

녹차 염색 견포의 카테킨 함량 및 색상변화

손지현 · 이명선 · 천태일¹

동의대학교 생활과학대학 패션디자인학과

Catechins Content and Color Values of Silk Fabrics Dyed with Korean Green Tea Extracts

Ji Hyon Son, Myung Sun Lee and Tae Il Chun¹

Department of clothing and Textiles, Dong-Eui Univ., Busan 614-714, Korea

(Received August 30, 2005/Accepted February 13, 2006)

Abstract—Despite several recent attempts to measure the concentration of individual catechins by HPLC, it has not been so easy to separate catechins accurately. The aim of the present work is to provide a proper condition for separating each component of catechins by HPLC analysis, and also to evaluate the experimental variables including color differences, and metal ion contents after dyeing and mordanting. Four kinds of Catechins, (-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechin gallate(ECG), (-)-epigallocatechin(EgC), (-)-epigallocatechin gallate(EgCG) were isolated from the residues after dyeing. Catechins in Korean green tea leaves are richer when the tea leaves are younger. Higher concentration of catechins owes it to the way it is processed. The contents of catechins adsorbed in silk fabrics after dyeing were in order of EGCG>ECG>EGC>EC. We have found 68% uptake of EGCG, and 116.8mg of EGCG in the silk fabrics after it was dyed with 1% Korean green tea extracts. The absorbance intensity and K/S values of dyed silk fabrics were increased with dyeing temperature and time. Only the surface color of the silk fabric dyed with green tea extracts was yellowish red, but it changed from yellowish red to red with an increase in the mordant concentration. Post-mordanted silk fabrics with ferrous sulfate changed from yellowish red to red and purple color shade. In a practical evaluation, there is no significant change in color after twenty times of the continuous dry cleaning process. However, post-mordanted fabrics with ferrous sulfate faded the brightness of color after dry cleaning. Dyeing silk fabrics with a Korean tea extract reduced the metal ion contents in the silk fabrics when compared to the untreated silk fabrics. Metal contents in silk fabrics dyed and post-mordanted with 1 % each metal solution were 0.194 ppm for Aluminum, 1.601ppm for Copper, and 0.334 ppm for Iron. After the post-mordanting process, the heavy metal ion absorption increased, which was mainly attributed to the catechins and polyphenols in dyed silk fabrics.

Keywords : Korean Green Tea Extracts, dyeing and mordanting, metal ion contents

1. 서 론

녹차의 polyphenol 성분 중 catechin은 항산화, 항암효과가 있는 주요 성분으로 밝혀졌으며, (-)-epicatechin(EC), (+)-epigallocatechin(EgC),

(-)-epicatechin gallate(ECG), (-)-epigallocatechin gallate(EgCG) 등으로 구성되어 있다¹⁻⁴⁾. 녹차의 이러한 유효 성분들은 혈압저하 및 혈소판 응집을 감소시키고, 항혈전 효과가 있어 콜레스테롤을 저하시키고, 고혈압이나 동맥경화를 억제하며, 과산화지질이 생성을 억제하여 노화를 예방한다. 또한 항박테리아, 항바이러스, 항암 작용

¹Corresponding author. Tel.: +82-51-890-1600; Fax: +82-51-890-1579; e-mail: tichun@deu.ac.kr

위액분비 촉진, 이뇨작용, 항염증 효과 등 다양한 생물학적 활성과 약리적 효과를 가진 것으로 보고되면서 녹차에 대한 인식이 새로워졌다⁵⁻¹².

녹차 함량 분석 연구는 주석산철을 이용하여 탄닌을 간이 비색 정량하는 방법이 알려져 있으며¹³, 최근에 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 법에 의한 catechin 류의 함량 분석에 관한 연구^{11, 14}가 진행되었다. 염색학적 측면에서의 연구로는 녹차색소의 특성과 염색성¹⁵⁻¹⁷, 녹차 추출액의 천연 매염제처리 효과¹⁸⁻¹⁹와 녹차색소의 견직물에 대한 발색효과, 염색된 직물의 기능성 등에 관하여 보고되었다^{2, 20-21}. 그러나 염색 후 염색물에 잔존하는 녹차 catechin의 함량에 관한 연구는 현재까지 진행된 바 없다.

본 연구에서는 녹차 추출액으로 견직물을 염색한 후 유효성분인 catechin 이 견직물에 잔존하는 양을 측정하였다. 채엽 시기가 다른 녹차를 추출온도와 추출시간을 각각 달리한 조건에서 얻어진 녹차 추출액의 catechin 함량을 HPLC로 분석하였으며, 염색 후 잔욕을 채취하여 염색 후 염욕에 남아있는 catechin 함량을 분석하여 견직물에 잔존하는 catechin 함량을 추정하였다. 또한 명반, 황산구리, 황산 제 철 용액으로 후매염하여 다양한 발색을 시도하였으며, 매염 전후 견직물에 잔류하는 중금속을 조사하기 위해 유도 결합 플라즈마 질량분석기를 이용하여 알루미늄, 구리, 철 함량을 정량 분석하였다.

2. 실험

2.1 시 료

실험에 사용한 녹차는 2003년도에 채취 제조된 전남 보성의 녹차 세작, 중작, 대작을 사용하였으며, 실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 염색 견뢰도 시험용 표준 견 백포를 사용하였다. 시료의 특징은 Table 1 과 같다

Table 1. Characteristics of silk fabric

Weave	Yarn counts		Density(per cm)		Weight(g/m ²)
	Ends	Picks	Ends	Picks	
Plain	21D	21D	56.3	39.8	26

2.2 표준품 및 시약

(-)-epicatechin(EC), (-)-epicatechingallate(ECG), (+)-epigallocatechin(EgC), (-)-epigallocatechin-3-

-gallate(EgCG) 표준품은 Sigma사의 특급시약을 사용하였다. 추출용 시약으로는 chloroform, ethylacetate, formic acid, sodium acetate는 시판 특급, 1급 시약 및 HPLC용 formic acid와 acetonitrile를 사용하였다.

2.3 매염제

명반 (Aluminium potassium sulfate, AlP(SO₄)₂ · 5H₂O), 황산구리 (Copper(II) sulfate · pentahydrate, CuSO₄ · 5H₂O), 황산 제1철(Ferric sulfate · heptahydrate, FeSO₄ · 7H₂O) 등의 매염제는 시판 1급 시약을 사용하였다.

2.4 녹차 추출액 및 염색

분쇄한 녹차 100mg, 1000mg을 각각 증류수 100 ml에 넣고 80℃ 및 100℃에서 각각 60분, 120분간 추출하여 감압 여과법으로 2회 여과한 후 얻어진 추출액을 피염물의 염액으로 사용하였다.

추출한 염액을 formic acid와 sodium acetate로 pH 5로 맞춘 다음 80℃ 온도에서 60분 및 80분간 옥비 1 : 100으로 염색한 후 시료를 증류수에서 2회 수세 후 자연 건조하였다

2.5 HPLC 측정용 용액 및 표준용액 조제

녹차 추출액 50ml를 분액 깔대기에 넣고 caffeine을 제거하기 위해 50ml의 chloroform을 가하여 추출한 후 3회 반복하여 chloroform을 제거하였다. caffeine을 제거한 용액에 ethylacetate 50 ml를 넣어 2회 반복하여 catechin류를 추출한 후 감압 농축한 후 HPLC용 ethylacetate 2ml를 정용하고 0.2µm millipore로 여과하여 분석 용액으로 사용하였다.

표준용액 조제는 EC, ECG, EgC, EgCG를 각각 1mg, 2mg, 3mg 및 4mg씩 측정하고 ethylacetate 10ml에 용해시켜 4종류의 표준용액을 조제하여, 10ml을 채취하여 측정용 표준용액으로 사용하였다.

Table 2은 catechin 분석을 위한 HPLC 측정조건이다.

Table 2. HPLC conditions for catechin analysis

Item	Improved method
Column	X Terra™ RP ₁₈ 5µm 4.6 x 150 mm
Mobile phase (v/v)	10% formic acid in H ₂ O : 20 acetonitrile : 80
Detector	UV 280 nm
Chart speed	0.8mm/min
Analytical time	20min

2.6 매염처리 및 매염제분석

각 매염제 용액은 추출 원액의 1%를 준비하여 옥비 1:50으로 처리하였다. 명반 및 황산구리는 60℃에서 20분간, 황산 제 1 철은 30℃에서 20분간 후매염 처리한 후 증류수에 3회 수세하여 자연 건조하였다. 매염제 무기이온 함량 분석은 녹차 농도 1%로 80℃에서 60분간 추출한 용액으로 80℃에서 60~120분간 염색한 다음 유해 중금속 분석용 질산 용액 10ml에 녹여 증류수 넣고 200ml로 정용한 후 Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (Model ICP-IRIS, Thermo Jarrell Ash, USA)를 이용하여 무기 이온의 성분 및 함량을 측정하였다²²⁾.

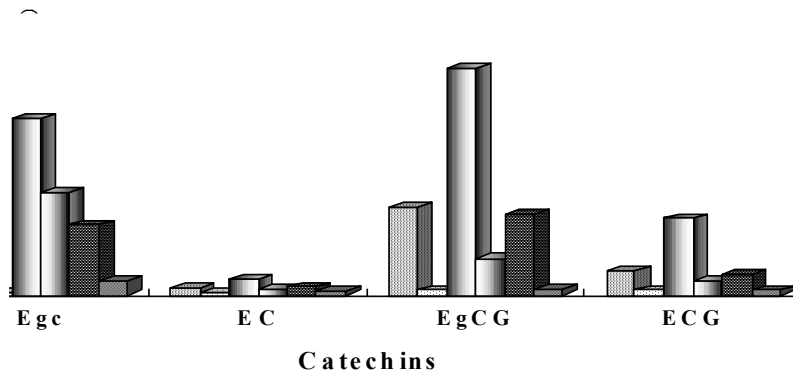
2.7 측색

염색된 견직물을 분광측색계(Macbeth Color Eye 3100, USA)를 사용하여 D₆₅ 광원, 10° 시야에서 측색하여 미처리, 녹차 추출액 염색 및 매염제 처리한 견직물의 색상변화를 Munsell 표색계 H, V/C, Hunter의 L, a, b 및 ΔE_{ab}로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

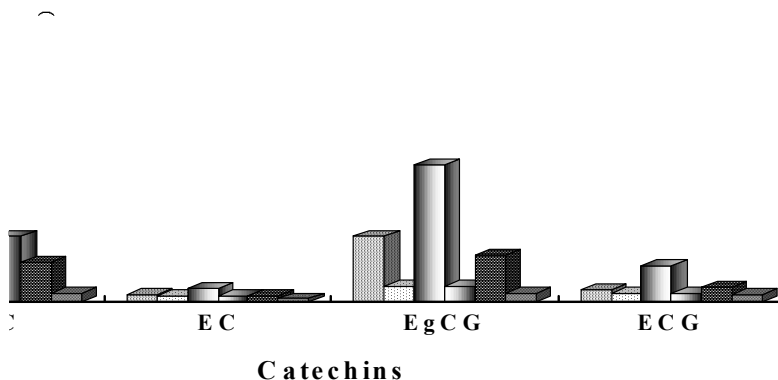
3.1 HPLC 분석

Fig. 1~3은 채엽시기가 다른 녹차를 80℃에서 30분, 60분 및 90분간 추출한 액을 염액으로 사용하여 염색 전후 catechin 함량을 HPLC 분석한



:t for 30min before dyeing The Residue after dyeing
 :t for 60min before dyeing The Residue after dyeing
 :t for 90min before dyeing The Residue after dyeing

Fig. 1. Catechins in the residue before and after dyeing silk fabrics with extracts of the first corp of Korean Green tea leaves.



30min before dyeing The Residue after dyeing for 30min
 60min before dyeing The Residue after dyeing for 60min
 90min before dyeing The Residue after dyeing for 90min

Fig. 2. Catechins in the residue before and after dyeing silk fabrics with xtracts of the second corp of Korean Green tea leaves.

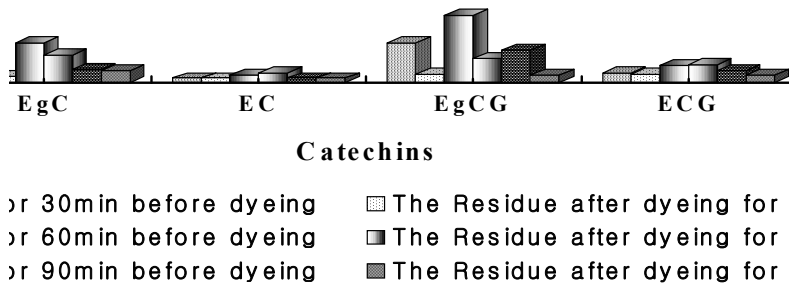


Fig. 3. Catechins in the residue before and after dyeing silk fabrics with extracts of the third corp of Korean Green tea leaves.

결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 채엽 시기가 늦으면 늦을수록 catechin 함량이 많은 것으로 알려져 있으나, 세작의 catechin 함량이 높은 것으로 나타났다. 이는 녹차 제조시 일반적으로 녹차 채엽 시기가 늦을수록 증열 및 열처리를 조절함으로서 차의 맛과 향을 조절하는 제조공정 때문인 것으로 생각된다. 또한 80℃에서 60분간 이상 추출하면 더 이상 catechin 함량이 증가하지 않으며, 90분 이상 추출을 하면 catechin 함량이 오히려 감소한다. 이는 추출 및 정제 공정 동안 산화 및 epimerisation 등과 같은 화학적 변화가 수반되어 추출 온도와 시간에 따라 각기 다른 변화율을 보이는 것으로 생각된다¹¹⁾.

세작, 중작 및 대작의 경우 모두 (-)-EgCG가 녹차 내에 가장 많고, (-)-EgC, (-)-ECG, (-)-EC 순으로 함유되어 있으며, 염색 후 잔류의 catechin 함량측정에서는 (-)-EgCG가 현저히 감소한 것으로 나타났다. 녹차를 80℃에서 60분간 추출한 것이 catechin 함량이 가장 많은 것으로 나타났으며, 채엽 시기가 빠를수록 catechin 함량이 많은 것으로 나타났다. 또한 최적 염색 조건인 80℃에서 60분간 염색한 견직물에 흡착된 catechin은 최초 함량의 68% 정도(116.8mg/g)가 흡착된 것으로 나타났다. 염색 후 잔류에 존재하는 catechin 함량을 측정한 결과치로 보면, 염색 후 견포에 흡착된 catechin 종류별 흡착량은 EgCG>EgC>ECG>EC 순인 것으로 나타났다. 자외선 차단성을 가지는 것으로 알려진 (-)-EgCG가 녹차에 가장 많이 함유되어 있으며, 염색 후 견직물에도 가장 많은 양이 흡착된 것으로 측정되었다.

3.2 표면색

염료의 흡착은 결합력, 염료농도, 염색 온도 및 시간 등의 영향을 받게 되며, 염액에 투입되는 염색 조제가 염착성에 미치는 영향도 매우 크다. 따라서 염료의 농도, 염색 온도, 염색시간, 욕비, 염색조제, pH 등 타 조건의 변화에 따라 염착성이 변화하므로, 녹차 염색 시 염색성에 영향을 미치는 조건의 변화에 따른 최적조건을 설정하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 녹차 추출액 염색 전후의 견직물을 각종 매염제로 매염한 후 색상변화를 분광측색계를 이용하여 정량적으로 측정하였다.

Table 3~5는 채엽 시기가 다른 각각의 녹차 0.1%와 1%를 80℃와 100℃에서 추출하여 그 염액을 pH 5로 맞춘 후 80℃에서 60분 및 120분간 염색한 견직물의 색상 변화를 나타낸 것이다. 녹차 색소는 산성 하에서 염착이 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내며, 폴리아미드계 섬유는 섬유 내에 양이온인 아민기를 갖고 있기 때문에 염액의 산도가 너무 높을 경우에는 용해성이 낮아져 균염성이 떨어지고 섬유들의 축감이나 물성의 변화가 일어나는 것으로 알려져 있어²⁾ 본 실험에서는 pH 5로 조절한 약산성욕에서 염색을 실시하였다. Table 3~5에 나타난 것처럼 녹차 0.1% 추출액으로 염색한 것보다 1%로 염색한 견직물이 적색 계열로 나타나 농도가 증가할수록 색이 짙어지는 것을 알 수 있다. 대부분의 천연염료는 염액 추출 온도가 높고, 염색온도, 염색시간이 길어질수록 염착성이 좋은 것이 일반적이거나 녹차의 경우 온도를 급상승시켜 염액을 끓이는 경우,

Table 3. Color values of silk fabrics dyed with the first crop extracts of Korean green tea

Extracts Treatment			Color Values of Samples(I)*						Color Values of Samples(II)**					
Conc.	Temp.	Time	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C
0.1%	80 ℃	60min	82.41	0.40	7.68	19.02	1.24Y	8.12/1.10	80.52	1.12	8.55	20.87	0.15Y	7.02/1.30
		120min	82.93	0.73	9.69	18.38	0.87Y	8.18/1.40	80.78	2.36	10.26	20.73	8.66YR	7.95/1.70
	100 ℃	60min	79.74	1.51	9.21	21.61	9.69YR	7.84/1.44	78.16	1.95	10.03	23.17	9.33YR	7.68/1.61
		120min	83.63	0.23	8.84	17.75	1.60Y	8.25/1.23	81.62	1.75	8.88	19.70	9.09YR	8.04/1.43
1.0%	80 ℃	60min	77.86	1.32	12.58	23.39	0.70Y	7.64/1.88	75.96	3.02	16.45	25.11	9.86YR	7.45/2.61
		120min	78.84	2.95	18.49	22.05	0.17Y	7.75/2.90	80.88	2.69	10.40	20.34	8.31YR	7.96/0.96
	100 ℃	60min	77.72	1.78	15.36	19.56	0.70Y	7.63/2.32	74.70	3.31	17.86	24.97	9.97YR	7.32/2.84
		120min	80.94	1.55	14.93	20.11	0.69Y	7.97/2.24	75.12	5.00	17.71	25.85	8.57YR	7.36/3.02

*; dyeing for 60min at 80 ℃, **; dyeing for 120min at 80 ℃.

Table 4. Color values of silk fabrics dyed with the second crop extracts of Korean green tea

Extracts Treatment			Color Values of Samples(I)*						Color Values of Samples(II)**					
Conc.	Temp.	Time	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C
0.1%	80 ℃	60min	83.58	-0.29	6.58	17.90	2.87Y	8.24/0.88	82.21	0.54	8.57	19.17	1.09Y	8.10/1.24
		120min	82.90	1.18	9.45	18.37	0.12Y	8.17/1.42	81.16	1.29	14.14	29.93	0.80Y	7.99/2.09
	100 ℃	60min	83.10	0.58	8.97	18.23	1.03Y	8.19/1.29	81.51	2.1	9.46	19.76	8.73YR	8.02/1.56
		120min	81.47	1.53	10.52	19.82	9.88YR	8.02/1.62	79.80	2.51	10.38	21.33	8.56YR	7.85/1.74
1.0%	80 ℃	60min	76.62	1.74	13.57	24.60	0.47Y	7.52/2.06	75.18	3.80	17.00	25.98	9.78YR	7.37/2.38
		120min	77.90	3.58	15.48	19.16	9.01YR	7.65/2.55	76.69	4.62	16.71	24.28	8.53YR	7.52/2.85
	100 ℃	60min	80.30	1.68	15.51	20.73	0.70Y	7.90/2.33	76.33	4.18	17.09	24.65	8.98YR	7.49/2.84
		120min	79.38	2.71	17.75	21.53	0.22Y	7.80/2.77	75.03	5.51	18.57	25.88	8.41YR	7.35/3.20

*; dyeing for 60min at 80 ℃, **; dyeing for 120min at 80 ℃.

Table 5. Color values of silk fabrics dyed with the third crop extracts of Korean green tea

Extracts Treatment			Color Value of Samples(I)*						Color Values of Samples(II)**					
Conc.	Temp.	Time	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C	L*	a*	b*	ΔE _{ab}	H	V/C
0.1%	80 ℃	60min	82.66	1.16	8.39	18.69	9.92YR	8.15/1.28	80.66	1.80	9.23	20.65	9.17YR	7.94/1.49
		120min	84.36	0.32	6.55	17.10	1.19Y	8.32/0.92	83.51	0.99	7.08	17.90	9.83YR	8.23/1.07
	100 ℃	60min	81.27	1.67	9.88	20.01	9.52YR	8.00/1.56	80.13	2.22	10.52	21.12	8.98YR	7.88/1.72
		120min	80.13	2.03	9.97	21.16	9.08YR	7.88/1.12	79.80	2.51	10.38	21.45	8.56YR	7.85/1.74
1%	80 ℃	60min	76.94	3.12	14.45	24.18	9.26YR	7.55/2.35	75.07	4.21	15.77	26.01	8.70YR	7.35/2.66
		120min	77.97	2.78	14.15	23.15	9.43YR	7.66/2.27	74.61	4.23	16.37	22.54	8.86YR	7.31/2.74
	100 ℃	60min	77.41	3.56	16.37	23.59	9.30YR	7.60/2.67	74.35	4.95	17.61	26.64	8.62YR	7.28/3.00
		120min	74.29	4.91	18.51	26.67	8.86YR	7.27/3.12	73.45	5.86	19.34	27.48	8.43YR	7.19/3.34

*; dyeing for 60min at 80 ℃, **; dyeing for 120min at 80 ℃.

녹차 중의 단백질 기타 성분의 응고, 변성과 더불어 탄닌의 일부도 불용화되어 추출량이 감소하게 되며 염색의 산화를 촉진시켜 발색을 나쁘게 하기 때문에 단백질이 응고하기 시작하는 온도인 80 ℃에서 60분간 염색 추출하는 것이 가장 유효한 것으로 생각되어진다. 또한 비등 염색 시 온도가 상승할 경우 섬유에 함유된 색소가 빠져나가기 때문에 분자운동이 활발해져 처리액 분자의 섬유 내

확산이 용이해지는 효과는 있으나, 위와 같은 이유로 추출액의 염색을 위한 염색온도를 80 ℃로 설정하였다.

Table 3은 세작 추출액으로 염색한 견직물의 표면색을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 세작 농도 0.1%로 추출하여 염색한 견직물은 대부분 명도가 높은 황색 계열로 나타났다. 그리고 녹차 1%를 염색 추출하여 염색한 견직물의 명도는 낮아지고 색상은 짙어

져 적색계열로 이동하였다.

Table 4와 Table 5는 중작과 대작 추출액으로 염색한 견직물의 표면색을 측정된 결과를 각각 나타낸 것이다. 염색시간이 길수록 L^* 가 감소하고, a^* 와 b^* 가 증가하여 적색계열로 이동하며, 세작, 중작, 대작 1.0%를 80℃에서 60분간 추출하여 80℃에서 60분간 염색한 경우, 세작은 9.86YR, 중작은 9.78YR, 대작은 8.70YR이며, 이 경우의 대작의 L^* 는 세작과 중작의 그것보다 낮아 어두워지고, a^* 와 b^* 은 증가하여 적색 기미와 황색 기미가 증가 한 것을 알 수 있다. 이것은 색소가 동일 식물일지라도 그 식물의 성숙도, 채취시기, 건조 보존 기간 등에 따라 함유되어 있는 색소가 다르며 더욱이 용해성, 발색성, 염색성이 다른 다종의 색소와 각종 분해 생성물, 산화물들이 식물에서 추출한 탄닌 용액에 함께 포함되므로 추출 조건에 따른 여러 가지 변화 요인들이 내재되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 녹차의 경우 채염 시기에 따른 색상의 변화를 나타내었는데 Table 5에서 보는 바와 같이 채염 시기가 가장 늦은 대작의 대부분 황적색(YR) 계열로 짙은 색을 나타내었다. 이것은 녹차 잎의 색깔을 결정하는 성분인 엽록소와

카로티노이드가 차가 성숙할수록 함량이 점차 증가하여 색을 짙게 하는 것으로 알려져 있어 채염 시기가 빠른 녹차 추출 염색포 보다 채염 시기가 늦은 녹차 종인 대작 추출 염색포가 적색 계열 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다.

3.3 매염제 처리에 의한 표면색의 변화

다색성 염료는 염색시 발색, 염착, 염색 견뢰도 증진을 위하여 매염제를 사용하며 매염제의 종류, 농도, 온도, 시간에 따라 색채가 미묘하게 변화한다²⁰⁾. 일반적으로 천연염색에서 매염처리는 견뢰도 증진과 색상의 다양화를 위해 처리되며, 견섬유의 경우에는 견 피브로인이 분자 중에 유리 카르복실기를 가지고 있으므로 금속이온을 함유한 용액으로 처리하면 금속과 조염결합을 형성하여 금속을 흡착하는데 염색 후 매염처리를 하면 매염제는 견-염료의 양쪽에 결합하여 많은 양이 견에 흡수되는 것으로 알려져 있다.

Table 6~8은 미처리 견직물 및 염색한 견직물을 명반, 황산구리, 황산 제1철 등의 매염제로 처리한

Table 6. Color values of silk fabrics dyed with Korea tea leaves extracts and post-mordanted with Alum

Spec.	Extracts			Surface color values of silk fabrics [*]						Surface color values of silk fabrics ^{**}						
	Conc.	Temp.	Time	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}	H	V/C	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}	H	V/C	
The First Corp	0.1%	80℃	60min	79.06	0.001	7.91	3.30	2.20Y	7.77/1.10	78.23	0.84	9.42	1.89	0.88Y	7.68/1.39	
			120min	80.42	-0.69	7.47	2.62	3.89Y	7.91/0.98	78.04	0.17	8.56	3.89	1.93Y	7.66/1.21	
		100℃	60min	76.99	0.28	7.56	3.43	1.69Y	7.55/1.08	74.37	1.17	9.42	3.91	0.57Y	7.28/1.42	
			120min	78.03	1.10	8.02	5.66	2.04Y	7.66/1.12	88.23	1.03	9.30	4.35	0.62Y	7.58/1.39	
		1%	80℃	60min	78.24	0.65	11.3	1.15	1.39Y	7.68/1.63	72.21	1.88	11.72	4.52	0.19Y	7.06/1.81
				120min	77.02	0.96	13.19	3.51	1.23Y	7.56/1.93	74.18	2.51	13.72	6.68	9.81YR	7.26/2.16
	100℃	60min	76.51	0.93	13.37	2.48	1.32Y	7.50/1.95	71.15	1.60	13.39	5.96	0.82Y	6.95/2.02		
		120min	76.06	1.60	9.64	7.18	9.88YR	7.46/1.50	74.92	2.97	10.25	7.73	8.24YR	7.34/1.76		
	The Second Corp	0.1%	80℃	60min	77.60	0.28	8.53	5.54	1.74Y	7.62/1.21	72.47	1.14	8.89	9.64	0.60Y	7.09/1.34
				120min	73.54	3.11	16.33	8.37	4.89YR	7.20/2.51	78.47	0.62	9.34	5.54	1.22Y	7.71/1.36
			100℃	60min	74.34	2.68	13.87	7.92	9.66YR	7.28/2.21	73.80	-0.34	5.01	9.04	3.64Y	7.22/0.68
				120min	77.47	0.59	9.49	4.24Y	1.33Y	7.60/1.38	75.44	1.15	9.51	4.82	0.56Y	7.39/1.43
1%			80℃	60min	75.89	1.64	10.24	3.41	9.99YR	7.44/1.59	76.65	1.60	14.65	2.02	0.80Y	7.52/2.20
				120min	78.12	0.007	10.99	5.70	2.28Y	7.67/1.43	73.01	1.02	11.06	6.82	1.11Y	7.14/1.64
100℃		60min	75.93	0.76	9.02	7.88	1.06Y	7.44/1.33	71.79	0.13	8.07	10.87	2.79Y	7.01/1.12		
		120min	77.52	1.37	14.51	3.92	0.96Y	7.61/2.16	73.58	3.95	16.79	2.71	9.28YR	7.20/2.76		
The Third Corp		0.1%	80℃	60min	76.52	0.086	7.42	6.31	2.11Y	7.50/1.04	76.76	0.69	8.18	3.81	1.01Y	7.53/1.20
				120min	77.48	0.79	9.62	6.34	1.03Y	7.60/1.41	76.31	1.30	10.14	6.72	0.42Y	7.48/1.54
			100℃	60min	77.89	-0.26	6.93	4.89	2.91Y	7.65/0.94	78.14	0.16	7.30	4.31	1.87Y	7.67/1.03
				120min	77.32	1.24	10.26	2.82	0.48Y	7.59/1.55	76.46	1.23	10.05	1.71	0.50Y	7.50/1.52
	1%		80℃	60min	75.62	1.95	12.45	2.67	0.06Y	7.41/1.93	73.40	2.60	12.78	3.78	9.51YR	7.18/2.05
				120min	75.80	2.12	13.44	2.38	0.07Y	7.43/2.08	74.25	3.61	15.4	1.16	9.19YR	7.27/2.53
	100℃	60min	76.68	1.73	12.37	4.46	0.24Y	7.52/1.89	74.18	3.25	14.42	3.62	9.27YR	7.26/2.35		
		120min	70.19	2.78	13.51	6.81	9.65YR	6.92/2.16	72.79	4.41	16.60	3.17	8.88YR	7.12/2.79		

*; dyeing for 60min at 80℃ and post-mordanting, **; dyeing for 120min at 80℃ and post-mordanting.

Table 7. Color values of silk fabrics dyed with Korea tea leaves extracts and post-mordanted with Copper Sulfate

Extracts				Surface color values of silk fabrics [*]						Surface color values of silk fabrics ^{**}						
Spec.	Conc.	Temp.	Time	L [*]	a [*]	b [*]	ΔEab	H	V/C	L [*]	a [*]	b [*]	ΔEab	H	V/C	
The First Corp	0.1%	80 ℃	60min	66.74	2.34	12.88	14.65	0.17Y	6.50/2.01	66.12	2.33	13.14	13.99	0.26Y	6.43/2.04	
			120min	66.74	2.40	13.60	15.62	0.26Y	6.50/2.11	63.15	2.65	13.05	17.46	10.00YR	6.13/2.05	
		100 ℃	60min	66.85	2.24	12.98	12.30	0.29Y	6.51/2.01	66.25	2.45	13.32	11.63	0.16Y	6.45/2.08	
			120min	67.89	1.88	12.99	15.07	0.62Y	6.61/1.98	64.33	3.07	13.88	17.92	9.75YR	6.25/2.22	
		1%	80 ℃	60min	60.11	5.87	15.95	16.82	8.10YR	5.83/2.84	59.62	5.60	16.38	15.29	8.45YR	5.78/2.86
				120min	58.78	6.56	16.99	22.89	7.95YR	5.69/3.06	56.90	6.69	17.54	21.78	8.08YR	5.51/3.14
	100 ℃	60min	58.64	5.54	15.46	18.68	8.26YR	5.68/2.73	57.84	5.78	15.78	16.84	8.20YR	5.60/2.80		
		120min	59.14	5.35	15.73	21.43	8.47YR	5.73/2.75	56.12	6.93	17.04	22.59	7.74YR	5.43/3.11		
	The Second Corp	0.1%	80 ℃	60min	66.68	1.75	13.12	15.51	0.84Y	6.49/1.99	64.75	3.24	14.51	16.96	9.74YR	6.29/2.33
				120min	61.05	2.05	11.73	21.70	0.05Y	5.92/2.97	61.80	5.09	15.57	19.09	8.63YR	6.00/2.69
			100 ℃	60min	56.73	7.80	17.61	25.76	7.13YR	5.49/3.31	65.08	1.17	11.29	16.34	1.30Y	6.33/1.68
				120min	67.13	2.58	14.41	13.97	0.25Y	6.54/2.25	60.16	2.68	12.64	19.51	0.01Y	5.83/2.00
1%			80 ℃	60min	60.45	3.00	12.73	16.15	9.67YR	5.86/2.05	58.48	5.97	16.59	17.30	8.27YR	5.66/2.93
				120min	58.81	6.71	17.05	18.84	7.83YR	5.70/3.09	53.91	6.63	16.35	22.69	7.85YR	5.21/2.97
100 ℃		60min	57.08	2.48	11.18	23.58	0.02Y	5.52/1.79	54.54	4.02	11.89	22.40	8.55YR	5.72/2.07		
		120min	58.62	6.26	16.81	20.60	8.12YR	5.68/3.00	57.11	7.39	17.69	17.83	7.53YR	5.53/3.26		
The Third Corp		0.1%	80 ℃	60min	64.87	2.37	13.21	17.45	0.28Y	6.31/2.05	64.78	2.87	13.73	15.53	9.89YR	6.30/2.18
				120min	58.81	1.08	9.84	25.39	1.51Y	5.70/1.47	67.59	2.51	13.94	15.38	0.19Y	6.58/2.18
			100 ℃	60min	64.03	2.32	13.16	17.01	0.36Y	6.22/2.04	61.47	2.50	12.89	18.55	0.20Y	5.96/2.01
				120min	66.82	2.81	14.32	12.96	10.00YR	6.50/2.26	64.28	3.11	14.32	14.87	9.83YR	6.25/2.29
	1%		80 ℃	60min	60.27	5.56	15.95	16.45	8.23YR	5.94/2.81	57.08	5.64	15.65	17.91	8.30YR	5.52/2.77
				120min	45.51	2.70	7.51	23.42	8.31YR	5.37/1.31	57.60	6.76	17.37	16.83	7.95YR	5.58/3.13
	100 ℃	60min	59.25	6.21	16.78	17.99	8.13YR	5.74/2.99	58.38	6.61	17.06	15.86	7.94YR	5.65/3.08		
		120min	55.58	6.37	16.08	18.79	7.91YR	5.37/2.91	53.61	6.17	15.93	19.91	8.10YR	5.18/2.86		

*; dyeing for 60min at 80 ℃ and post-mordanting, **; dyeing for 120min at 80 ℃ and post-mordanting.

Table 8. Color values of silk fabrics dyed with Korea tea leaves extracts and post-mordanted with Ferrous sulfate

Extracts				Surface color values of silk fabrics [*]						Surface color values of silk fabrics ^{**}						
Spec.	Conc.	Temp.	Time	L [*]	a [*]	b [*]	ΔEab	H	V/C	L [*]	a [*]	b [*]	ΔEab	H	V/C	
The First Corp	0.1%	80 ℃	60min	49.64	2.10	-6.46	32.94	8.04PB	4.79/1.66	50.18	1.94	-5.32	30.54	8.55PB	4.84/1.39	
			120min	50.78	1.66	-5.08	35.35	8.11PB	4.90/1.33	49.41	1.65	-3.97	34.45	9.14PB	4.77/1.04	
		100 ℃	60min	49.91	2.17	-6.74	33.80	8.00PB	4.82/1.73	49.54	2.01	-5.99	32.80	8.17PB	4.78/1.54	
			120min	51.40	2.01	-5.83	35.36	8.35PB	4.96/1.53	49.27	1.78	-5.23	35.29	8.22PB	4.75/1.53	
		1%	80 ℃	60min	37.46	2.58	-5.99	44.44	8.84PB	3.61/1.33	40.27	0.89	-5.30	40.42	6.02PB	3.88/1.21
				120min	37.09	2.22	-5.76	46.60	8.36PB	3.58/1.27	35.96	1.96	-4.02	48.43	9.56PB	3.47/0.89
	100 ℃	60min	36.12	2.53	-6.44	46.95	8.41PB	3.48/1.40	38.34	2.21	-4.70	42.80	9.38PB	3.70/1.06		
		120min	37.86	2.01	-5.50	47.67	8.22PB	3.65/1.22	37.26	2.28	-4.73	47.63	9.48PB	3.59/1.06		
	The Second Corp	0.1%	80 ℃	60min	52.47	1.89	-5.46	33.21	8.40PB	5.07/1.46	51.11	1.84	-5.17	32.87	8.40PB	4.93/1.36
				120min	53.15	1.78	-5.94	33.57	7.83PB	5.13/1.8	51.31	1.48	-5.25	34.51	7.57PB	4.95/1.36
			100 ℃	60min	50.73	1.83	-4.65	33.81	8.90PB	4.90/1.23	50.81	1.70	-4.19	32.81	9.07PB	4.91/1.11
				120min	48.75	1.65	-4.14	34.41	8.91PB	4.70/1.07	50.46	1.81	-4.20	32.77	9.35PB	4.87/1.2
1%			80 ℃	60min	39.54	2.21	-5.22	42.28	8.86PB	3.81/1.19	39.52	2.24	-4.22	41.26	0.17P	3.81/0.97
				120min	39.62	2.32	-5.70	43.19	8.68PB	3.82/1.29	40.30	2.06	-3.84	39.88	0.31P	3.88/0.89
100 ℃		60min	39.96	2.23	-4.88	44.17	9.28PB	3.85/1.12	38.84	2.24	-3.96	41.64	0.63P	3.74/0.92		
		120min	38.42	2.13	-4.09	42.48	0.04P	3.70/0.93	37.64	2.21	-3.30	44.42	1.98P	3.63/0.78		
The Third Corp		0.1%	80 ℃	60min	52.84	1.77	-5.27	30.89	8.29PB	5.10/1.41	45.04	1.30	-4.26	39.33	7.67PB	4.34/1.03
				120min	49.69	2.00	-5.29	36.31	8.71PB	4.79/1.38	39.34	2.54	-6.23	46.49	8.67PB	3.79/1.41
			100 ℃	60min	36.90	2.46	-4.8	48.17	9.85PB	3.56/1.07	48.70	2.22	-6.35	36.42	8.30PB	4.70/1.62
				120min	50.15	1.89	-5.42	35.13	8.35PB	4.84/1.41	49.24	1.75	-4.61	34.05	8.70PB	4.75/1.20
	1%		80 ℃	60min	50.64	1.86	-4.23	31.49	9.47PB	4.89/1.13	38.94	2.24	-4.93	42.76	9.21PB	3.75/1.12
				120min	38.13	2.27	-5.26	44.87	8.90PB	3.68/1.18	35.05	2.20	-4.57	46.83	9.45PB	3.38/1.00
	100 ℃	60min	48.94	1.92	-5.01	37.47	8.75PB	4.72/1.29	34.20	1.94	-5.15	47.69	8.19PB	3.30/1.10		
		120min	37.35	2.21	-5.21	47.26	8.80PB	3.60/1.16	37.90	2.04	-3.81	43.49	0.19P	3.65/0.87		

*; dyeing for 60min at 80 ℃ and post-mordanting, **; dyeing for 120min at 80 ℃ and post-mordanting.

후의 표면색 변화를 Hunter의 L^* , a^* , b^* 값과 Munsell의 색상, 명도, 채도 값으로 나타내었다. 그리고 매염제 처리한 직물의 색차 값을 미처리 견 직물과 비교하여 ΔE_{ab}^* 로 나타내었다. Table 3~5에서 나타난 것과 같이, 세작, 중작, 대작 각 중량 비 1.0 % 로 80℃에서 60분간 추출하여 80℃에서 60분간 염색하였을 때, 세작 추출 염색 견직물은 Munsell 색상환에서 9.86YR 로 황색계를 나타내었으며, 명반 매염포의 경우 0.19Y 로 명도와 채도가 감소하여 짙은 황색 계열로 변화하였으며, 황산구리 매염 처리 견직물은 8.45YR 로 명도는 감소하였으나 채도가 증가하여 짙은 적색으로 변화하였다. 또한 황산 제 1철 매염 견직물은 6.02PB 로 명도와 채도가 현저히 줄어들어 자색 기미가 나타나 색상 변화가 가장 큰 것을 알 수 있다.

또한 동일한 조건에서의 중작과 대작의 추출 견직물은 각각 9.78YR, 8.70YR 로 세작과 유사한 황색 계열이었으며, 명반 매염 처리한 견직물은 각각 0.80Y, 9.51 YR 로 황색 계열로 나타났다. 황산구리 매염 처리 견직물은 8.27YR, 8.30YR 로 명도는 감소하고 채도는 증가하여 적색 계열 쪽으로 많이 이동하였으며, 황산 제1철 매염포는 9.21PB, 0.17P 로 자색 기미가 증가한 것을 알 수 있다.

이와 같은 매염제에 따른 색상의 변화는 명반 매염제의 경우 색 변화가 적고 높은 명도값을 나타내는데 이는 Al³⁺이온이 전형금속 이온으로 안정한 6 배위착체(배위착체)를 형성하여 외궤도형착체를 형성하기 때문이며, 특히 Al³⁺은 견섬유에 대하여 BET 형등은 흡착을 하며, Al³⁺가 말단기 카르복실기와 결합하여 -COO·Al³⁺·-OOC- 등의 배위 결합으로 섬유 내에서 가교결합이 되기도 하고 또는 이들이 농도가 높을 때는 색소 분자중의 수산기와 카르복실기 등을 배위 자료로 하여 6배위 착체를 형성해 색상변화가 적고 색깔의 선명도가 우수한 것으로 알려져 있다. 한편 황산구리 매염제의 경우 Cu²⁺이온은 전이금속 이온이므로 내궤도형 착체를 형성한다. 일반적으로 외궤도형 착체는 내궤도형 착체에 비하여 결합이 약하지만 매염에 의한 색상 변화가 적고 색조의 선명도가 높은 것으로 알려져 있다²⁰⁾.

또한 사용되는 금속이온은 탄닌류와 킬레이트 화합물을 생성하여 각각 금속 특유의 색소를 발색하는데 특히 황산 제1철 매염 처리한 견직물은 다른 매염제보다 채도가 매우 낮게 나타나 구별되는 거동을 나타내는데 이것은 철이 산에 의하여 용해하는 경우 우선 제 1철염(Fe²⁺)이 생성되고, 이들은 공기 중에

산화되어 점차로 제 2 철염(Fe³⁺)으로 변화하게 된다. 황산철(II) 암모니아 옥수염과 같은 특정의 화합물을 제외하고 통상의 제 1 철염의 시약에는 반드시 제 2철염이 혼재 하고 있는 것으로 알려져 있다. 매염제로서의 작용은 금속이온과 색소 및 섬유간의 가교형성에 의한 것이지만 이들의 작용은 제 1 철 이온, 제 2 철 이온은 거의 동일하다 즉 이들 모두 6 배위 금속이온으로서 거동하고 d² sp³ 혼성 궤도에 의한 내궤도형의 정팔면체 구조를 가지는 착체를 형성하므로 이들의 배위능은 매우 강하고 지극히 안전한 착화합물을 생성한다. 그리고 제 1철 이온에 의한 착체와 제 2철 이온에 의한 착체가 혼재하므로 각각의 흡수 스펙트럼이 겹쳐져 흡수극대 파장이 크게 이동하고 그 결과 철 매염에 의한 착화합물의 색조는 선명도가 낮은 어두운 것이 되며 청색을 중심으로 한 수많은 혼색에 의해 흑색이 얻어진다고 알려져 있다²¹⁾.

3.4 금속 이온 함량 분석

녹차를 비롯한 차 잎에는 polyphenol 계 화합물 tannin성분이 다량 함유되어 있는데 일반적으로 tannin성분은 chelation에 의하여 금속이온과 결합하는 특성을 지니고 있어 녹차 잎을 흡착제로 사용하여 용수중의 중금속을 제거하려는 연구가 진행되었다. 또한 녹차 성분의 하나인 catechin 이 중금속을 제거하는 효과가 큰 것으로 보고되어 있다²²⁾.

특히 녹차가 오염된 중금속의 장내 흡수 및 체내 축적 억제와 같은 생리적 기능이 있는지를 조사한 결과 중금속의 장내 흡수 억제 효과가 있는 것으로 보고 되었다²¹⁾.

Table 9에 미처리 견직물, 녹차 추출액으로 염색한 견직물, 염색 후 1 % 농도의 명반, 황산구리, 황산 제1철 용액 등으로 후매염한 견직물, 매염처리만 한 견직물에 함유된 금속이온을 정량적으로 분석한 결과를 나타내었다. 유도 결합 플라즈마 질량 분석기를 이용하여 무기 이온의 성분 및 함량을 정성 및 정량 하여 비교 분석한 것이다. 미처리 견직물의 경우에도 Table 9에 나타난 것과 같이 미량의 금속이온이 존재하는 것으로 나타났다. 한편 녹차농도 1%로 80℃에서 120분간 염색한 후의 견직물에는 Al 0.002ppm, Cu 0.002ppm, Fe 0.036ppm으로 측정되어 금속이온이 극미량 줄어든 것으로 나타났다. 이는 녹차 성분의 중금속 제거 효과가 있는 것으로 미루어 볼 때 본 실험 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 또한 녹차 염색 후

Table 9. Metal ion contents in the silk fabric samples

Silk Samples *	Metal ion(Mordant)	Al(alum)	Cu (Copper(II) sulfate)	Fe (Iron(II) Sulfate)
Untreated		0.008 ppm	0.005 ppm	0.052 ppm
Dyed With Korean Tea extracts		0.002 ppm	0.002 ppm	0.036 ppm
Dyed and post-mordanted		0.194 ppm	1.601 ppm	0.334 ppm
Post mordanted only		0.107 ppm	0.709 ppm	0.281 ppm

*; dyed with 1% Korean tea extracts for 120min at 80 °C and post-mordanted with 1% each metal solution.

각 금속 종류별 1% 매염용액으로 후매염 처리한 견포의 금속이온 함량을 보면 명반 매염포 0.194ppm, 황산구리 매염포 1.601ppm, 황산 제1철 매염포 0.334ppm로 구리, 철, 알루미늄 금속이온 순으로 후 매염 견직물 내에 금속이온이 존재하는 것으로 나타났다. 한편, 녹차 성분의 금속이온 흡착성을 간접적으로 비교하기 위하여 농도 1%의 각 금속 염 수용액으로 매염처리만 한 경우에는 명반 매염포 0.107ppm, 황산구리 매염포 0.709ppm, 황산 제1철 매염포 0.281ppm의 금속이온이 존재하는 것으로 나타났다. 즉 녹차로 염색한 다음 후매염한 견직물의 경우에 가장 많은 금속이온을 함량을 나타내고 있는데, 이와 같은 결과는 견 섬유에 염착된 미량의 녹차성분이 중금속 흡착성을 가지고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

한국산 보성 녹차(세작, 중작, 대작)의 추출액의 catechin 함량을 HPLC로 분석하고 이 추출액들을 염액으로 견직물 염색 후 잔욕을 채취하여, 녹차 catechin의 EC, ECG, EgC, EgCG 분석 결과로부터 견직물에 남아있는 catechin 함량을 추정하였다. 또한 녹차 추출액 염색견직물 및 매염처리 직물의 표면색 변화와 매염 전후 견직물에 잔존하는 각종 금속이온의 함량 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 녹차를 80°C에서 60분간 추출한 것이 catechin 함량이 가장 많은 것으로 나타났으며, 채엽 시기가 빠를수록 catechin 함량이 많은 것으로 나타났다. 또한 최적 염색 조건인 80°C에서 60분간 염색한 견직물에 흡착된 catechin은 최초 함량의 68%정도(116.8mg/g)가 흡착된 것으로 나타났다. Catechin 종류 별로는 EgCG>EgC>ECG>EC

순으로 함량이 많은 것으로 나타났고, 염색 후 잔욕에 존재하는 함량과 염색 후 견포에 흡착된 catechin 종류별 흡착율도 EgCG>EgC>ECG>EC 순으로 나타났다.

2. 녹차 추출액 견직물은 황색 계열이었으며, 농도와 온도가 증가할수록 적색 계열 쪽으로 이동하였다. 채엽 시기가 늦을수록 L*가 감소하여 어두워졌으며, a* 및 b*값은 증가하여 채엽 시기가 빠른 녹차 추출 염색보다 적색과 황색 색상이 증가하였다. 또한 명반 매염처리 견직물은 황색 쪽으로, 황산구리 매염처리 견직물은 적색 쪽으로 이동하였다.

3. 미처리 염색 견직물 및 매염 처리한 견직물에 함유된 무기 이온의 성분 및 함량을 정성 및 정량 비교 분석한 결과, 미처리포의 경우에도 알루미늄 0.008ppm, 구리 0.005ppm, 철 0.052ppm의 미량의 금속이온이 존재하는 것으로 나타났으며, 녹차 염색 후에는 알루미늄 0.002ppm, 구리 0.002ppm, 철 0.036ppm로 감소되는 것으로 측정되었다. 녹차 염색 후 매염제 종류별로 처리된 견직물에 함유된 금속이온 함량은 명반 매염포 0.194ppm, 황산구리 매염포 1.601ppm, 황산 제1철 매염포 0.334ppm으로 구리, 철, 알루미늄 순으로, 녹차 염색하지 않고 단순히 매염처리만 한 경우보다 금속 이온 함량이 높은 것으로 나타났는데, 이는 녹차 성분의 중금속 이온 흡착성을 나타내고 있다.

감사의 글

이 논문은 2004년 동의대학교 교내연구지원비에 의해 연구되었음.(2004AA120)

참고문헌

1. Y. S. Cho, H. S. Kim, S. K. Kim, O. C. Kwon, S. J. Jeong, and Y. M. Lee, Antibacterial and Bactericidal Activity of Green Tea Extracts, *J. Kor. Tea Soc.*, **3**, 89-103(1997).
2. H. H. Rah, S. O. Baik, S. B. Han, and J. Y. Bock, Chemical compositions of the seed of korean green tea plant(*Camellia sinensis* L.), *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **35**, 272-275(1992).
3. H. H. Rah, S. O. Baik, S. B. Han, and J. Y. Bock, Improvement of analytical method for catechins in green tea, *J. Korean Agric. Chem. Soc.*, **35**, 276-280(1992).
4. E. H. Lee, J. K. Lee, J. T. Hong, K. M. Jung, Y. K. Kim, S. H. Lee, S. Y. Chung, and Y. W. Lee, *J. Fd. Hyg. Safety*, **16**, 117-124(2001).
5. K. R. Cho, Studies on the Natural dyes(I), *J. Korean Soc. Cloth. & Text.*, **11**, 25(1987).
6. K. R. Cho, Characteristics and Dyeing Properties of Arrowroot Leaves Colors, *J. Korean Soc. Cloth. & Text.*, **15**, 281-288(1991).
7. Y. S. Cho, H. S. Kim, S. K. Kim, O. C. Kwon, S. J. Jeong, and Y. M. Lee, Antibacterial and Bactericidal Activity of Green Tea Extracts, *J. Kor. Tea Soc.*, **3**, 89-103(1997).
8. J. K. Jung, C. H. Yu, T. Y. Chung, and S. M. La, A study on the Korean Green Tea(II), *K. J. N.*, **6**, 187-196(1973).
9. B. S. Baek, M. S. Thesis, "Studies on antioxidative and antimutagenic mechanisms of epicatechin 3-O-gallate isolated from green tea", Pusan National University, Korea, 1995.
10. S. Sakanaka, M. Taniguchi, M. Kim, and T. Yamamoto, Antibacterial substances in Japanese green tea extract against streptococcus mutans, a carcinogenic bacterium, *Agric. Bio. Chem.*, **55**, 2307-2311(1989).
11. P. L. Fernandez, Martin Valero, M. J., Gonzalez, A. G., Pablos, and F. de, HPLC determination of catechins and caffeine in tea-Differentiation of green, black and instant teas, *Analyst.*, **125**, 421(2000).
12. I. S. Kye, Ph. D. Thesis, "Studies on scavenging activity of peroxynitrite and reactive oxygen species of green tea polyphenols", Pusan National University, Korea, 1999.
13. M. S. Ko, et al., "Food and Culture", www.hoyil.com, Seoul, p.156, 1996.
14. S. H. Choi, B. H. Lee and H. D. Choi, Analysis of Catechin Contents in Commercial Green Tea By HPLC, *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **21**, 386-389(1992).
15. Y. S. Shin and H. Choi, Characteristics and Dyeing Properties of Green Tea Colorants-(Part I), *J. Korean Soc. Cloth. Text.*, **23**, 140-146(1999).
16. Y. S. Shin and H. Choi, Characteristics and Dyeing Properties of Green Tea Colorants (Part II), *J. Korean Soc. Cloth. Text.*, **23**, 385-390(1999).
17. Y. S. Shin and H. Choi, Characteristics and Dyeing Properties of Green Tea Colorants (Part III), *J. Korean Soc. Cloth. Text.*, **23**, 510-516(1999).
18. S. C. Choi, H. S. Jung and T. I. Chun, The Effect of Natural Mordants on the Silk Fabrics Dyed with Green Tea Extracts(I), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **11**, 175-182(1999).
19. K. I. Park, M. S. Thesis "Study on Natural Mordant Treatment of Silk Fabrics Dyed with Green Tea Extract", Pusan National University, Korea, 1998.
20. M. K. Kim, M. S. Thesis, "A Study on Fastness of Pleochroismic Natural Dyes", Hongik University, Korea, 1985.
21. S. M. Jeon, M. S. Thesis, "Functional of fabrics dye with green tea leaf extract", Pusan National University, Korea, 2002.
22. Park, Sung Mi, M. S. Thesis, "Extraction of tannin from acorn and the effect of treatment of the Silk", Pusan National University, 1994.
23. J. H. Sul, Ph. D. Thesis, "A Study on Tannin Treatment of Silk Fabrics", Pusan National University, Korea, 1994.