

植物天然色素染色可行性之研究-以柑橘素為例

Feasibility of Dyeing with Natural Colorants - in the Case of Hesperidin

李庭葳¹, 郭文貴¹, 李昱頻², 邱憶如¹

Ting-Wei Lee¹, Wen-Guey Kuo¹, Yu-Pin Lee², Yi-Ru Ciou¹

¹中國文化大學紡織工程學系, ²中國文化大學資訊傳播研究所

¹Department of Textile Engineering, Chinese Culture University

²Department of Information Communications, Chinese Culture University

郭文貴: kuow@staff.pccu.edu.tw; 李庭葳: twlee12311994@gmail.com

摘要

本實驗採用柑橘皮作為材料，萃取其色素，並且探討染色之可行性。在不同濃度及 pH 條件下，觀察主吸收波長與吸光度值，對柑橘皮天然色素做再現性分析，並以硫酸亞鐵、氯化錫、硫酸銅，三種媒染劑對聚酯織物染色，比較其表觀濃度、上色率，及染色堅牢度。實驗結果顯示，柑橘皮色素萃取液再現性之變異係數為 31%，染色使用硫酸亞鐵作為媒染劑有最高的表觀濃度，染色堅牢度方面，則以氯化錫為最佳，可達到 4 級至 4-5 級。

關鍵字：植物色素、媒染劑、柑橘

Abstract

In this experiment, citrus peel was used as a material, extracted to obtain the colorant of its own. The dyeability of citrus on textiles in various concentrations and pH conditions, determination of its λ_{\max} wavelength and the reproducibility of the natural colorant (citrus peel) by the absorption value at the λ_{\max} are all discussed in this article. In addition, three kinds of mordant ferrous sulfate, stannic chloride, copper sulfate are also used in dyeing polyester fabrics with the natural colorant obtained from this experiment, and the apparent concentration, dye-uptake, and dyeing fastness of the specimens are also examined. The results show that the reproducibility of the natural colorant extracted from citrus peel is about 31% in the unit of coefficient of variation. And the ferrous sulfate mordant can have the highest dye-uptake concentration among all the mordants tested while the stannic chloride the best dyeing fastness, about reaching to 4 or 4-5 grade.

Keywords: Plant Colorants, Mordant, Citrus

前言

天然染料無毒、無害、無汙染，具有較好的生物可降解性，與環境有較好的相容性。因此，用天然染料代替某些有毒或汙染環境的合成染料，是一種對環境友好的染色方法[1]。

長久以來，人類所使用的染料皆取材於大自然，這些得自天然的傳統染料皆稱為天然染料，天然染料可以分為礦物性染料、動物性染料及植物性染料三類。其中又屬植物性染料的種類為數甚多，且色相分布也最齊全。植物性染料是指萃取自植物的有色物質，色素普遍存在於植物體內，如大家所熟悉的胡蘿蔔素、葉綠素等，在花和果實中的色素，因為色彩鮮豔而容易使人察覺到它的存在，但有一些重要的植物染料卻不是那麼顯著。他們可能是存在於樹皮中，構造複雜的化學物質，有的可能必須藉助媒染劑的作用來幫助顯色。大部分的植物色素都很容易於日常狀態下消逝，只有一些能耐久不被氧化的才能作為染料。在早期，人們把大自然植物色素取出或把礦石磨成粉末加入水中調和，得到天然的顏色，再將這些顏色用在衣物、家飾、配件、畫圖顏料、化妝品上[2]。

柑橘類水果為台灣分佈最廣，產量最高及產值最大之果樹。全世界的柑橘類水果每年產量為 8 千萬噸，平均有 34%被榨成果汁，主要產地如巴西和美國，柑橘類水果榨汁率更達到 96%，所剩餘柑橘果皮目前可作為果膠、精油、牛飼料的來源及製成水果醋。但仍有大量果皮幾乎都被廢棄或燃燒並未充分利用[3]。

柑橘果皮含多酚類化合物，其中類黃酮為廣泛存在於植物組織細胞中的一種天然物。為植物的二次代謝產物，在植物體內除了具有阻斷紫外線、防止病蟲害、調節其生長及分化功能之外，亦是提供植物顏色以及風味的來源。1983 年，Walter de Gruyter 學者將類黃酮物質定義為：自然界中一群含有苯基系統之色素物質[4]。本文選取柑橘果皮作為研究材料，將萃取出的染料對聚酯織物進行染色情形探討。

理論

柑橘類黃酮之化學結構

類黃酮為植物中的多酚類物質，其名稱源自於拉丁語之 flavus，為黃色的意思，是普遍存在於植物細胞的一種黃色色素，化學式為 2-phenyl-benzo- α -pyrones，主要以 flavan 為核心，以兩個六碳的苯環 (A、B 環)和一個三碳環(C 環)以 C6-C3-C6 的骨架組成(圖一)。其中的 A 環主要是由葡萄糖代謝過程中所衍生之三分子丙二醯基輔酶 A(malonyl-coenzyme A)所合成；B 環及 C 環則是經由葡萄糖代謝途徑中所生成的肉桂酸(cinnamic acid)及其還原產物香豆酸(coumaric acid)所合成的。每個環上的碳皆可以接上許多官能基，包括羥基、甲氧基等；除此之外亦可以接上各種醣基，如葡萄糖、鼠李糖、阿拉伯糖等，形成醣苷化合物，因此類黃酮的種類十分繁多[3-5]。

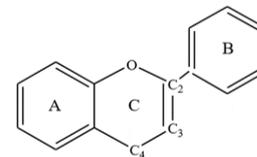


圖 1 類黃酮的基本結構

植物性染料發色與萃取原理

植物性染料與合成染料不同的地方是植物性染料不能直接用於染色，其原因有二：一是自然界中很少見到游離的天然色素，植物內可用的色素多存於其根、莖、葉、花和果實之中，幾乎全是以多元葡萄糖形式存在於植物體內。染色前如果不設法把其間相連的鍵打斷，則會因為多個葡萄糖的大分子結構所產生的空間位阻效應，使色素難以和纖維結合，缺乏染着力；二是植物中所含的染料量較少，達不到理想的染色濃度。因此必須透過如水煮法或浸泡法等方法來將植物中的有用色素溶出，分散於水中，形成染液[6]。

染料之發色

大部分有色物質本身不發光，因此在黑暗中是看不到的，也就是說光線存在時才能顯示出顏色。當光照射到有色物質時，有色物質會選擇性地吸收某些波長的光，並將其餘的光反射而使人眼產生顏色的感覺。眼睛所能感受的光之波長為 380~780nm，因此此區域稱為可見光區。由於染料能夠強烈地選擇吸收可見光某一部份的波長，因此能夠顯現出顏色，其所顯現的顏色即為吸收波長的互補色。吸收光線的波長、顏色及互補色之關係圖如表 1 所示。

表 1 光線的波長、顏色及其互補色

顏色	紫	藍紫	藍	藍綠	綠	黃綠	黃	黃紅	紅	紅紫
波長	400	425	450	490	510	530	550	590	640	730
	425	450	490	510	530	550	590	640	730	800
互補色	黃綠	黃	黃紅	紅	紅紫	紫	藍紫	藍	藍綠	綠

變異係數分析原理

變異係數分析可用來判斷實驗因子的顯著與非顯著，變異係數愈大則代表樣本間差異愈大，愈不平均，當百分誤差 $CV\%=0$ 則代表完全無誤差[7]，其公式如下：

$$CV\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \times 100\%$$

媒染劑應用原理

大多的天然染料只能對特定的纖維進行染色，同時天然染料也比化學合成染料不易標準化，堅牢度差，固色率低，這是因為染料分子與纖維材料間缺乏強大的吸附性與結合力，為了強化纖維的著色力，利用植物色素可與金屬離子形成配位絡合的鍵結，並抓住更多的色素染著於纖維上來增加染色堅牢度。不同的金屬離子與染料的配位結合，由於吸收波長的位移效應不盡相同，故其發色的色相亦不相同[8]。

Kubelka-Munk 原理

有色物質對光的吸收帶與反射率的關係，通常以入射光波長 λ (nm) 為橫座標，相對反射率 $R\%$ 為縱座標作圖。當入射光照射於不透明有色物質時，除少量鏡面反射外大部分光線進入纖維內部，發生光的吸收與散射。於織物的反射率測試中，吸收光的物質主要是染料，染料濃度愈高時，吸收強度越大，反射強度越小[6,8]。染料濃度與反射率之關係式：

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

R：最大吸收波長的反射率

K：吸收係數，代表無限厚平面介質中，照射入射光後介質對光的吸收率

S：散射係數，代表無限厚平面介質中，照射入射光後介質對光的散射率

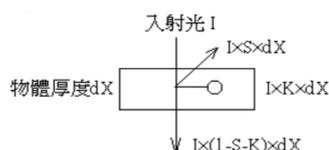


圖 2 吸收和散射之關係

實驗

實驗器材

- (1) 柑橘皮
- (2) 乙醇
- (3) 硫酸亞鐵
- (4) 氯化錫
- (5) 硫酸銅
- (6) 醋酸
- (7) 氫氧化鈉
- (8) 紫外線光譜儀
- (9) 分光測色儀
- (10) 摩擦試驗機 II 型

實驗流程

色素萃取 → UV 測試 → 染色 → 媒染 → 皂洗
→ 分光儀測色 → 織物色堅牢度測試

結果與討論

柑橘皮天然色素萃取再現性分析

將柑橘皮乾燥後磨粉，依不同材料用量 10g、20g、40g 加入乙醇溶劑萃取，得柑橘皮天然色素萃取液，每個材料用量個別萃取四次，主吸收波長皆在 438nm，其吸光度值如表 2 所示，而後進一步做再現性分析，可得變異係數為 31%、相關係數 0.94。

表 2 柑橘皮色素再現性分析

材料用量	萃取次數	
	I	II
10g	0.602017	0.830535
	0.609885	0.917413
20g	1.075730	1.476610
	0.744832	1.589937
30g	2.121030	2.514990
	1.967460	2.155810

(I:第一次萃取, II:第二次萃取, n:樣本數=4)

柑橘皮萃取天然色素 UV 光譜分析

1. 不同溶劑色素萃取之 UV 光譜分析

在溫度 60°C 下萃取一小時，使用丙酮、乙醇、石油醚萃取柑橘皮色素，比較三種溶劑萃取液之 UV 光譜。結果顯示如圖 3 及表 3，在可見光範圍 380-

780nm 內，測得主吸收波長 438nm，溶劑乙醇有最高的吸光度值 0.917413，其次為丙酮 0.583801，石油醚最低。

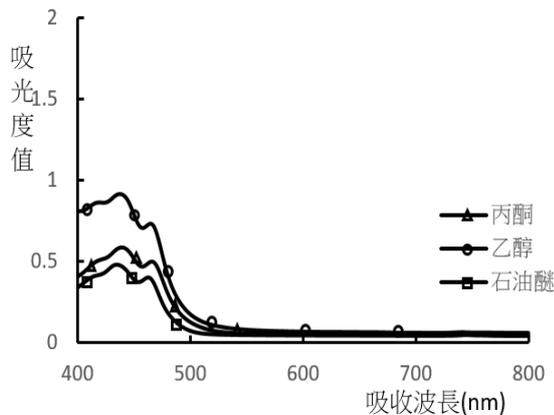


圖 3 不同溶劑色素萃取液之 UV 光譜

表 3 不同溶劑色素萃取液之吸光度值

項目 \ 溶劑	丙酮	乙醇	石油醚
主吸收波長(nm)	438	438	438
吸光度值	0.583801	0.917413	0.47437

2.不同濃度色素萃取之 UV 光譜分析

使用 150c.c.乙醇做為溶劑，分別萃取 10g、20g、40g 柑橘皮粉末，比較三種濃度萃取液之 UV 光譜。結果如圖 4 及表 4 所示，在可見光範圍內，主吸收波長為 438nm，吸光值隨著濃度 10g、20g、40g 提升而增加，分別為 0.917413、1.58937、2.15581。

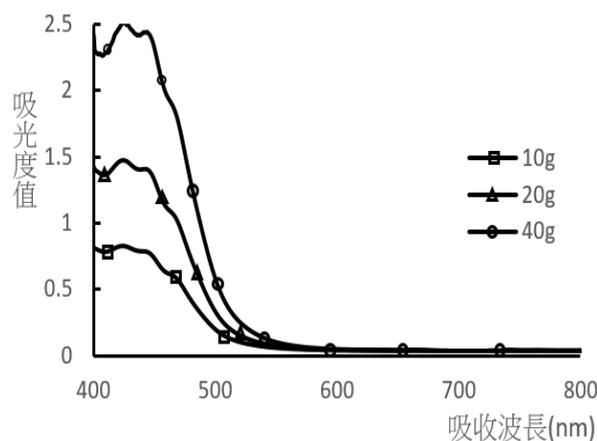


圖 4 不同濃度色素萃取液之 UV 光譜

表 4 不同濃度色素萃取之吸光度值

項目 \ 材料用量	10g	20g	40g
主吸收波長(nm)	438	438	438
吸光度值	0.917413	1.58937	2.15581

pH 影響柑橘皮天然色素 UV 光譜分析

在溫度 60°C 下，使用乙醇做為溶劑，調整 pH 值 4.5、5.5、6.5，總浴量 150c.c. 萃取 10g 柑橘皮粉末，比較酸鹼值萃取液 UV 光譜。結果如圖 5 及表 5 所示，在可見光範圍內，不同 pH 值主吸收波長在 400-440nm 之間移動，pH5.5 之主吸收波長 438nm 是三者中最向右，吸光度值最大為 0.917413；pH4.5 主吸收波長 400nm 值為 0.832838 是三者中最左；pH6.5 主吸收波長 420nm 吸光度值 0.805767。

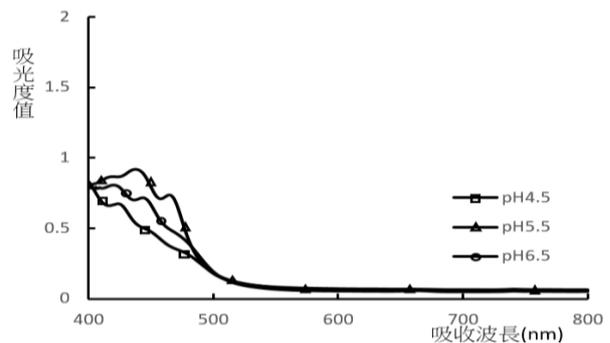


圖 5 不同酸鹼值色素萃取液之 UV 光譜

表 5 不同酸鹼值色素萃取液之吸光度值

項目 \ pH 值	4.5	5.5	6.5
主吸收波長(nm)	400	438	420
吸光度值	0.832838	0.917413	0.805767

柑橘皮天然色素對聚酯織物媒染之表觀濃度分析

將相同條件萃取出之柑橘皮天然色素萃取液，以溫度 90°C、浴比 1:30 對聚酯織物染色，加入硫酸亞鐵、氯化錫、硫酸銅三種不同媒染劑，觀察其染色布樣之表觀濃度(K/S)。結果如圖 6-圖 9 所示，主吸收波長在 440nm，其中以柑橘皮粉末 40g 色素萃取液濃度染色時，添加硫酸亞鐵媒染之布樣(圖 6)，有最高的表觀濃度值 11.906，添加硫酸銅次之，值為 7.893。相較於無添加媒染劑之布樣，添加媒染劑媒染之布樣皆有較高表觀濃度。

以上述表觀濃度值測試結果，根據一般合成染料染深色時達理想飽和濃度之反射率 R 約為 3%，亦即其 K/S 值為 15.86。試算此 12 塊布樣對應此理想飽和濃度之相對上色率，結果如表 6 所示，以柑橘皮粉末 40g 萃取液之染色布塊，在無添加媒染劑時相對上色率最低，僅 4%，添加硫酸亞鐵媒染後之相對上色率最高，達到 76%，硫酸銅次之為 50%。

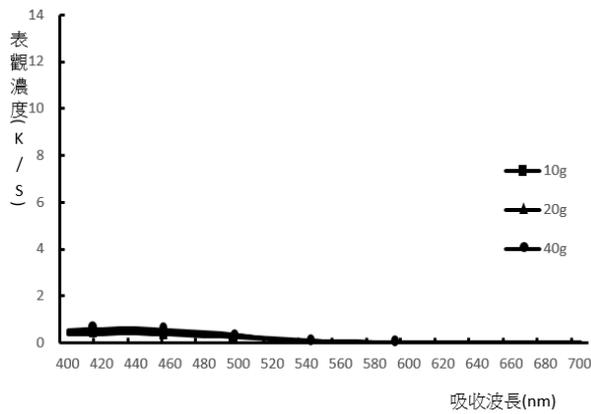


圖 6 無添加媒染劑布樣之 K/S

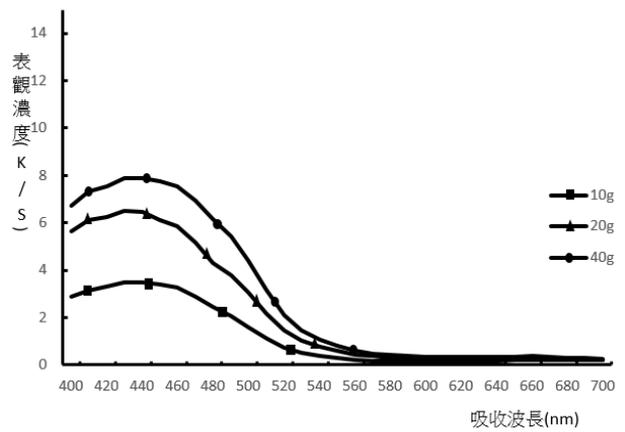


圖 9 添加硫酸銅媒染布樣之 K/S

表 6 染色後布樣之上色率(λ max=440)

項目	媒染劑				
	無	硫酸亞鐵	氯化錫	硫酸銅	
表觀濃度(K/S)	10g	0.390	2.985	0.839	3.489
	20g	0.529	5.952	1.447	6.518
	40g	0.600	11.906	4.463	7.893
相對上色率(%)	10g	2	19	5	22
	20g	3	38	9	42
	40g	4	76	28	50

柑橘皮天然色素對聚酯織物媒染之染色堅牢度分析

將染色後織物做色堅牢度測試，對其耐水洗及耐摩擦之變褪色和汙染進行評級。結果顯示如表 7-表 10，無添加媒染劑之耐水洗因原本上色率不高顏色較淺，固變褪色較不明顯，經灰色標評級為 4 級，添加媒染劑時變褪色以硫酸銅較明顯，為 3 級；水洗後對六纖維附布之汙染不嚴重，大多在 4 或 4-5 級，尤以添加氯化錫媒染時最佳。耐摩擦牢度測試中，乾摩擦牢度普遍情況良好，多為 4 或 4-5 級，濕摩擦部份多與乾摩擦牢度降半級至一級，在添加硫酸亞鐵媒染時相對較差，為 3 或 3-4 級。

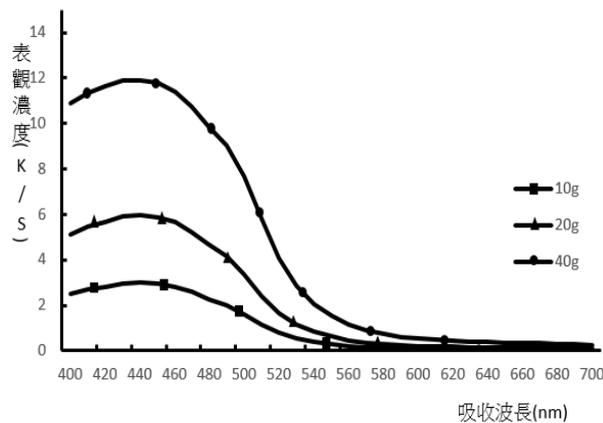


圖 7 添加硫酸亞鐵媒染布樣之 K/S

表 7 無添加媒染劑布樣之染色堅牢度

項目	堅牢度	耐水洗			耐摩擦					
		10g	20g	40g	10g		20g		40g	
		乾	濕	乾	乾	濕	乾	濕	乾	濕
變褪色		3-4	3-4	3-4	3	3-4	4	3-4	4	3
汙染	羊毛	4-5	4-5	4						
	壓克力	4-5	4	4						
	聚酯	4-5	4	4						
	尼龍	4-5	4	4	4	3-4	3-4	3	3-4	3
	棉	4-5	4-5	4-5						
	醋酸	4	4	4						

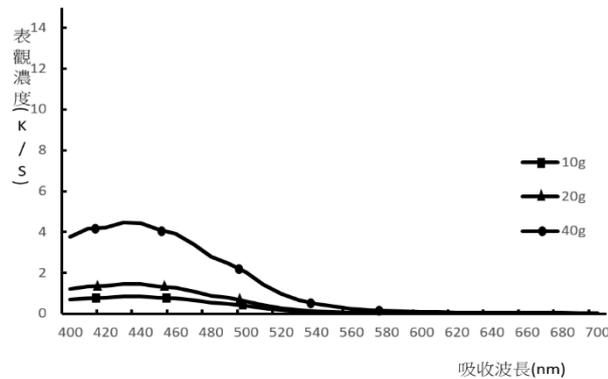


圖 8 添加氯化錫媒染布樣之 K/S

表 8 經硫酸亞鐵媒染布樣之染色堅牢度

項目	堅牢度	耐水洗			耐摩擦					
		10g	20g	40g	10g		20g		40g	
		乾	濕	乾	乾	濕	乾	濕	乾	濕
變褪色		4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4	4
汙染	羊毛	4-5	4-5	4						
	壓克力	4-5	4-5	4						
	聚酯	4-5	4-5	4-5						
	尼龍	4-5	4	4	4	3-4	3-4	3	3-4	3
	棉	4-5	4-5	4-5						
	醋酸	4-5	4-5	4-5						

表 9 經氯化錫媒染布樣之染色堅牢度

項目	堅牢度	耐水洗			耐磨擦					
		10g	20g	40g	10g		20g		40g	
					乾	濕	乾	濕	乾	濕
變褪色		3	3	3	4-5	4	4-5	3-4	4-5	3-4
汗 染	羊毛	4-5	4-5	4-5						
	壓克力	4-5	4-5	4-5						
	聚酯	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4	4	3-4
	尼龍	4	4	4						
	棉	4-5	4-5	4-5						
	醋酸	4-5	4	4						

表 10 經硫酸銅媒染布樣之染色堅牢度

項目	堅牢度	耐水洗			耐磨擦					
		10g	20g	40g	10g		20g		40g	
					乾	濕	乾	濕	乾	濕
變褪色		3-4	3-4	3-4	4-5	4	4-5	3-4	4-5	3-4
汗 染	羊毛	4-5	4-5	4-5						
	壓克力	4-5	4-5	4-5						
	聚酯	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4	4	4	3-4
	尼龍	4-5	4-5	4						
	棉	4-5	4-5	4-5						
	醋酸	4	4	4						

結論

1. 對柑橘皮色素萃取液之吸光度值做再現性分析，變異係數為 31%，相關係數為 0.94。
2. 柑橘皮色素萃取使用乙醇做為溶劑有最好效果，主吸收波長在 438nm；萃取液隨著材料用量增加而吸光度上升。
3. 條件固定，僅改變 pH 值對柑橘皮色素萃取，在 pH5.5 時有最深的效果。
4. 使用媒染劑硫酸亞鐵、氯化錫、硫酸銅染色，可以提高 K/S 值，其中又以硫酸亞鐵效果最好。
5. 柑橘皮天然色素對織物染色堅牢度之耐水洗變褪色牢度稍差，為 3 或 3-4 級，而污染部分普遍有 4 或 4-5 級；耐濕磨擦牢度較乾磨擦牢度降半級至一級，整體以氯化錫作為媒染牢度最佳。

參考文獻

1. 魏玉娟、柴爽連，天然染料的性質及其應用，河北科技大學紡織服裝學院，第四十三卷，第

六期，12-16 (2006)

2. 邱定中、郭文貴，紅肉火龍果對尼龍織物染色性之研究，華岡紡織期刊，第十四卷，第三期，236-242 (2007)
3. 呂學益，柑橘類果皮萃取物抗氧化性及抑制黑色素生成之評估，嘉南藥理科技大學生物科技所碩士論文，1-3(2007)
4. 吳偉華，柑橘果皮中 naringin 與 hesperidin 之定量分析及其抗氧化能力之探討，國立海洋大學食品科學系碩士論文，3-8 (2012)
5. 江佩錚，不同成熟度金柑抗氧化活性及其有效成分之研究，國立宜蘭大學食品科學系碩士論文，21-23 (2008)
6. 賴秀菁、林正榮，茶葉抽出物之木材染色，國立屏東科技大學木材工業系碩士論文，1-10 (2005)
7. 謝宗曄，簡化不同聚酯纖維無版熱轉印色彩校正流程可行性之研究，華岡紡織期刊，第十三卷，第三期，247-249 (2006)
8. 郭惠宜，植物性染料與金屬化合物染著棉纖維之色彩變化，逢甲大學紡織工程研究所碩士論文，13-19，23-54(2004)