : 증류수(2:1:1, v:v:v)을 200 μ l을 넣는다. 용액을 100°C에서 약 10분간 가열한다. 급랭하여 필터링한 후 질소대기에서 용매를 건조한다(Valianou *et al.*, 2009).

피리딘(Pyridine) 추출법

바이알에 약 1 mg의 염색된 섬유를 놓은 후 피리딘 : 증류수 : 1.0 M 옥살산(95:95:10, v:v:v)을 200 μ l을 넣는다. 용액을 100°C에서 약 15분간 가열한다. 급랭하여 필터링한 후 질소대기에서 용매를 건조한다(Mouri and Laursen, 2012; Laursen and Mouri, 2013).

옥살산(Oxalic acid) 추출법

바이알에 약 1 mg의 염색된 섬유를 놓은 후 0.21 M 옥살산 : 아세톤 : 메탄올 : 증류수(1:30:30:40, v:v:v:v)을 200 μ l을 넣는다. 용액을 60°C에서 약 30분간 가열한다. 급랭하여 필터링한 후 질소대기에서 용매를 건조한다(Wouters *et al.*, 2010).

2.3. 분석방법

2.3.1. UV-Vis spectrometer

분석 장비는 Agilent 8453 UV-Vis spectrometer(Agilent Technologies, Germany)로 측정하였다. Interval 1.0 nm,

Table 3. Condition of LC-MS analysis.

LC	Column	4.6 mm i.d., 150 mm length, 4 μ m particle size		
	Mobile phase	Time (min)	Solvent A(%)	Solvent B(%)
		0	85	15
		0~5	75	25
		5~10	45	55
		10~16	0	100
		16~18	0	100
MS	Drying gas Temp.	350°C		
	Drying gas flow rate	12 L/min		
	Nebulising gas pressure	35 psi		
	Capillary high voltage	2484 V		

Intergration 0.5 s, 200~600 nm의 파장범위에서 3회 반복 측정하였다.

2.3.2. LC-MS

분석장비는 Agilent series 1100(Agilent Technologies, Germany)의 diode-array-detector와 MS ion trap detector는 negative mode에서 ESI ion source를 사용하였다. 질량 분석은 negative ion mode에서 scan mode로 실행되었으며, 분석 조건은 다음과 같다(Table 3). 분리에 사용된 컬럼은 Eclips plus C18 column(4.6 mm i.d., 150 mm length, 4 μ m particle size)으로 온도 40°C에서 시행하였으며, 시료는 5 μ l를 주입하였다. 이동상은 0.2% 포름산(solvent A)와 메탄올: 아세트니트릴(1:1, v/v, solvent B)이다. 용매의 이동속도는 0.8 mL/min이며, 용매의 용출은 다음과 같은 비율로 적용되었다(Table 3).

3. 결과

3.1. 표준 색소의 정성분석

3.1.1. 홍화 적색소(carthamin)

LC로 분리하여 UV detector에서 520 nm파장으로 조사

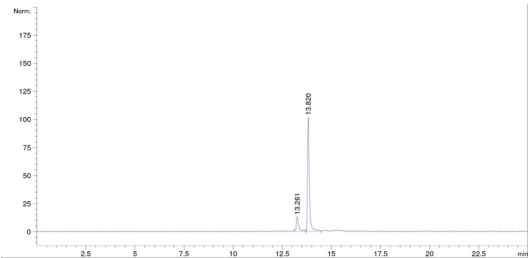


Figure 2. LC chromatogram of column extraction of safflower red (standard dye) at 520 nm.

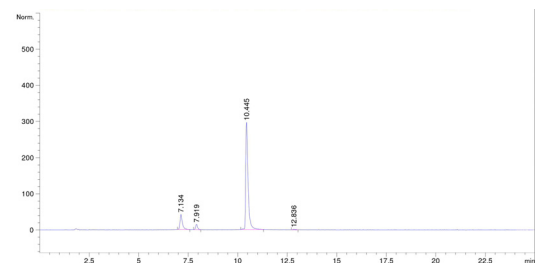


Figure 3. LC chromatogram of laccaic acid (standard dye) at 492 nm.

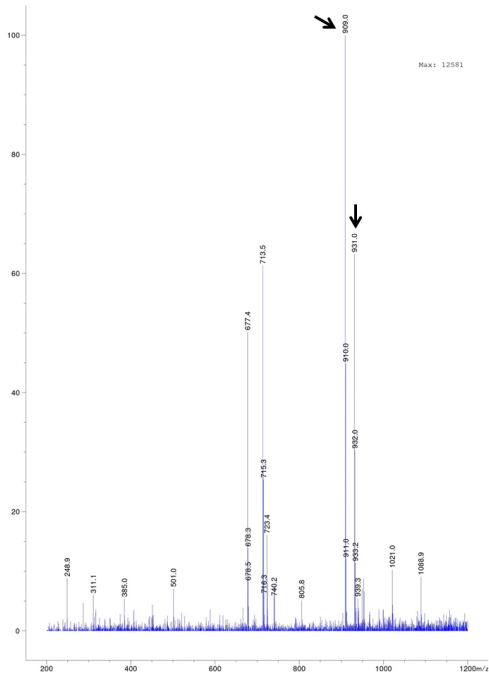


Figure 4. MS spectrum of standard dye of safflower red(m/z 909) at 13 min.

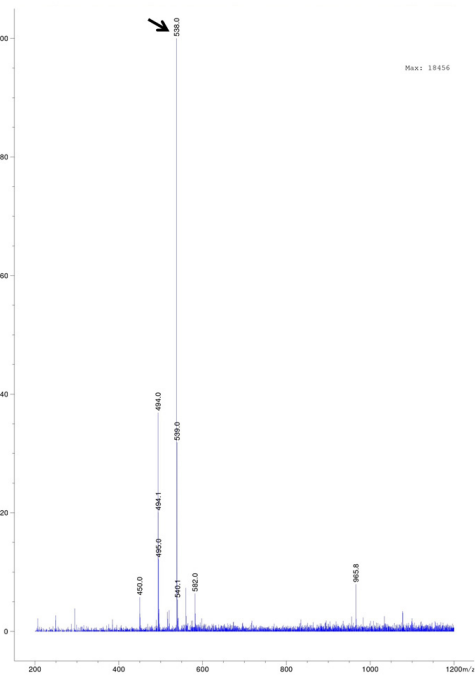


Figure 5. MS spectrum of standard dye of laccaic acid C(m/z 538) at 6 min.

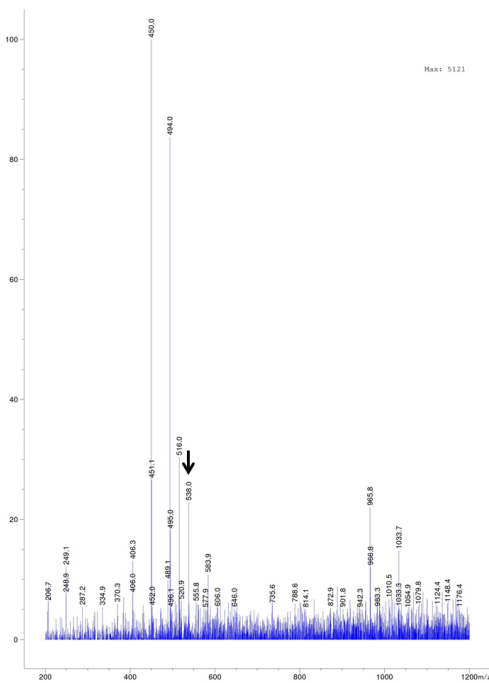


Figure 6. MS spectrum of standard dye of laccaic acid C(m/z 538) at 7 min.

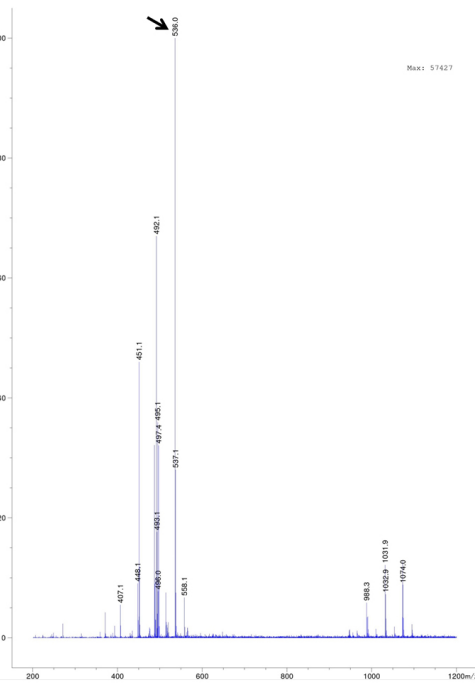


Figure 7. MS spectrum of standard dye of laccaic acid A(m/z 536) at 10 min.

한 결과 T_R 13 min에서 두 가지 물질로 분리되었다. MS 분석 결과 T_R 13 min에서 적색소인 카르타민(m/z 909)과 그 외 물질(m/z 931)등이 검출되었다(Figure 2, 4).

3.1.2. 락 적색소(laccaic acid)

락 적색소 표준물질인 락카인산(laccaic acid)을 LC로 분리하여 UV detector에서 492 nm의 파장으로 조사한 결과 4개로 분리되는 것을 확인할 수 있다(Figure 3). MS분석 결과 T_R 6 min와 T_R 7 min에서 락카인산C(m/z 538)가 검출되었으며, T_R 10 min에서는 락카인산A(m/z 536)가 검출되었다(Figure 3, 5, 6, 7).

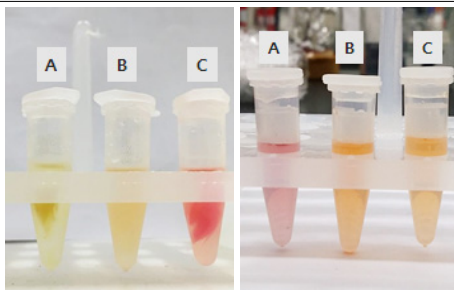
3.2. 염직물 추출 색소의 정성분석

3.2.1. 용매에 따른 추출효율 비교

세 가지 용매를 이용하여 염색견으로부터 색소를 추출하였다. 먼저 홍화 염색견에서 추출된 색소를 육안관찰한 결과 A방법에 의한 추출물은 황색, B방법에 의한 추출물은 옅은 주황색, C방법에 의한 추출물은 분홍색으로 추출되었다(Table 4). UV-Vis spectrometer 분석 결과 A방법에 의한 추출물의 흡수피크는 확인되지 않았다. B방법에 따른 추출물은 399 nm, 519 nm에서 흡수 피크가 확인되었다. C방법 따른 추출물은 399 nm, 520 nm에서 흡수피크가 확인된다. 하지만 육안으로 황색을 나타내는 300 nm 후반대의 파장 범위에서 B방법에 의한 추출물의 흡광도가 높게 나타났다. 또한 적색이 나타나는 500 nm의 파장에서

Table 4. Visual observation of the extracted dyes from the dyed samples by the different extraction solutions.

No.	Visual observations	
	safflower dyed silk	lac dyed silk
A	yellow	purple
B	orange	orange
C	pink	orange



는 C방법에 의한 추출물의 흡광도가 가장 높게 나타났다(Figure 8).

락 염색견에서 추출한 색소를 육안관찰한 결과 A방법에서는 적자색, B방법과 C방법에서는 주황색으로 추출되었다(Table 4). UV-Vis spectrometer 분석 결과 락 염직물의 경우 A방법에 의한 추출물은 530 nm의 파장에서 흡광도 0.34 AU로 가장 높은 피크가 확인되었다. B방법에서는 488 nm에서 흡수 피크를 확인하였다. C방법에 따른 추출물은 491 nm의 파장에서 흡수피크가 확인된다. 적색 및 자색 염료의 흡수 파장 대는 490~580 nm의 범위로 C 방법에 따른 추출물이 이 범위 내에서 가장 높은 흡광도를 나타냈다(Figure 9).

3.2.2. 염색견의 열화 전·후 염료 분석

홍화 염색견

홍화 염색견 중 열화 전·후의 섬유에서 추출한 색소를 LC-MS 분석한 결과 자외-가시선 검출기 520 nm의 파장 범위에서 모두 T_R 13 min에서 피크가 확인되었다. 또한 열화 전보다 후의 피크 면적이 줄어든 것을 보아 색소의 함량도 감소하였다는 것을 확인할 수 있다(Figure 10, 11).

MS 분석 결과 열화 전 섬유로부터 얻은 추출물의 경우 T_R 13 min에 카르타민(m/z 909)이 검출된 것이 스펙트럼에서 확인되었지만 열화 후에는 검출되지 않았다. 한편 열

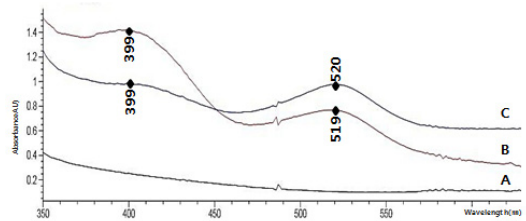


Figure 8. UV-Vis spectra of the extracts of dye from the safflower red dyed textiles by three different solutions.

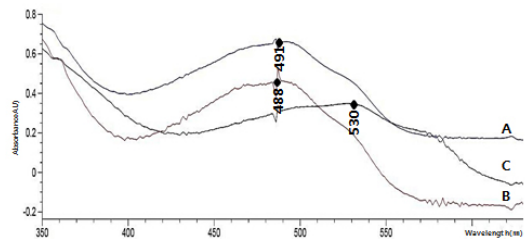


Figure 9. UV-Vis spectra of the extracts of dye from the lac resin red dyed textiles by three different solutions.

화 전·후 모두 카르타민의 분자량(m/z 909) 이외에 또 다른 물질(m/z 931)이 검출되었는데, 이 물질의 피크 역시 열화 후에 피크 면적이 줄어든 것으로 보아 자외선에 의해 분자량이 감소한 것으로 추측된다. MS 스펙트럼에서 m/z 200 ~ m/z 800의 범위는 분석과정에 사용된 용매의 피크이다 (Figure 12, 13).

락 염색견

락 염색견 중 열화 전·후의 섬유에서 추출한 색소를

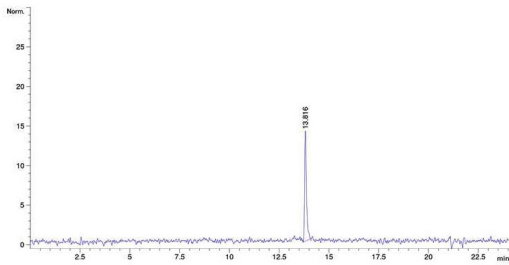


Figure 10. LC chromatogram of safflower red dyed textile before degradation at 520 nm.

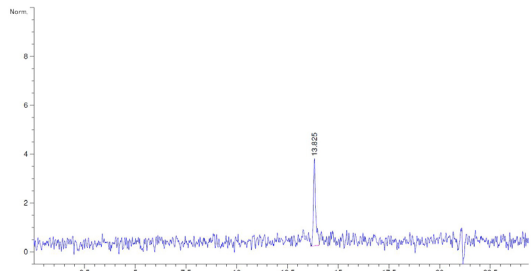


Figure 11. LC chromatogram of safflower red dyed textile after degradation at 520 nm.

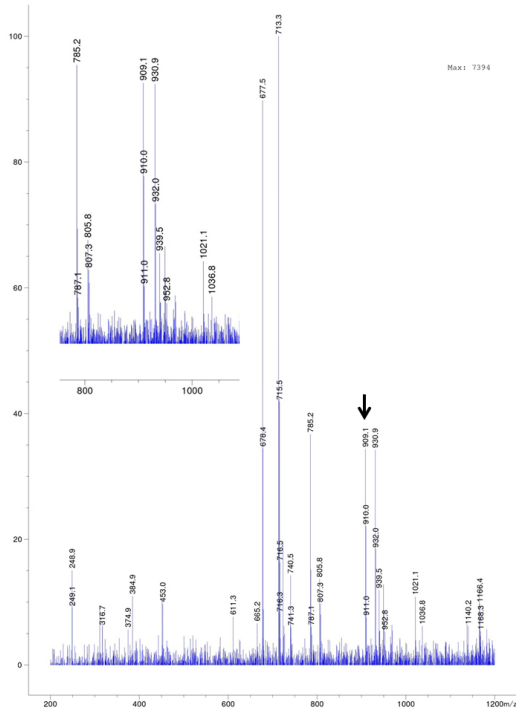


Figure 12. MS spectrum of safflower red dyed textile before degradation.

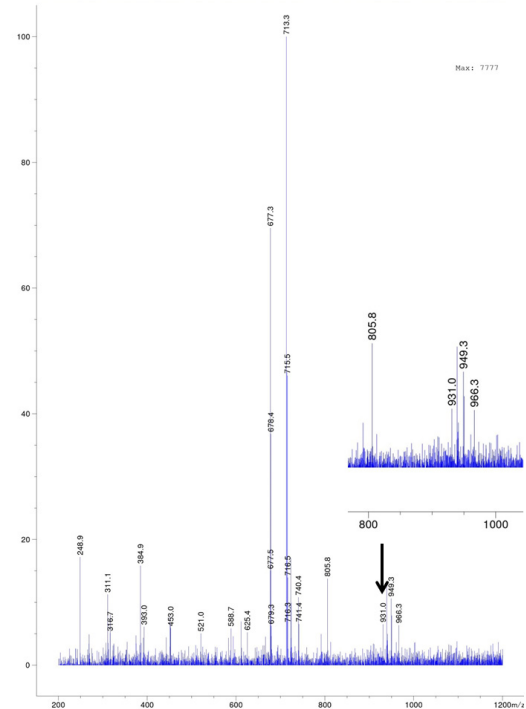


Figure 13. MS spectrum of safflower red dyed textile after degradation.

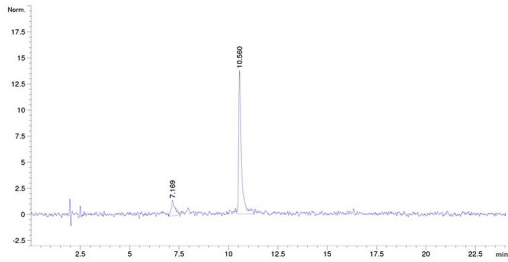


Figure 14. LC chromatogram of lac red dyed textile before degradation at 492 nm.

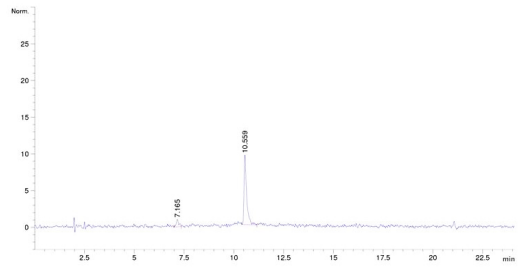


Figure 15. LC chromatogram of lac red dyed textile after degradation at 492 nm.

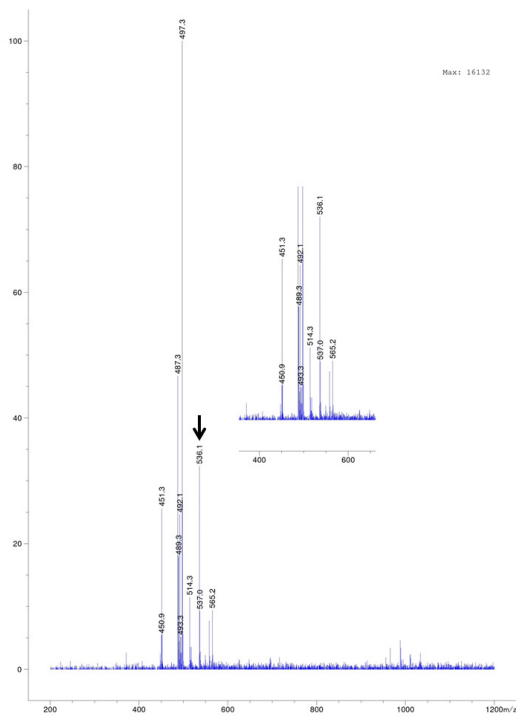


Figure 16. MS spectrum of lac red dyed textile before degradation.

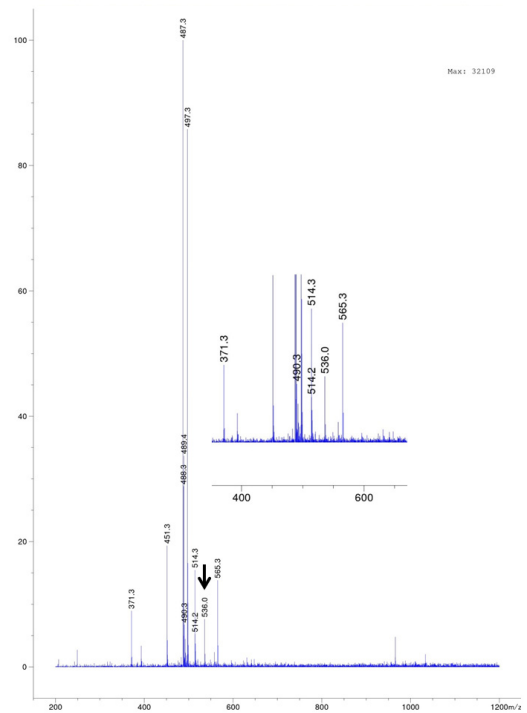


Figure 17. MS spectrum of lac red dyed textile after degradation.

4. 고찰 및 결론

컬럼 크로마토그래피법을 이용하여 정제·추출한 홍화의 표준 적색소를 UV-Vis spectrometer 분석한 결과 적색의 흡수파장대인 518 nm에 피크가 확인되었다. 하지만 황색의 흡수파장대인 380~390 nm 부근에서도 흡수 피크가 확인된 것으로 보아 황색소가 완전히 제거되지 않은 것으로 추측된다. 한편 홍화의 표준 적색소를 LC-MS 분석한 결과 T_R 13 min에서 적색소인 카르타민(m/z 909)과 그 외

물질(m/z 931)이 검출되었으며 흡광도도 매우 높게 나타났다. 락의 표준색소인 락카인산을 LC-MS 분석한 결과 액체 크로마토그램에서는 4개의 물질로 분리되는 것을 확인하였다. 반면 MS 분석결과 T_R 6~7 min에 락카인산C(m/z 538)가 T_R 10 min에서는 락카인산A(m/z 536)가 검출되었다. 또한 T_R 7 min에서 검출된 이온화된 물질들이 락카인산C의 검출량보다 상대적으로 더 높게 검출되었는데, 이는 분석 조건에 따라 함량비가 달라질 수 있는 것으로 판단된다 (Oka *et al.*, 1998).

미량의 염색 직물로부터 색소를 추출하기 위한 최적 용매를 선정하기 위해 각각 염화수소(HCl), 피리딘(pyridine), 옥살산(oxalic acid)을 주 용매로 한 세 가지 용매를 제작하였다. 염화수소는 염료와 매염제인 금속 이온을 분해하는데 용이하며(Valianou *et al.*, 2009), 상대적으로 많은 화합물이 추출되기 때문에 섬유에서 색소를 추출하고자 하는 선행연구에서 많이 이용되었다(Clementia *et al.*, 2007). 하지만 기존 보고와 달리 홍화 염직물의 경우 염화수소를 주 용매로 한 A방법에서 색소가 거의 추출되지 않았다. 홍화의 경우 플라보노이드계로 색소에 포함된 글리코시드 결합(glycoside link)이 염화수소에 의해 분해된 것으로 추측할 수 있다(Valianou *et al.*, 2009). 또한 락 염직물 역시 강산에 의한 색소의 변성 및 고온에서 추출한 과정에서 색소의 변성이 발생했을 것으로 판단된다.

홍화와 락 염직물 모두 옥살산이 포함된 C 방법 따른 추출물에서 적색소의 함량이 가장 많았는데, 이는 주 용매인 옥살산이 약산이기 때문에 플라보노이드계 색소에 포함된 글리코시드 결합이 분해되지 않았을 것으로 판단된다. 또한 A와 B방법의 추출조건은 고온인 100°C에서 약 10~15분 정도 가열하였지만, C방법에서는 상대적으로 낮은 60°C에서 색소를 추출하였기 때문에 색소의 파괴가 적었던 것으로 추측된다. 따라서 색소의 정성분석을 위한 LC-MS 분석 방법에서는 홍화와 락 염직물 모두 C용매를 이용하여 추출한 색소를 분석대상으로 하였다.

열화에 따른 색소의 화학적 특성 분석을 위해 홍화와 락으로 각각 염색한 시편을 자외선A로 168시간 열화 시킨 후 LC-MS로 분석하였다. 그 결과 흡수 피크 및 MS 스펙트럼의 흡수도가 낮아지는 것을 통하여 자외선에 의해 염료가 파괴되어 손실되었음을 확인할 수 있었다.

홍화 적색소의 LC-MS 분석 결과 표준 색소와 열화 전 염직물에서 추출한 색소의 경우 T_R 13 min에서 카르타민(m/z 909)이 분리·검출되었지만, 열화 후 직물에서 추출한 색소를 분석한 결과 해당 물질을 확인할 수 없었다. 이는 자외선 열화 과정에서 색소의 양이 감소하거나 분해되어 MS 분석에서 검출되지 않았을 것으로 추정된다.

한편 MS 스펙트럼에서는 카르타민 외 물질(m/z 931)이 표준색소 및 열화 전·후 섬유 추출 색소에서 검출되었는데, 이 물질의 피크 역시 열화 후에는 감소한 것으로 보아 카르타민과 같이 자외선에 의해 손상되어 검출량이 줄어든 것으로 추측된다(Sato *et al.*, 2003). 또한 홍화 염직물이 열화 되어 카르타민이 검출되지 않았을 때 이를 trace marker로써 인식할 수 있을 것으로 사료된다. 하지만 이 물

질(m/z 931)이 카르타민과 같이 적색을 나타내는 물질인지에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

락 염직물의 열화 전·후에서 추출한 색소를 LC-MS 분석한 결과 LC 크로마토그램에서는 T_R 7 min 와 T_R 10 min 에 두 가지 물질로 분리되었지만 MS 분석 결과 T_R 7 min 에서는 락카인산에 해당되는 물질을 확인할 수 없었으며, T_R 10 min에 주색소인 락카인산A를 확인할 수 있었다. T_R 7 min에 검출된 물질이 락카인산이 이온화된 물질인지는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다. 또한 락카인산 B, C, D가 검출되지 않은 것은 락카인산A에 비교하여 상대적으로 함유량이 낮다는 기존의 연구결과에 따라서 검출되지 않은 것으로 추측된다.

본 연구에서는 열화 된 미량의 섬유에서 적색 색소를 추출하고 LC-MS를 이용한 정성분석 방법을 제시하였다. 이러한 결과는 향후 적색 염료판별의 기초자료로 활용될 것으로 사료된다. 또한 염료 변·퇴색에 대한 원인을 더 구체적으로 규명하기 위해서는 표준 색소의 열화에 따른 분해 과정 및 다양한 환경에서의 열화 실험 등 종합적인 연구가 요구되어진다.

REFERENCES

- Ahn, C.S. and Obendorf, A.K., 2004, Dyes on archaeological textiles: Analyzing alizarin and its degradation products. *Textiles Research Journal*, 74(11), 949-954.
- Ahn, C.S., Zeng, X., Li, L. and Obendorf, S.K., 2014, Thermal degradation of natural dyes and their analysis using HPLC-DAD-MS. *Fashion and Textiles*, 1, 1-13.
- Clementia, C., Nowikb, W., Romania, A., Cibinc, F. and Favaro, G., 2007, A spectrometric and chromatographic approach to the study of ageing of madder(*Rubia tinctorum* L.) dyestuff on wool. *Analytica Chimica Acta*, 596, 46-54.
- Cardon, D., 2007, *Natural dyes: Sources, traditional, technology and Science*. Archetype, London.
- Imn, S.Y., 2016, A study on extraction and analysis of traditional red dye 'Yeonji'. Master's thesis, Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo. (in Korean with English abstract)
- Jo, K.R., 2010, A study of natural dyeing. Hyungseul Publishing, Seoul. (in Korean)
- Laursen, R. and Mouri, C., 2013, Decomposition and analysis of carthamin in safflower-dyed textiles. e-preservation

- Science, 10, 35-37.
- Mouri, C. and Laursen, R., 2012, Identification of anthraquinone markers for distinguishing *Rubia* species in madder-dyed textiles by HPLC. *Microchimica Acta*, 179, 105-113.
- Oka, H., Ito, Y., Yamada, S., Kagami, T., Hayakawa, J., Harada, K., Atsumi, E., Suzuki, M., Suzuki, M., Odani, H., Akahori, S., Maeda, K., Tanaka, T. and Mizuno, M., 1998, Identification of lac dye components by electrospray high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry Society of Japan*, 46(1), 63-68.
- Sato, K., Sugimoto, N., Ohtaa, M., Yamazakia, T., Maitania T. and Tanamotoa, K., 2003, Structure determination of minor red pigment in *carthamus* red colorant isolated by preparative LC/MS. *Food Additives and Contaminants*, 20(11), 1015-1022.
- Surowieca, I., Quayeb, A. and Trojanowicz, M., 2006, Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical Scottish textiles excavated from peat bogs. *Journal of Chromatography A*, 1112, 209-217.
- Valianou, L., Karapanagiotis, I. and Chryssoulakis, Y., 2009, Comparison of extraction methods for the analysis of natural dyes in historical textiles by high-performance liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2175-2189.
- Wouters, J., Grzywacz, M. and Claro, A., 2010, Markers for identification of faded safflower(*Carthamus tinctorius* L.) colorants by HPLC-PDA-MS. *Studies in Conservation*, 55, 186-203.
- Zhang, X. and Laursen, R.A., 2005, Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector-MS. *Journal of Analytical Chemistry*, 77, 2022-2025.
-