

<연구논문(학술)>

## 새로운 천연염재로서 메타쉐콰이어 열매의 활용(2) : 견섬유의 염색성과 항균성을 중심으로

염 준 · 류동일<sup>1</sup> · 신윤숙<sup>†</sup>

전남대학교 의류학과/생활과학연구소, <sup>1</sup>전남대학교 고분자·섬유시스템공학과

### Utilization of *Metasequoia(Metasequoia glyptostroboides)* Cone as a New Natural Dye Resource(2): Dyeing Properties and Antimicrobial Functionality of Silk Fiber

Jun Yan, Dong Il Yoo<sup>1</sup> and Younsook Shin<sup>†</sup>

Department of Clothing and Textiles/Human Ecology Research Institute, Chonnam National University, Gwangju, Korea

<sup>1</sup>Department of Polymer and Fiber System Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

(Received: November 16, 2015 / Revised: November 30, 2015 / Accepted: December 02, 2015)

**Abstract:** The aim of this study was to investigate the possibility utilizing *Metasequoia(Metasequoia glyptostroboides)* cone as a new natural dye resource. In previous study, dyeing onto cotton fiber was carried out and *Metasequoia* cone colorant showed low affinity to cotton fiber and maximum dye uptake was obtained at pH 3.5 showing YR Munsell color. For further evaluation of its efficacy as a new natural dye resource, effects of dyeing conditions and mordanting on dye uptake, color change, and colorfastness were investigated for silk fiber. *Metasequoia* cone colorant showed good affinity toward silk fiber showing YR Munsell color and maximum dye uptake was shown at pH 3.5. Post-mordanting with Cu and Fe improved dye uptake, especially Fe(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>6</sub>) mordant was effective as much as 2 times higher dye uptake comparing with un-mordanted sample. The color of dyed fabrics with mordanting showed YR Munsell color. Fe mordanted fabrics appeared dark gray~black color. Colorfastness to washing was relatively good, whereas lightfastness of the dyed fabrics showed grade 2. It was confirmed that *Metasequoia* cone colorant can be used as a new dye resource for silk fiber getting brownish yellow to dark gray/black color depending on mordant type. In addition, it showed antimicrobial functionality.

**Keywords:** *metasequoia cone colorants, silk, hydrolyzable tannins, colorfastness, antimicrobial functionality*

## 1. 서 론

최근 자원의 고갈로 인해 지속가능한 발전에 대한 요구가 한층 강해지고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 추세에 의해 폐기되는 산업 부산물을 안전하게 재활용할 수 있도록 부가가치가 있는 물질이나 에너지 등으로 전환시키는 연구가 증가하고 있다<sup>1-6)</sup>. 섬유산업에서도 소비자의 환경과 건강에 대한 욕구에 부응하기 위해 환경친화적이며 기능성이 있는 천연염료 발굴에 대한 필요성이 커지고 있다.

메타쉐콰이어(*Metasequoia glyptostroboides*)나무는

측백나무과(Cupressaceae)에 속하는 낙엽침엽교목으로 우리나라에서 정원 조경수나 가로수로 널리 재배하고 있다. 메타쉐콰이어 나무의 원뿔 모양의 열매는 활용되지 않고 폐기되고 있으나 폐놀성 화합물 등 유용한 성분을 함유하고 있다<sup>7-12)</sup>.

메타쉐콰이어 나무 열매로부터 물추출한 색소를 분석한 결과 -OH, -COOH, -COO(ester)기를 함유하는 가수분해형 타닌 특성밴드와 거의 일치하는 것으로 나타났다<sup>13)</sup>.

가수분해형 타닌류에는 갈산(gallic acid)이 당과 결합하여 이루어진 갈로타닌(gallotannin)이나 엘라그산(ellagic acid)과 당이 결합한 엘라지타닌(ellagitannin)이 해당된다<sup>14,15)</sup>. 갈로타닌산의 구조는 Figure 1과 같다. 이들 성분은 라디칼 소거활성이 있으며 항산화력과 환원력을 지니고 있어 기능성식품 소재로

<sup>†</sup>Corresponding author: Younsook Shin (yshin@jnu.ac.kr)  
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.  
All rights reserved. TCF 27-4/2015-12/281-287

활용되고 있는 것으로 알려져 있다<sup>8,12)</sup>.

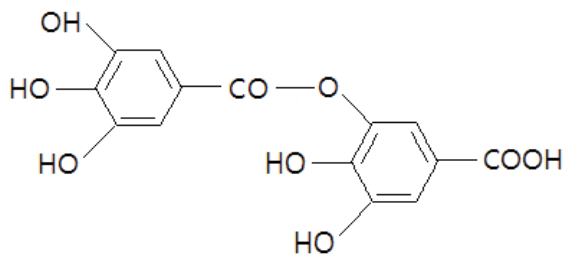
선행연구에서는 폐기되고 있는 메타쉐콰이어 나무 열매를 새로운 천연염재로 활용 가능성을 확인하기 위해 면섬유에 대한 메타쉐콰이어 나무 열매색소의 염색성을 조사하였다. 실험 결과, 이 색소는 셀룰로스 섬유에 대한 친화력이 낮은 것으로 판단되었다.

셀룰로스 이외의 다른 섬유에 대한 염색성도 확인해 볼 필요성에 따라, 본 연구에서는 메타쉐콰이어 나무 열매로부터 추출한 색소를 이용하여 견 섬유에 대한 염색성을 조사하였으며, 새로운 염재로서의 가능성을 검토하고자 하였다. 이를 위하여 메타쉐콰이어 나무 열매 색소를 물로 추출하여 분말화하였으며, 이를 사용하여 색소 농도, 염색시간 및 온도, pH 등의 염색조건이 염착량에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 염색조건과 매염제가 색상과 염색한 시료의 견뢰도에 미치는 영향을 검토하였고, 항균성 여부를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 직물은 KS K 0905에 규정된 100% 견직물(평직, 직물밀도; 160×98/5cm<sup>2</sup>, 무게; 42g/m<sup>2</sup>,



**Figure 1.** Chemical structure of hydrolysable tannin (gallotannic acid).

**Table 1.** Mordants used in this study

No	Name	Chemical structure	Code
1	Aluminium ammonium sulfate	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub> ·24H <sub>2</sub> O	Al-1
2	Aluminium potassium sulfate	AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Al-2
3	Cupric sulfate	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Cu
4	Iron(II) sulfate	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Fe-1
5	Iron(II) lactate hydrate	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> FeO <sub>6</sub>	Fe-2

두께; 0.11mm)을 사용하였다. 메타쉐콰이어 나무 열매는 광주광역시 소재의 전남대학교 캠퍼스에서 2014년 4~5월 사이에 수집하여 그늘에서 2~3주 건조하여 꼭지를 제거하고 사용하였다.

사용한 매염제의 종류는 5종이며 Table 1과 같다. pH 조절에 사용한 수산화나트륨(NaOH)과 아세트산(acetic acid)은 시약 1급 그대로 사용하였다.

### 2.2 색소 추출 및 분말화

메타쉐콰이어 나무 열매 100g을 분쇄하여 증류수 1000mL을 가하여 100℃에서 60분간 추출하였다. 추출액은 60℃에서 여과·휘발·건조하여 분말로 만들었으며, 수율은 약 0.5%이었다.

### 2.3 염색 및 매염처리

1:100의 욕비에서 색소농도, 시간, 온도, pH를 변화시키면서 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, USA)를 사용하여 염색하였다. 매염제농도 3%(o.w.f.), 40℃, 30분, 욕비 1:50에서 후매염(염색-수세-건조-매염-수세-건조)으로 처리하였다.

### 2.4 염착량 및 색 특성 측정

염착량은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, Germany)를 사용하여 D65 광원, 10°시야 조건에서 최대흡수파장에서의 흡광도로부터 K/S값을 산출하여 평가하였다. 색채변화는 CIELAB 표색계에 의한 명도 L\*와 색 좌표지수 a\*, b\*를 측정하고, 이로부터 Munsell의 H V/C 값을 변환하였다.

### 2.5 염색견뢰도 평가

일광견뢰도는 Xenon Test Chamber(Q-Sun Xe-1-B, USA)를 사용하여 카본아크 전류 15~17A, 아크전압 125~140V, 기내온도는 블랙패널(black panel)

온도계로 측정하여 63±3℃, 기내습도 50% 이내의 조건에서 20시간 광조사하여 KS K 0218의 방법에 따라 등급을 평가하였다.

세탁견뢰도는 Launder-Ometer(Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989의 1A법에 준하여 40±2℃에서 30분간 세탁한 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일(gray scale)과 오염 판정용 스케일(chromatic transference scale)을 사용하여 평가하였다.

마찰견뢰도는 Crockmeter(Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 따라 건조와 습윤의 두 조건에서 각각 10회 마찰시킨 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 스케일로 평가하였다.

### 2.6 항균성 시험

황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)을 사용하여 웨이크 플라스크법(shake flask method)에 의해 다음 식(1)에 따라 구하였다.

$$\text{Bacteria reduction rate(\%)} = (A-B)/A \times 100 \dots\dots(1)$$

where,

- A : the number of bacteria/ml of the media inoculated with microbe and undyed sample
- B : the number of bacteria/ml of the media inoculated with microbe and dyed sample

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 염색조건이 염착량에 미치는 영향

추출 색소 수용액의 가시영역에서 UV-Vis 흡수 스펙트럼은 400nm에서 주 흡수피크를 나타내고 있어<sup>13)</sup> 이후 염착량 측정은 최대흡수파장인 400nm에서

행하였다. 메타쉐콰이어 열매 색소농도에 따른 염착량의 변화를 Figure 2에 나타냈다. 메타쉐콰이어 열매 색소농도가 증가함에 따라 K/S값이 점진적으로 증가하였으며 3%(o.w.b.) 이상에서는 증가폭이 크지 않았다. Figure 2는 Langmuir형의 등온 흡착곡선을 나타내고 있어 메타쉐콰이어 열매 색소 타닌의 카르복실기(-COOH)와 견섬유의 아미노기(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)가 이온결합하여 이루어지는 것으로 판단된다(Figure 3).

Figure 4는 3%(o.w.b.) 색소농도로 100℃에서 염색시간에 따른 메타쉐콰이어 열매 색소 염착량의 변화이다. 염색시간이 길어짐에 따라 염착량이 점진적으로 증가하였으나, 염색시간 30분과 80분의 K/S값의 차이가 약 1 정도로 크지 않았다.

Figure 5는 색소농도 3%(o.w.b.), 염색시간 60min을 고정하고 염색온도에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 60~100℃의 실험 범위에서 70℃까지의 염착량 변화는 크지 않았으나 이후 100℃까지는 염착량 증가가 상대적으로 커진 것을 알 수 있다.

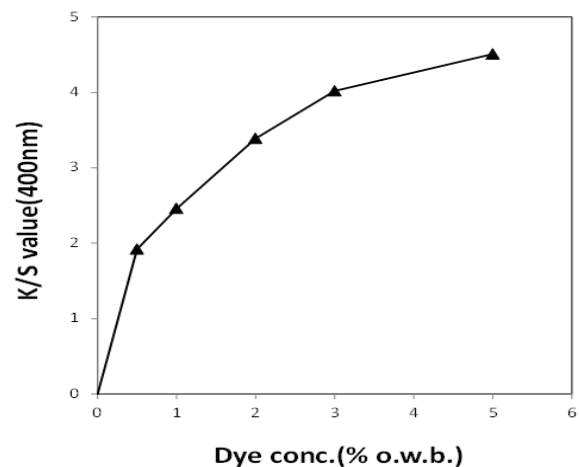


Figure 2. Effect of concentration on the dye uptake of silk fabric(100℃/60min).

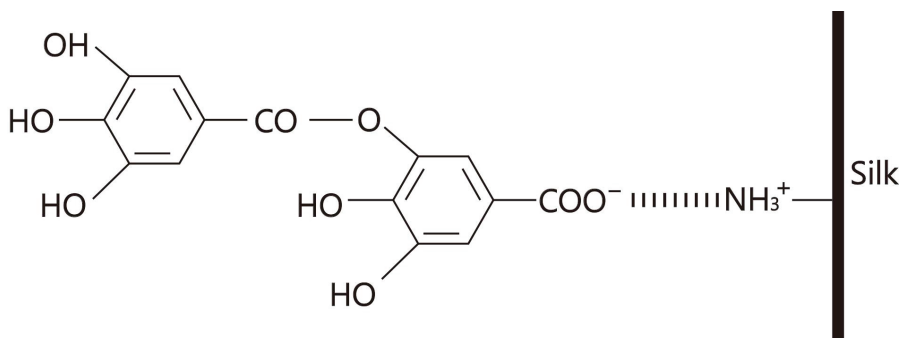


Figure 3. Ionic bonding between silk and hydrolysable tannin.

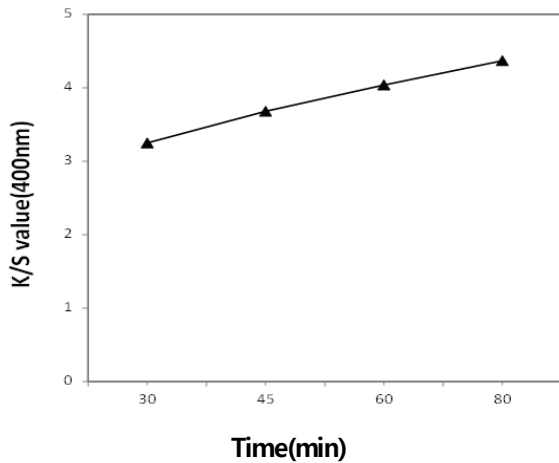


Figure 4. Effect of dyeing time on the dye uptake of silk fabric(3% o.w.b., 100°C).

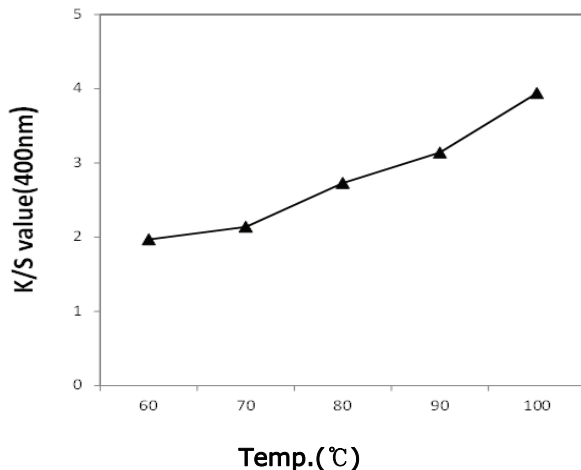


Figure 5. Effect of dyeing temperature on the dye uptake of silk fabric(3% o.w.b., 60min).

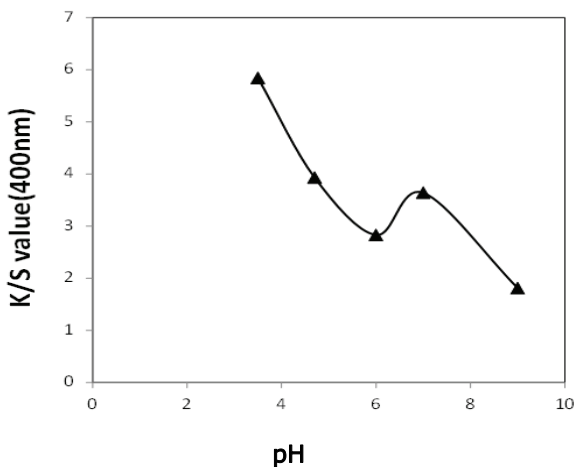


Figure 6. Effect of pH on the dye uptake of silk fabric (3% o.w.b., 100°C/60min).

이는 염액의 온도가 상승함에 따라 섬유의 미세구조가 더 많이 열려 염착좌석에 대한 접근성(accessibility)이 좋아지고 또한 색소 분자 운동이 활발해져 염착량이 지속적으로 증가한 것으로 보인다.

Figure 6은 색소농도 3%(o.w.b.), 100°C/60min에서 염액의 pH에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 염액의 pH는 3.5~9로 변화를 주었으며, 실험범위 내에서 메타쉐콰이어 열매 색소는 pH 3.5에서 최고의 K/S값을 나타내었다. pH 증가함에 따라 견섬유 표면에 양이온기가 감소하고, 그 결과 이온결합 수가 감소하고 따라서 K/S값도 감소하게 된다. Figure 6에 보이는 바와 같이 pH 6까지는 계속 감소하나 pH 7에서 K/S값이 약간 증가하다가 다시 감소하였다.

Table 2는 pH에 따른 색상변화이다. L\*값은 pH가 증가함에 따라 점진적으로 증가의 경향을 보여 색상이 밝아졌으며, pH 3.5에서 가장 낮은 값을 나타냈다. a\*값은 pH 6 이상에서 감소를 보여 적색기운이 약간 줄어들었으며, 이후에도 비슷한 경향을 보였다. b\*값은 pH 6까지는 감소하다가 pH 7에서 증가, pH 9에서 다시 감소를 나타냈다.

색상(H)은 모두 YR 계열이고 pH가 증가함에 따라 값이 감소하면서 적색계열로 이동하였으며, pH 7에서 값이 크게 증가하여 황색계열로 이동하는 경향을 보이다가 pH 9에서 다시 적색계열로 이동했다. 명도(V)는 pH가 증가함에 따라 고평명으로 값의 증가를 보였다. 채도(C)는 변화가 크지 않고 pH 9에서 가장 낮은 값을 나타냈다.

메타쉐콰이어 열매 색소로 염색한 시료의 색상은 pH 3.5에서 가장 진한 황갈색, pH 7과 pH 4.7

Table 2. Effect of pH on the L\*, a\*, b\*, and H V/C values of silk fabrics\*

pH	L*	a*	b*	H	V/C
3.5	51.20	12.65	22.08	6.2YR	5.0/4.3
4.7	55.12	12.62	19.81	5.1YR	5.4/4.1
6	57.39	13.86	15.95	2.6YR	5.6/3.9
7	57.36	11.94	19.84	5.6YR	5.6/4.0
9	63.00	11.82	13.97	2.8YR	6.2/3.4

\*dye conc.: 3%(o.w.b.), 100°C/60min

에서는 약간 연한 황갈색, 그 외는 핑크베이지색 계열로 관찰되었다.

### 3.2 매염제 종류에 따른 염착량과 색상의 변화

Figure 7은 매염제 종류에 따른 K/S값을 각각 나타낸 것이다. 매염한 시료는 알루미늄 경우를 제외하고 무매염 시료보다 모두 K/S값이 증가하였음을 확인하였다.

특히 철( $C_5H_{10}FeO_6$ )로 매염한 경우 가장 높은 K/S값을 나타냈다. 알루미늄이온은 6배위착체를 형성하며, 이것은 외궤도형 착체이기 때문에 철이온과 같은 전이금속이온이 형성하는 내궤도형 착체보다 결합력이 약해서 염착량과 색상의 변화가 적은 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>.

매염제 종류에 따른 염색한 견직물의 색상 변화는 Table 3과 같다.

색상(H)은 매염 여부와 관계없이 모두 YR 계열을 나타내었다. 명도(V)와 채도(C)는 매염에 의해 대체로 모든 시료에서 감소하였다.  $L^*$  값은 매염제 종류와 관계없이 모두 감소하여 명도 값과 같은 경향을 나타내 일치하였다.  $a^*$  값의 감소는 적색기운의 감소를,  $b^*$  값의 감소는 황색기운의 감소를 의미하며

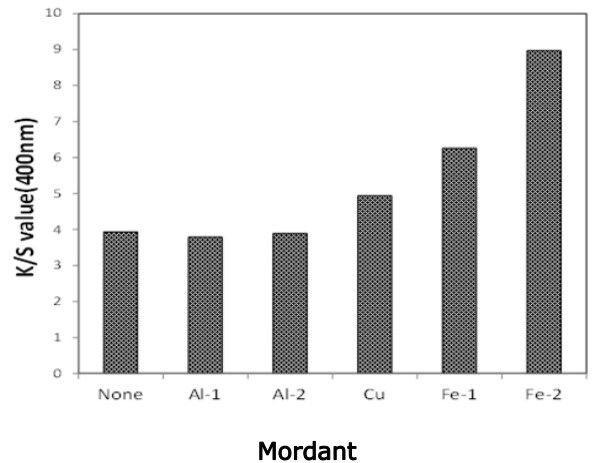


Figure 7. Effect of post-mordanting on the dye uptake of silk fabric(dye conc.: 3% o.w.b., 100°C/60min, mordant conc.: 3% o.w.f., 40°C/30min).

상대적으로 녹색기운과 청색기운이 증가하여 색이 어둡게 되는 경향을 나타낸다.

특히 철매염한 두 시료는 다른 시료와 비교했을 때  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값이 모두 크게 감소하여 진한 회갈색과 흑색에 가까운 색으로 변화하였고, 그 외에는 모두 황갈색으로 관찰되었다.

Table 3. Color change of the dyed silk fabrics by mordanting

Mordants	H	V/C	$L^*$	$a^*$	$b^*$	Dyed Samples
Un-mordanted	5.1YR	5.4/4.1	55.12	12.62	19.81	
$(Al_2(SO_4)_3(NH_4)SO_4 \cdot 24H_2O$	6.0YR	5.5/3.9	55.94	11.32	19.64	
$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	5.9YR	5.5/4.0	55.50	11.54	19.79	
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	7.7YR	5.1/3.7	52.19	9.66	20.00	
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	8.7YR	3.7/0.9	37.96	2.43	5.11	
$C_5H_{10}FeO_6$	3.5YR	2.8/0.3	28.63	1.23	1.24	

3.3 염색견뢰도

견뢰도 측정을 위한 시료는 메타쉐콰이어 열매 색소농도 3%(o.w.b.), 100℃/60min, 욕비 1:100에서 염색하였으며, 매염처리는 후매염 기준으로 하였다. 견뢰도 측정 결과는 Table 4에 제시하였다. 세탁견뢰도는 매염한 시료와 무매염 시료에 상관없이 모두 5등급으로 가장 우수한 결과를 나타냈다. 마찰견뢰도의 경우, 철(F-2)매염 시료는 건조 상태에서 2/3등급, 습윤 상태에서 2등급으로 낮았으며 그 외는 모두 3/4-4등급을 나타냈다. 일광견뢰도는 매염유무와 관계없이 모두 2등급으로 낮은 견뢰도를 보였다. 이는 메타쉐콰이어 열매 색소내의 타닌성분 때문에 일광에 의해 발색현상으로 색이 진해짐으로써 색상차이가 커져서 견뢰도가 낮게 평가되었기 때문이다<sup>17)</sup>.

3.4 염색포의 항균성

K/S값이 4.5인 견염색포를 사용하여 항균성을 측정한 결과, 그람양성세균인 포도상구균의 균감소율이 82.5% 로서 비교적 높은 항균성을 나타냈다. 메타쉐콰이어 추출물은 다양한 폴리페놀성 성분을 가지고 있어서 항균성, 항산화성, 항진균성 등과 같은 여러 가지 생리활성이 있는 것으로 알려져 있다<sup>7,8,11,12)</sup>.

조사하였다. 물추출한 메타쉐콰이어나무 열매 색소를 분말화하여 사용하였으며, 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 영향을 검토하였다.

메타쉐콰이어 열매 색소농도가 증가함에 따라 K/S값이 점진적으로 증가하였으며 Langmuir형의 등온흡착곡선을 나타냈다. 이로부터 메타쉐콰이어 열매 색소와 견섬유 간에 이온결합하여 염착이 이루어지는 것으로 보인다. 메타쉐콰이어나무 열매 색소에 대한 견섬유의 친화력은 좋은 편이었고 pH 3.5에서 최대 염착량을 보였으며 색상은 YR 계열로 나타났다. 구리와 철매염제 사용시 염착량이 모두 증가하였으며, 특히 철(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>FeO<sub>6</sub>) 매염시 염착량이 2배 이상 증가하였다. 철매염한 시료의 색상은 진한 회색에서 흑색으로 나타났고 그 외는 황갈색이었다. 세탁견뢰도는 매염여부, 매염제 종류와 관계없이 모두 5등급으로 가장 우수한 결과를 나타냈다. 마찰견뢰도는 철(F-2)매염 시료가 건조 상태에서 2/3등급, 습윤 상태에서 2등급으로 낮았으며, 그 외는 모두 3/4-4등급으로 매염에 의해 다소 증가하였다. 일광견뢰도는 매염유무와 관계없이 모두 2등급으로 낮았다. 메타쉐콰이어나무 열매 색소는 견섬유에 황갈색~흑색을 내는 새로운 염재로 유효하고, 항균성을 나타내어 기능성 색소로 사용가능한 것으로 판단된다. 그러나 천연염색물에서 일반적으로 나타나는 낮은 일광견뢰도에 대한 개선연구가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 천연염재 개발을 위해 메타쉐콰이어나무 열매의 활용가능성을 검토하고자 견섬유에 대한 염색성과 염색한 견직물의 항균성을

감사의 글

이 논문은 2014년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (BK21플러스사업, S13HR15D0801).

Table 4. Colorfastness of the dyed silk fabrics

Mordant	Washing				Rubbing		Lightfastness (20hr)
	Color change	Stain		Dry	Wet		
		First	Second				
Un-mordanted	3/4	5	5	3/4	3	2	
Al-1	3/4	5	5	3/4	3	2	
Al-2	4/5	5	5	3/4	4	2	
Cu	4	5	5	4/5	4	2	
Fe-1	3/4	5	5	4/5	4	2	
Fe-2	3/4	5	5	2/3	2	2	

## References

1. J. A. Nzihou, Waste and Biomass Valorization, *Waste Biomass Valorization*, **1**(1), 1(2010).
2. M. Choi, Y. Shin, and D. I. Yoo, Evaluation of Hair-Dyeing by Using *Rubus coreanus* Miquel Sludge, *Fibers and Polymers*, **14**(12), 2032(2013).
3. S. R. Couto, E. Rosales, M. Gundin, and M. A. Sanroman, Exploitation of a Waste from Brewing Industry for Laccase Production by Two Trametes Species, *J. Food Engineering*, **64**, 423(2004).
4. Y. Shin, M. Choi, and D. I. Yoo, Eco-friendly Indigo Reduction using Bokbunja(*Rubus coreanus* Miq.) Sludge, *Fashion and Textiles*, **1**, 6(2014).
5. M. Choi, D. I. Yoo, and Y. Shin, Preparation of Lip Balm Utilizing Functionalities of Colorants Extracted from Marine Algae, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(2), 124(2014).
6. A. Zuorro, R. Lavecchia, F. Medici, and L. Piga, Spent Tea Leaves as a Potential Low-Cost Adsorbant for the Removal of Azo Dyes from Wastewater, *Chemical Engineering Transactions*, **32**, 19 (2013).
7. V. K. Bajpai and S. C. Kang, Antibacterial Abietane-type Diterpenoid, Taxodone from *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu, *J. Bioscience*, **35**(4), 533(2010).
8. V. K. Bajpai, M. K. Na, and S. C. Kang, The Role of Bioactive Substance in Controlling Foodborne Pathogens Derived from *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu, *Food and Chemical Toxicology*, **48** (7), 1945(2010).
9. L. B. Dong, J. He, Y. Y. Wang, X. D. Wu, X. Deng, Z. H. Pang, G. Xu, L. Y. Peng, Y. Zhao, Y. Li, X. Gong, and Q. S. Zhao, Terpenoids and Norlignans from *Metasequoia glyptostroboides*, *J. Natural Products*, **74**(2), 234(2011).
10. W. Feucht, D. Treuter, and J. Polster, Flavanol Binding of Nuclei from Tree Species, *Plant Cell Reports*, **22**(6), 430(2004).
11. V. K. Bajpai, J. I. Yoon, and S. C. Kang, Antioxidant and Antidermatophytic Activities of Essential Oil and Extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu, *Food and Chemical Toxicology*, **47**(6), 1355(2009).
12. V. K. Bajpai, A. Rahman, and S. C. Kang, Chemical Composition and Antifungal Properties of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu, *Industrial Crops and Products*, **26**(1), 28(2007).
13. J. Yan, D. I. Yoo, and Y. Shin, Utilization of *Metasequoia*(*Metasequoia glyptostroboides*) Cone as a New Natural Dye Resource(1): Dyeing of Cotton Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(2), 142 (2015).
14. N. M. Güzel, M. Türkyılmaz, O. Yemis, S. Tağı, and M. Özkan, Changes in Hydrolysable and Condensed Tannins of Pomegranate(*Punica granatum* L., cv. Hicaznar) Juices from Sacs and Whole Fruits during Production and their Relation with Antioxidant Activity, *Food Science and Technology*, **59**(2), 933(2014).
15. K. C. Pang, M. S. Kim, and M. W. Lee, Hydrolyzable Tannins from the Fruits of *Rubus coreanus*, *Kor. J. Pharmacognosy*, **27**(4), 377(1996).
16. S. Bai, The Mordant Effects Used by Natural Tannin Dyed with Lac Powder: Tara and Myrobalan, *J. Fashion Business*, **18**(4), 114(2014).
17. J. P. Kim and J. J. Lee, "Natural Dyes in Korea", Seoul National University Press, Seoul, p.40, 1996.