

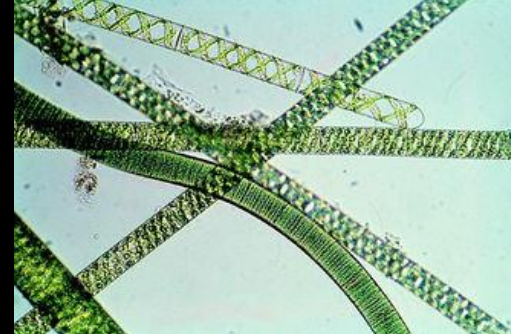


Luonnonväriaineista

Riikka Räisänen
Helsingin yliopisto

Mikkeli Luomuinstituutti 4.4.2017

- 
- Mitä luonnonväriaineet ovat
 - Väriaineiden ominaisuuksia
 - Luonnonväriaineiden käytöstä



Kasveissa olevat pigmentit, väriaineet

- ovat aineenvaihdunnan **sekundaarituotteita**
- tehtäviä:

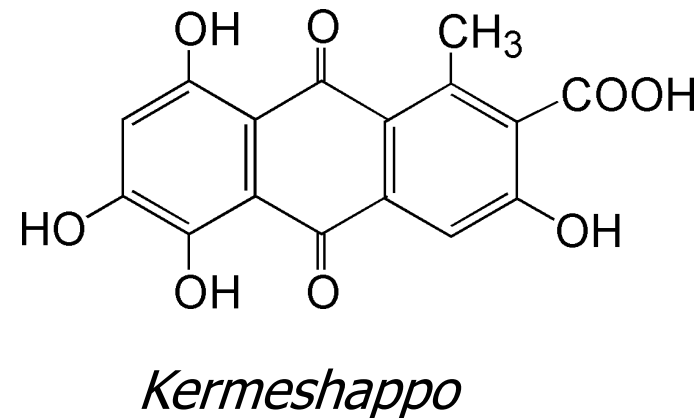
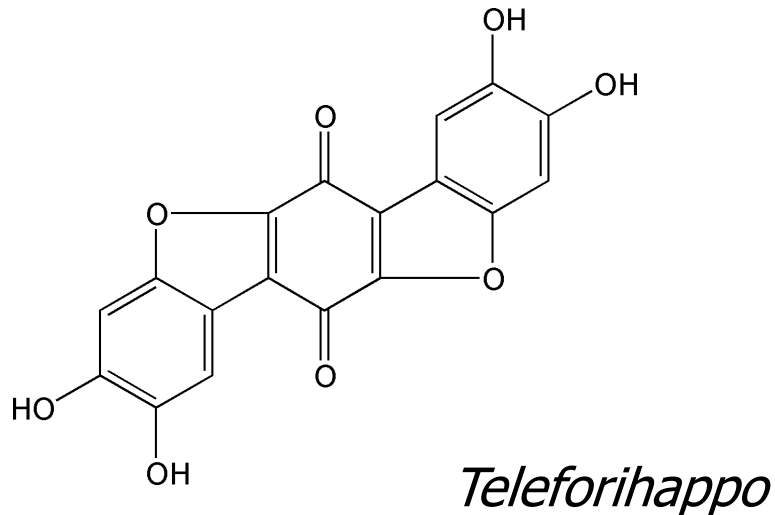
kemiallinen puolustus, esim. suojaavat kasveja mikro-organismien ja eläinten hyökkäyksiltä
lisääntyminen

voivat olla myös **muiden biosynteesien lopputuotteita tai sivutuotteita**

eivät ole inerttejä lopputuotteita

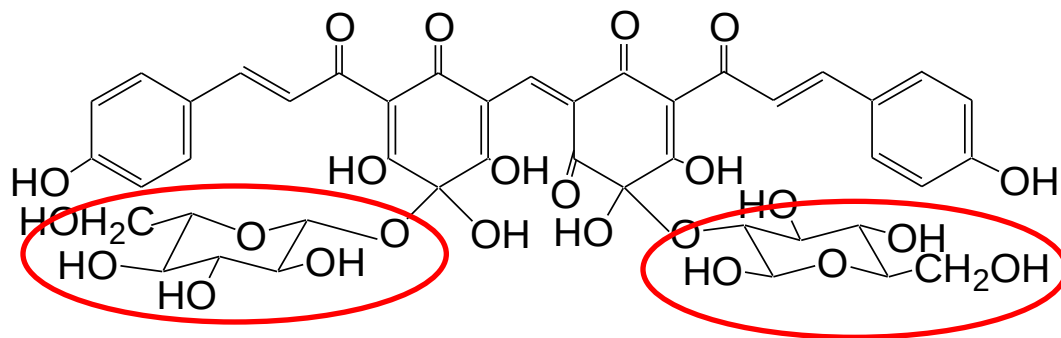
Sekundaariaineenvaihdunnan tuotteet, väriaineet

- syntetisoidaan solun sytoplasmassa (solulima, soluneste)
- voidaan varastoida samaan soluun, viereiseen soluun tai kuljettaa varastoitavaksi kokonaan eri puolelle kasvia (esim. alitsariini mataran juurissa)
- OH-ryhmät tärkeitä, lisäävät vesiliukoisuutta

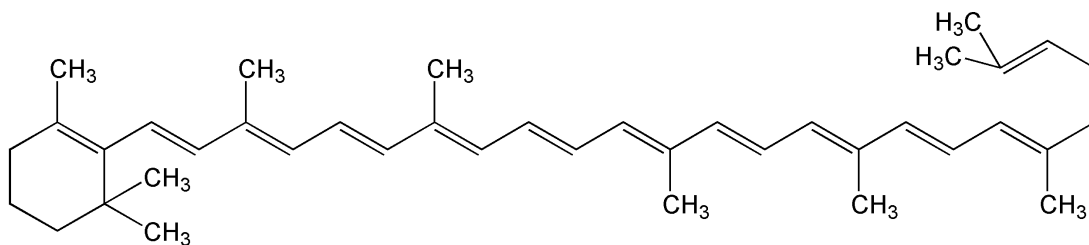


- suurin osa vesiliukoisista yhdisteistä varastoidaan solussa olevaan keskusvakuoliin, jossa solunestettä

- Pigmenttiosan sitoutuminen sokereihin lisää vesiliukoisuutta
- Rasvaliukoiset pigmentit varastoidaan soluseinämään

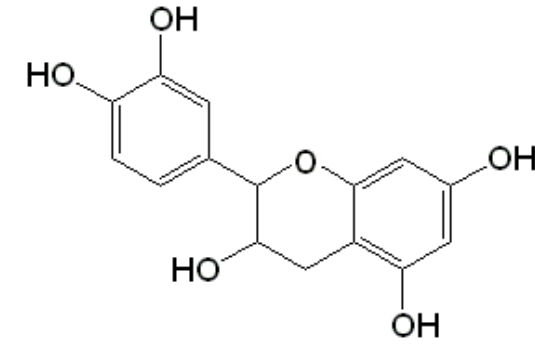


Karthamiini

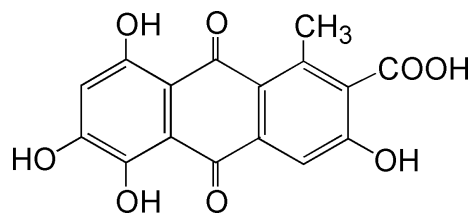


Beta-karoteeni

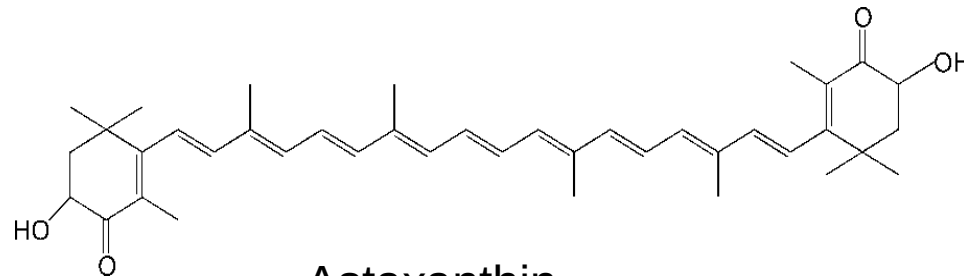
- **klorofyllit**: lehtivihreä, hajoaa helposti
- **antrakinonit**, keltainen – punainen, krappi, seitikit
- **karotenoidit**
 - ksantofyllit, vesiliukoisia, keltainen väri lehdissä
 - karoteenit, rasvaliukoisia, porkkana
- **flavonoidit**, vesiliukoisia, oranssin – sinisen sävyjä, keltainen
 - Kanervan keltainen väri on peräisin flavonoideista
 - jaetaan useisiin eri alaryhmiin



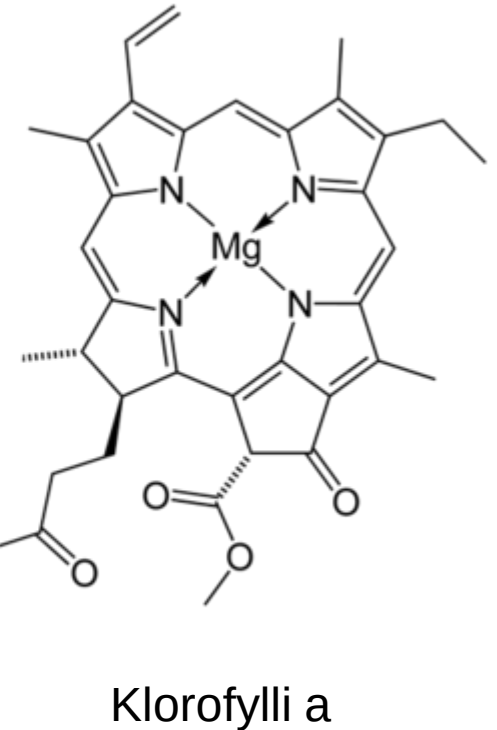
Catechin



Kermeshappo

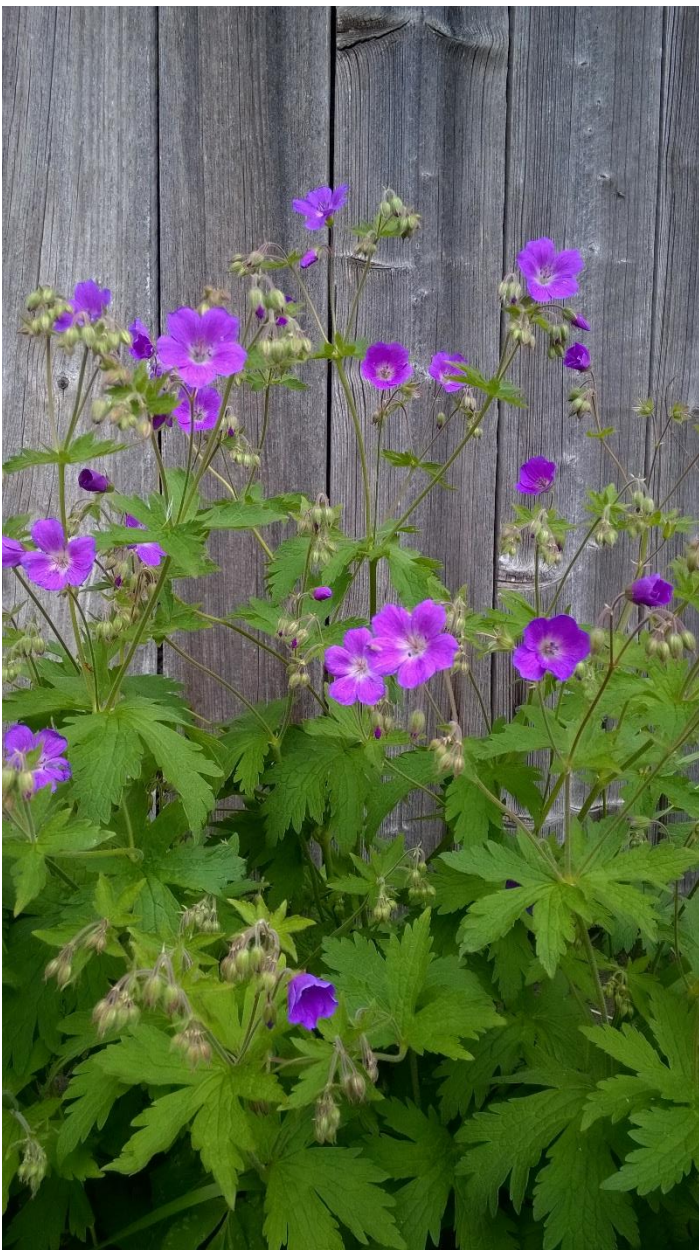


Astaxanthin



Klorofylli a

(Schweppe, 1993; Goodwin, 1988; Czygan, 1980)



Flavonoidit

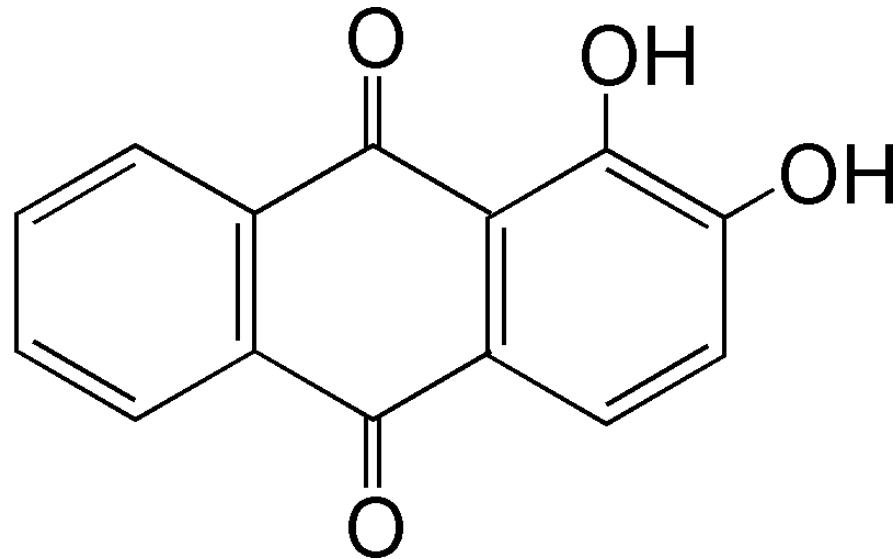
Flavonoidit jaetaan useisiin eri alaryhmiin.

- antosyanidit, punaiset, violetit ja siniset sävyt, marjoissa
- auronit, keltainen
- kalkonit, keltainen
- keltaiset flavonolit, keltainen
- värittömät flavonolit ja flavonit
- flavanonit
- dihydroflavonolit
- dihydrokalkonit
- leukoantosyanidit
- katekinit
- flavaanit
- isoflavonoidit

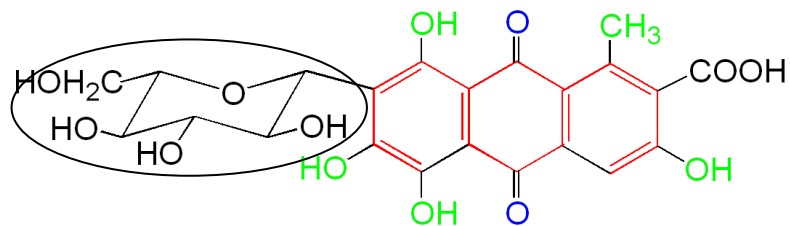
Useimmat värittömiä, mutta voivat olla vuorovaikutuksessa muiden flavonoidien kanssa muodostaen värillisen yhdisteen.

Väri kemian näkökulmasta

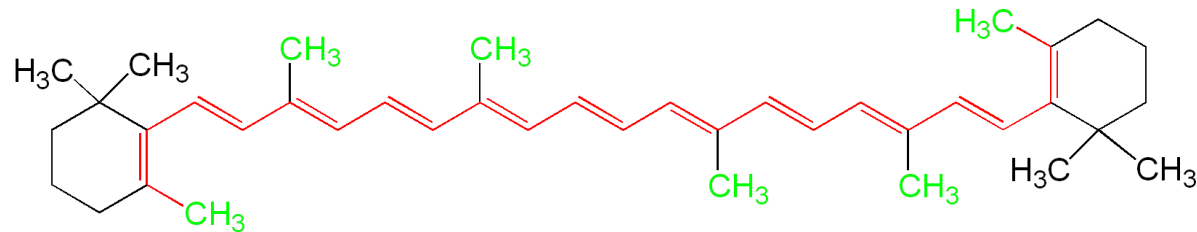
- Kemialliselta kannalta katsottuna väri on elektronien liikettä molekyylissä.



Alitsariini



Karmiinihappo



β -karoteeni

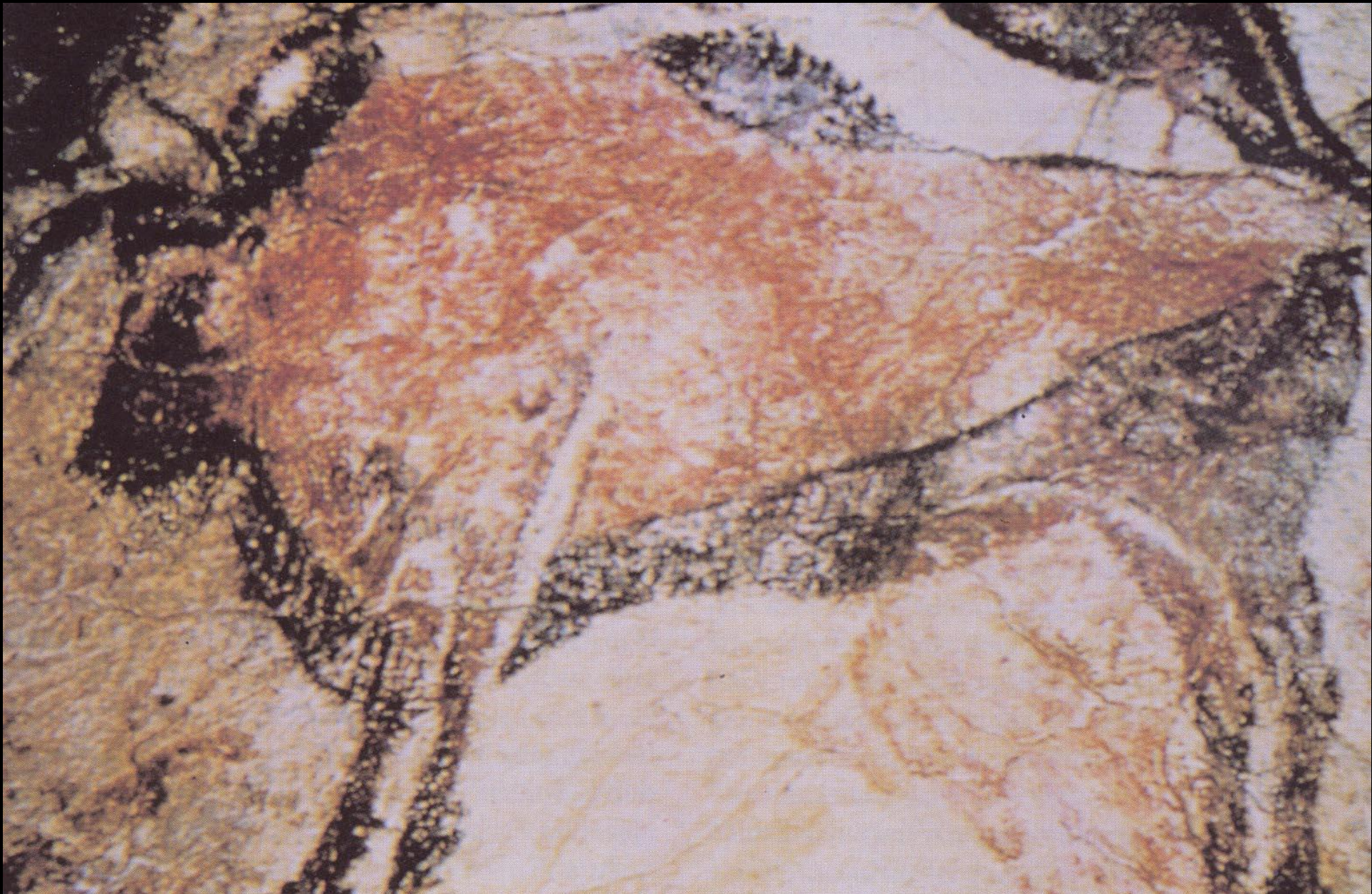
Karmiinihappo on kokenillin ja β -karoteeni porkkanan pääasiallinen väriaine.

Kromofori (väriä tuottava rakenne) on merkitty kuvaan punaisella, **auksokromi** (elektroneja luovuttava ryhmä) vihreällä ja **antiauksokromi** (elektroneja puoleensa vetävä ryhmä) sinisellä värillä.

Glukoosi, sokeriyksikkö, ei osallistu värin muodostukseen.

Luonnon väriaineet

DYES / vesiliukoiset väriaineet	PIGMENTS / ei vesiliukoiset, pigmentit
Orgaaniset yhdisteet	Epäorgaaniset yhdisteet, Orgaaninen yhdiste + metalli-ioni
Eliöistä, kasveista ja eläimistä	Maalajeista, metallisuolat
Liukenevat veteen	Veteen liukenemattomia

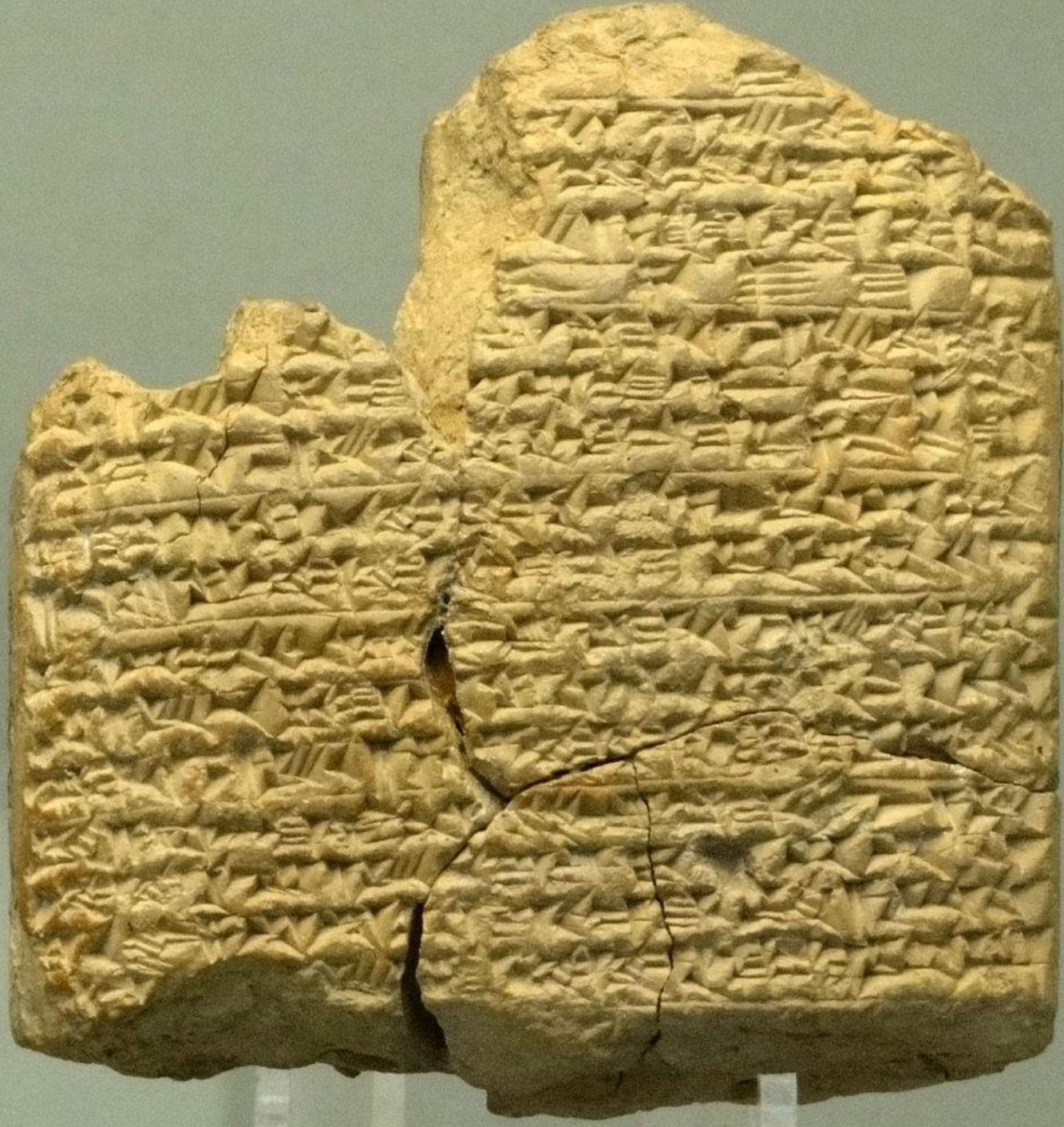


Altamiran luola (Pohjois-Espanja), 15000-9000 eaa.

Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

(Schweppe 1993)





(Uusbabylonialainen nuolenpääkirjoitus, 600 eaa., British Museum)

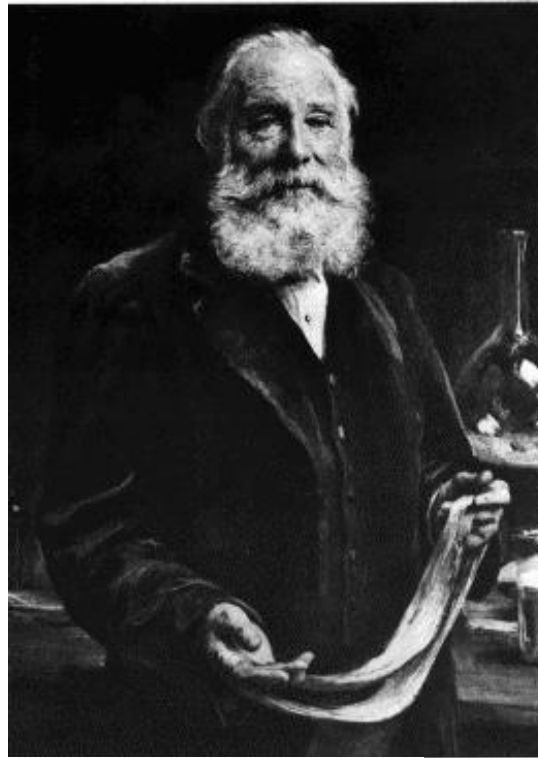
Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017



(Bayeux tekstiili, 1070-1080)

Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

- 1856 William Henry Perkin keksi Mauveine-väriaineen, joka oli ensimmäinen synteettinen tekstiiliväri
 - Yritti syntetisoida kivihiilitervasta kiniiniä lääkkeeksi malariaan
- Hyvin nopeasti synt. väriaineet korvasivat luonnonväriaineet
 - Mauveinista tuli välittömästi muotiväri, kuningatar Victoria
- Ensimmäisillä synteettisillä väriaineilla oli huonot värinkestot
 - Nykymittareilla, vaikka Perkin totesi värin valonkeston olevan riittävä
- Orgaanisen kemian alkutaival oli hyvin pitkälle väriainekemiaa
 - väriaineiden perusrakenteet oli keksitty 1800-l loppuun mennessä



(© Royal Society of Chemistry)



(1860's Jessie Benton Fremont, American, MFA Boston)



Synteettisten väriaineiden voittokulku

- Halpoja valmistaa
- Tasalaatuisia
- Saatiin suuria määriä helposti
- Yksinkertainen värjäysmenetelmä
- Tekokuitujen tulo markkinoille 1900-luvun alussa vaati uudenlaisten väriaineiden kehittämisen, koska eivät värjäytyneet luonnonväriaineilla
 - 1940 happovärit (polyamidi)
 - 1950 dispersiovärit (polyesteri)
 - 1956 reaktiivivärit (puuvilla)

Luonnonväriaineiden käyttöä

Orgaaniset, vesiliukoiset väriaineet (dyes)	Epäorgaaniset, väripigmentit (pigments & lakes)
Tekstiilit ja nahka - luonnonkuidut ja tekokuidut - värjäys ja kankaanpainanta	Kosmetiikka -meikit -saippuat
Kosmetiikka - hiusvärit - saippuat, voiteet	Värit materiaaleissa -lasipigmentit -maalit
Taiteilija tarvikkeet - musteet, vesivärit, maalaus	Taiteilija tarvikkeet - öljymaalit
Materiaaleissa - puu, muovit, paperi, jne.	Materiaalit -biomateriaalit, biohajoavat muovit
Elintarvikkeet - juomat, makeiset, leivonnaiset	
Muu käyttö -energian tuotanto: aurinkopaneelit, lääkkeet -palvelut	Muu käyttö -energian tuotanto: aurinkopaneelit, lääkkeet -palvelut

Tekstiili ja nahka

- Luonnonkuiduille:
suoravärit,
peitta-/metallikompleksivärit,
happovärit,
dispersiovärit,
kyyppivärit
- Tekokuiduille
dispersiovärit
- Värjäys ja kankaanpaino



Happovärit

Suoravärit

Kyypivärit

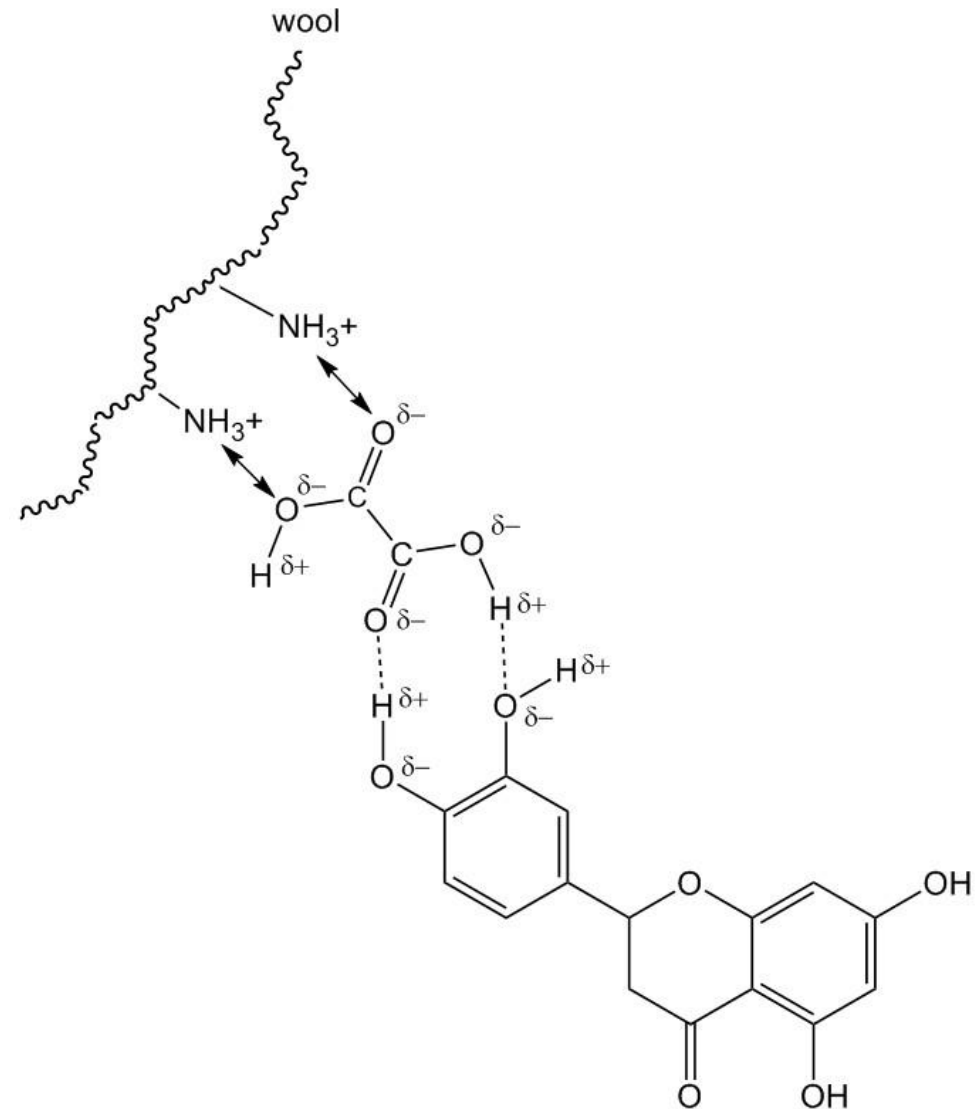
Dispersiovärit

Peittävärit

Kemiallinen sidos	Esimerkki
Kovalenttinen sidos	
Ionisidos	$\text{kuitu-NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{-OOC -värei}$
Vetysidos	
Van der Waals -voimat	
Hydrofobinen interaktio	
$\pi-\pi$ -interaktio	
Koordinaatiosidos	
M = metalli	
L = ligandi, esim. H2O	

Luonnonpuretteet

- Tanniinit
- Oksaalihappo



International Forum on Natural Dyes & Weft,
Taiwan lokakuu 2014



Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

Kankaanpaino luonnonväriaineilla

- tekstiilitulostus
- kaaviopaino: värillinen painopasta, puretepainanta
- kontaktipainovärjäys



Kosmetiikka

- Meikit
- Voiteet
- Saippua
- Hiusvärit



Taiteilijatarvikkeet

- Musteet
- Vesivärit
- Öljyvärit
- Pastelliliidut



Juomat ja ruoka

- mehut ja virvokkeet
- makeiset
- leivonnaiset
- juustot



Väriaineina muissa materiaaleissa

- Hajoavat ja maatuvat materiaalit
- Eläinten ruoka ja rehu



Muu käyttö

- Elektroniikka
- Energian tuotanto: aurinkopaneelit
- Puolijohteet
- Lääkeaineet

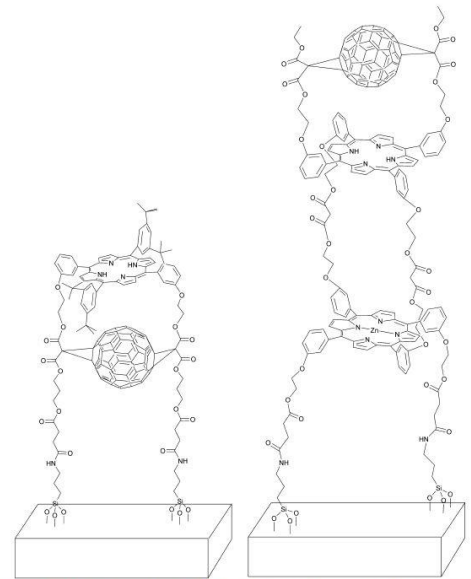


Fig. 8 Self-assembled monolayer structures of a porphyrin-fullerene dyad (left)¹⁶ and porphyrin-fullerene dyad combined with Zn porphyrin (right).¹⁶

(Lemmetyinen ym. 2012)



Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

Hyvinvointia luonnosta/metsästä

- Luonnossa liikkumisen edut ovat merkittävät.
- Tutkimusten mukaan
 - **viisi minuuttia** päivittäistä liikuntaa luonnossa riittää **kohentamaan mielialaa**
 - **20 minuuttia päivittäin laskee verenpainetta.**
 - Lisäksi elinvoimaisuuden ja hyvinvoinnin tunne kasvaa.
- Metsässä liikkuminen on **hyvää harjoitusta keholle**. Metsäpolut ovat pehmeitä ja siksi hyviä selkä- ja niska-hartia-vaivoista kärsiville.
- Poluilla astellessa venyttäviä ja rentouttavien liikkeitä tulee tehtyä luonnostaan.
- Tasapaino kehittyy.
- **Luonnontietämys lisääntyy**

DIY - Käsityöt

- Lisäävät aivojen hyvinvointia
- Luovuus ja innovatiivisuus lisääntyy
- Käden ja silmän koordinaatio kehittyy
- Hienomotoriikka kehittyy
- Mieli rentoutuu
- Stressi vähenee



Matkailu



Harrastajat

- Keskiaika, historia
- Käsityöt
- Taide



(Lycee Jules Verne of Sartrouville, France)



(Katarzyna Schmidt-Przewozna, Poland)

Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017



(Värjärikilta ry)

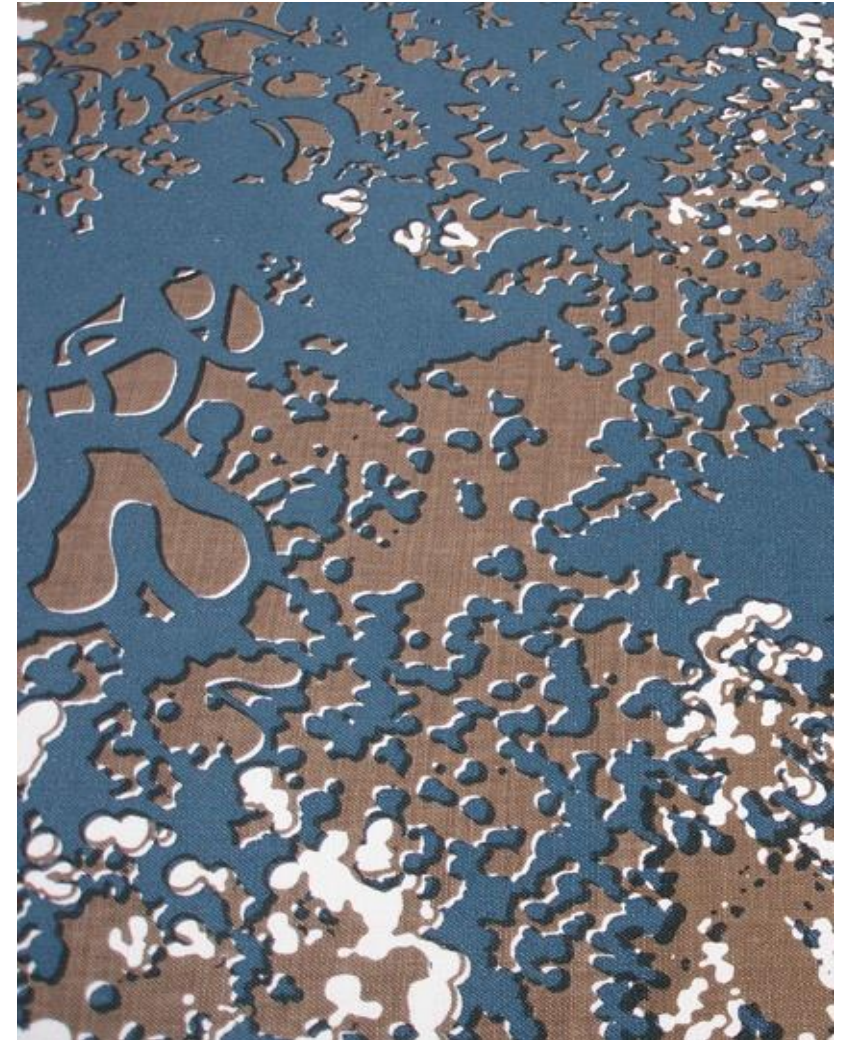
Luonnonväriaineet suuren mittakaavan yritystoiminnassa

Haasteita

- Väriaineen tuottaminen riittävän suurina ja tasalaatuisina määrinä
 - jauhe / liuos
 - väriaineen säilyvyys ja säilytys
- Värjäys- / painomenetelmät
 - Tasainen jälki
 - Värin pysyvyys, värinkesto
- Lopullinen hinta tuotteessa
- Kohderyhmä

Etuja

- Biosynteesien lopputuotteita -> biohajoavia
- Antibakteeriset ja UV-suojaavat ominaisuudet tuovat lisäominaisuuksia



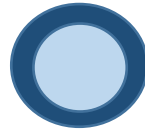
Värjäystuloksen parantaminen =
kuitujen parantaminen + väriaineiden parantaminen+
värjäysolosuhteiden parantaminen

- Lähtöaineiden maksimaalinen hyödyntäminen
- Energiankulutuksen minimointi
- Sivutuotteiden ja haitallisten aineiden tuotannon minimoiminen
- Turvallisemmat prosessit
- Lopputuotteiden korkea laatu

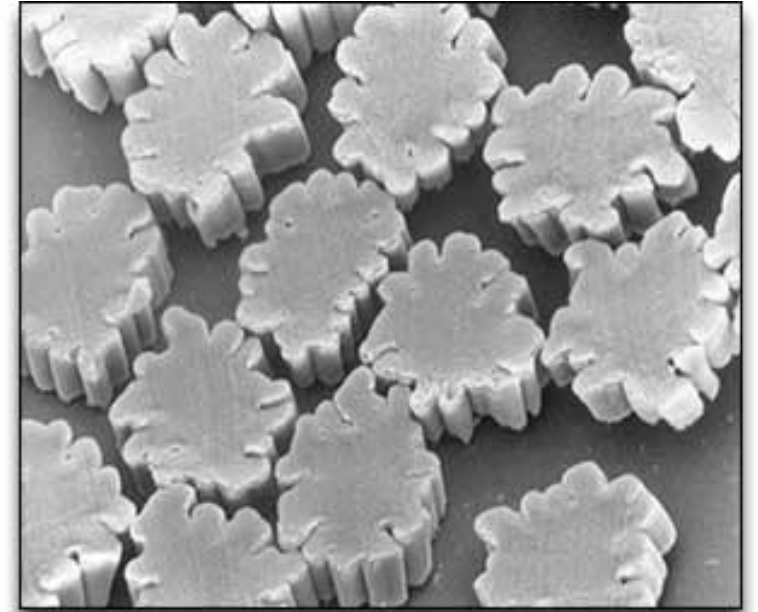
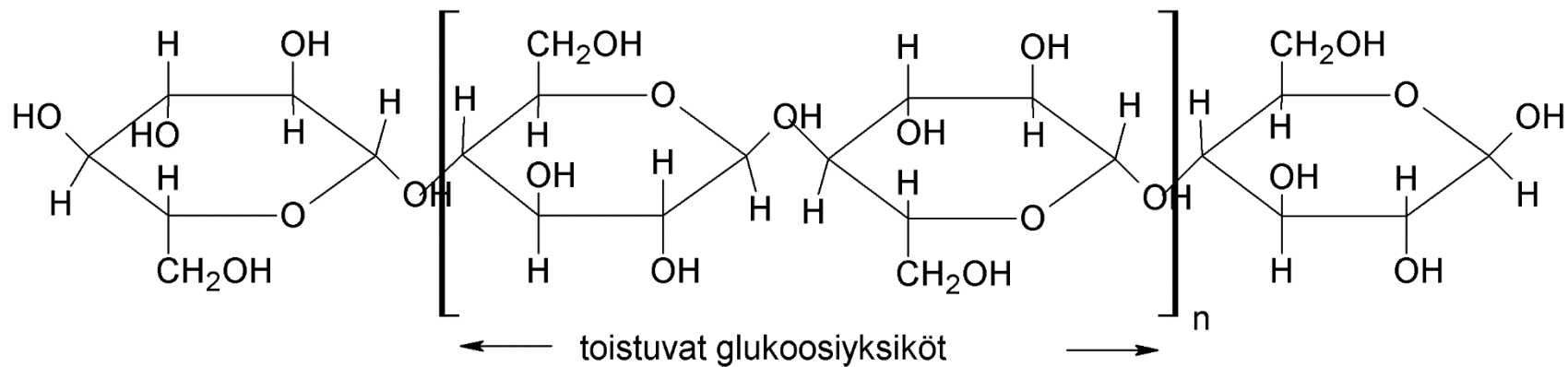
Kuitujen parantaminen

- Kuitujen modifioiminen

- Molekyyalitasolla -> reaktiiviset ryhmät
- Morfologisella tasolla -> pinta-alan lisäämien (mikrokuidut, profiloidut kuidut)
- Bi-komponenttikuidut



- Päälystäminen



Väriaineiden parantaminen

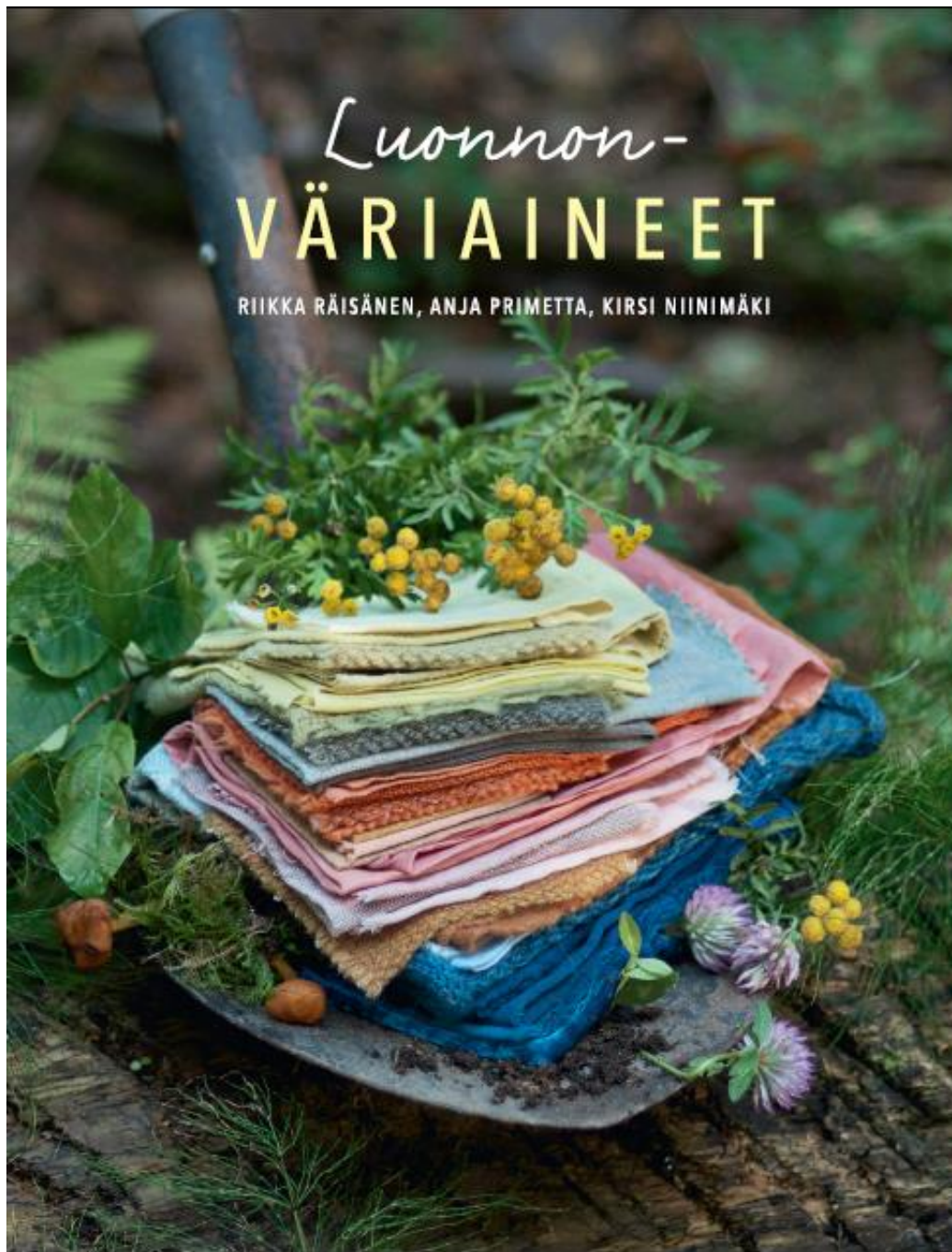
- Parempi värjäävyys, > 90 % kuituun (esim. bifunktionaaliset reaktiivivärit CO)
- Bifunktionaaliset reaktiivivärit-> vähemmän väriaineita jää väriliemiin
- Väriaineiden haittavaikutusten eliminointi
- Metallikompleksivärit-> käytetään vähän
 - raskasmetallit: Co, Cr, Cu
- Väriaineiden ja tuotteiden laatu: värinkeston ominaisuudet



Värjäysolosuhteiden parantaminen

- Energia- ja materiaalitehokkuus väriainetuotannossa ja värjäyksessä
- Tietokoneautomaatiikka, prosessiautomaatiikka -> optimointi, vähemmän virheitä
- Pienempi materiaali-väriliemi-suhde, 1:20 -> 1:5, 1:3,5
 - LLR (low liquor ratio) tai ULLR (ultra-low liquor ratio) värjäyskoneet
- Vähemmän vettä, vähemmän energiaa sen lämmittämiseen, vähemmän apuaineita
- Alhaisen lämpötilan värjäykset, 25-50 °C
- Väriaineliuosten kierrättäminen
- Normaalissa värjäyksessä tarvitaan useita huuhteluita värjäyksen jälkeen
- Superkriittinen hiilidioksidi (CO₂)
 - Ei tarvita vettä
 - CO₂ käytetään liuottimena, voidaan kierrättää 100 %:sti
 - Ei tarvita huuhteluja
 - Käyt termoplastisille kuiduille hyvin (tutkitaan myös muille kuiduille)
 - Kalliit koneet, korkean paineen kesto





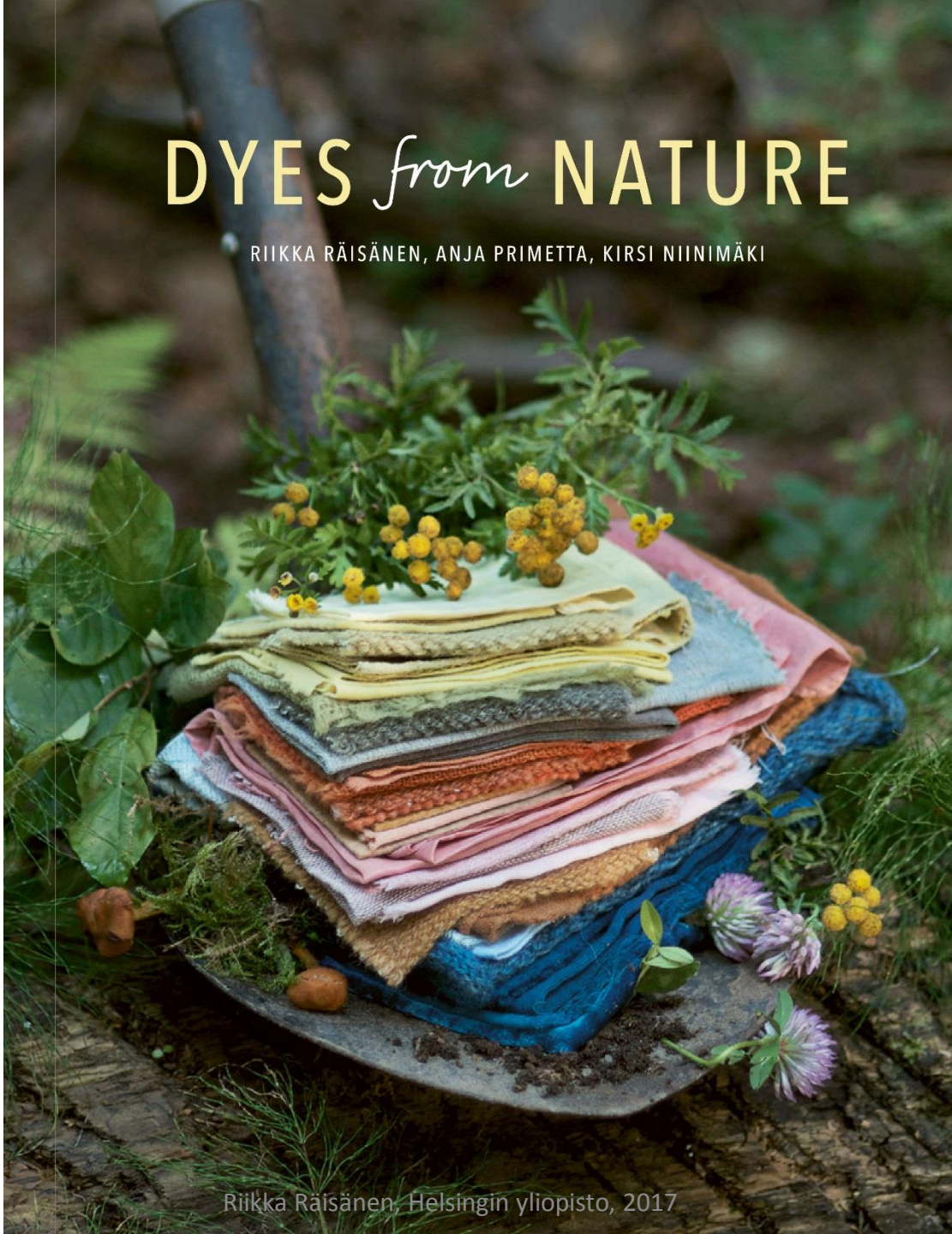
Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

Luonnon- VÄRIAINHEET

Kirja esittelee luonnonväriaineiden tarjoamia mahdollisuuksia erityisesti tekstiilisovellutuksissa, kuten värjäämisessä ja kankaan kuvioimisessa. Teoksessa keskitytään väriainelähteisiin, jotka kasvavat Suomen luonnossa tai soveltuvat viljeltäviksi ainakin maan eteläisissä osissa. Lukijalle esitellään eri lähteistä saatavat värisävyt sekä annetaan ohjeita värjäykseen ja kankaanpainantaan.

Perinteisesti luonnonväriaineet on yhdistetty pienimuotoiseen käsityöläisytyteen, mutta nykyään niitä voidaan hyödyntää jopa teollisen mittakaavan tuotannossa. Kirjassa pohditaan monipuolisesti luonnonväriaineiden ominaisuuksia, kuten ekologisuutta, UV-suojaavuutta ja antimikrobiaalisuutta.

Teos sopii tietokirjaksi ja värjäysoppaaksi luonnonväriaineista kiinnostuneille sekä oppimateriaaliksi taide- ja käsityöalan koulutuksiin.



DYES *from* NATURE

RIIKKA RÄISÄNEN, ANJA PRIMETTA, KIRSI NIINIMÄKI

Dyes from Nature

Plants, algae, fungi and insects have been used as dye sources for centuries. Focusing on the sources of dyes that grow wild, or are suitable for cultivation, in Northern Europe, this book explores the versatility, practical uses and environmentally safe applications of natural dyes, while at the same delving into their botany, chemistry and methods of dyeing. The focus is on the sources of dyes that grow wild, or are suitable for cultivation, in Northern Europe.

The reader is presented with details of dyes from different sources and information on dyeing practice accompanied by a wealth of beautiful photographic images that illustrate the possible tangible end results discussed in the narrative.

Dyeing has traditionally been linked with small-scale craftsmanship and many recipes for home dyeing together with guidance for textile printing are included. However the authors also show how natural dyes are now being utilised on an industrial scale and are becoming increasingly important as a source of renewable raw materials.

Archetype Publications

www.archetype.co.uk

Available in USA from JG Publishing

www.jgpubs.com

Kiitos!



Riikka Räisänen, Helsingin yliopisto, 2017

References:

- Räisänen, R., Primetta, A. & Niinimäki, K. 2015. Luonnonväriaineet. Helsinki: Maahenki.
- Banchero, M. 2013. Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review. *Coloration Technology*, 124(1), 2–17.
- Cardon, D. 2007. *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. London: Archetype.
- Easton, J. R. 2009. Key sustainability issues in textile dyeing. In Blackburn, R. S. (Ed.). *Sustainable textiles. Life cycle and environmental impact*. Woodhead Publishing in Textiles: Number 98. Cambridge, UK: Woodhead, pp. 139–154.
- Hunger, K. 2003. *Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Schweppe, H. 1993. *Handbuch der Naturfarbstoffe*. Landsberg/Lech: ecomed.
- Trotman, E. R. 1990. *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*. 6th Ed. Sevenoaks: Edward Arnold.
- Zollinger, H. 1991. *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 2nd Rev. Ed. Weinheim: VCH.