



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# **Puretusaineiden jäämät luonnonvärjäyksen värjäysliemissä**

## **Alunalla ja rautasulfaatilla puretetun villan värjääminen punavyöseitikillä ja auringonkukalla**



Helsingin yliopisto  
Käyttätymistieteellinen tiedekunta  
Opettajankoulutuslaitos  
Käsityönopettajan koulutusohjelma  
Pro gradu -tutkielma  
Käsityötiede  
Joulukuu 2016  
Maarit Rytioja

Ohjaaja: Riikka Räisänen

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Käyttätymistieteellinen tiedekunta	Laitos – Institution – Department Opettajankoulutuslaitos
Tekijä – Författare – Author Maarit Rytioja	
Työn nimi – Arbetets titel – Title Puresaineiden jäämät luonnonvärjäyksen värjäysliemissä: Alunalla ja rautasulfaatilla puretetun villan värjäminen punavyöseitikillä ja auringonkukalla	
Oppiaine – Läroämne – Subject Käsityötiede	
Työn ohjaaja(t) – Arbetets handledare – Supervisor Riikka Räisänen	Vuosi – År – Year 2016
Tiivistelmä – Abstrakt – Abstract <p>Luonnonvarojen hyödyntäminen kestävästi ja monipuolisesti on tärkeää kehitettäessä ympäristömyötäisiä valmistusmenetelmiä ja tuotteita. Ekologisesti kestäville väreille ja värjäysmenetelmille on yhä enemmän kysyntää. Tässä tutkimuksessa selvitettiin millaiset värjäys- ja värinkesto-ominaisuudet on punavyöseitikistä (<i>Cortinarius armillatus</i>) ja auringonkukasta (<i>Helianthus annuus</i>) saatavilla luonnonväriaineilla. Lisäksi tutkimuksessa selvitettiin luonnonvärjäyksessä käytettyjen puresaineiden jäämiä värjäysliemissä. Puresaineita, esimerkiksi metallisuoloja, jotka voivat olla haitallisia ihmiselle tai ympäristölle, käytetään tehostamaan väriaineen kiinnittymistä värjättävään kuituun. Puresaineiden käyttösuositukset vaihtelevat värjäysohjeissa. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kuinka paljon värjäysliemeen jää kuituun kiinnittymätöntä puretetta ja onko puretejä jäämää ympäristölle haitallinen päätyessään viemäriin tai maaperään.</p> <p>Punavyöseitikillä ja auringonkukalla värjättiin villakangasta ja -lankaa. Värjättävä materiaali purettiin alunalla tai rautasulfaatilla värjäyksen yhteydessä. Punavyöseitikistä saatiin punaisen sävyjä ja auringonkukasta keltaisen ja vihreän sävyjä. Värien CIELAB -arvot vaihtelivat riippuen käytetystä puretteesta. Rautasulfaatin määrällä oli suurempi vaikutus värisävyyteen kuin alunan määrällä. Punavyöseitikillä värjättyjen näytteiden värin vesipesunkesto osoittautui tasaisemmaksi kuin auringonkukalla värjätessä. Värin valonkesto oli kaikissa värjäysolosuhteissa keskimääräinen, sen sijaan värin hankauksenkestot olivat pääosin hyvät. Puretteiden valinnalla tai määrällä ei vaikuttanut olevan johdonmukaista merkitystä värin valon- tai hankauksenkesto.</p> <p>Käytetty puresaine ei kiinnittynyt kokonaan kuituun. Metallijäämämääritelmät olivat korkeita ja osittain jopa korkeampia kuin ennen värjäystä. Esipureus kiinnitti puretteen kuituun parhaiten ja rautasulfaatti kiinnittyi värjättävään materiaaliin paremmin kuin aluna. Väriaine ja se miten värjäys tai esipureus oli tehty vaikutti puretejä jäämään, minkä vuoksi optimaalista puretemäärää on vaikea yleisesti päätellä. Kukin värjäys vaatii tarkemman selvityksen optimaalisen puretemäärän määrittämiseksi. Vaikka alumiini- ja rautajäämät ovat suuret suhteessa lisättyyn määrään, ne eivät ole kotivärjäriin käyttämissä mittakaavoissa haitallisia viemäriin kaadettuna.</p>	
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Luonnonvärjäys, villa, metallipurete, puretejä jäämää, värisävy, värinkesto, punavyöseitikki, auringonkukka	
Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited Helsingin yliopiston kirjasto – Helda / E-thesis (opinnäytteet) <span style="float: right;">ethesis.helsinki.fi</span>	

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Behavioural Sciences	Laitos – Institution – Department Teacher Education
Tekijä – Författare – Author Maarit Rytioja	
Työn nimi – Arbetets titel – Title Mordant remnants in natural dye baths: Dyeing wool with <i>Cortinarius armillatus</i> and <i>Helianthus annuus</i> using potassium aluminium sulphate and ferrous sulfate as mordants	
Oppiaine – Läroämne – Subject Craft Science	
Työn ohjaaja(t) – Arbetets handledare – Supervisor Riikka Räisänen	Vuosi – År – Year 2016
Tiivistelmä – Abstrakt – Abstract <p>Sustainable and diverse use of natural resources has a significant role in developing environmentally benign processes and products in the future. There is a growing need for ecological and natural dyes. The aim of this study was to examine the dyeing properties of the fungus <i>Cortinarius armillatus</i> and the stems and leaves of sunflower, <i>Helianthus annuus</i>. Also, the mordant remnants in natural dye baths were under investigation. Metal mordants are commonly used in natural dyeing to enhance the binding of the dye to the fibre. These auxiliary substances can be harmful to human health and the environment. The amount of the used metal mordant varies in the dyeing recipes. Therefore, the second object of the study was to find out how much of the mordant remains in the dyeing liquid after the dyeing process and to determine if the amount is hazardous to environment.</p> <p>Woollen fabric and yarn meta-mordanted with different concentrations of alum and ferrous sulphate were dyed with <i>C. armillatus</i> and <i>H. annuus</i>. The obtained shades were red from the <i>C. armillatus</i> and yellow and green from the <i>H. annuus</i>. The CIELAB values varied depending on the used mordant. The concentration of the ferrous sulphate had a greater impact on the colour than the concentration of the alum. The colour fastness to washing was more stable in the samples dyed with <i>C. armillatus</i> than dyed with <i>H. annuus</i>. The light fastness was moderate in all the dyeing conditions, whereas the rubbing fastness properties were generally good. The mordant or its concentration did not have consistent effect to the light or rubbing fastness.</p> <p>The applied mordant did not totally bind to the fibre. The amount of the remaining metal substances was high and even higher than the original amount. Mordants were bound to the fibre most effectively in the premordanting procedure. In addition, ferrous sulphate bound better to the dyed fibre than alum. The amount of the remaining mordant was affected by the dye and the dyeing procedure, therefore it was difficult to draw general conclusions about the optimal mordant concentrations. Although the aluminium and iron remnants were high compared to the original applied amount, their use is not environmentally hazardous in domestic scale applications.</p>	
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Natural dye, wool, metal mordant, mordant remnant, colour hue, colour fastness, <i>Cortinarius armillatus</i> , <i>Helianthus annuus</i>	
Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited Helsingin yliopiston kirjasto – Helda / E-thesis (opinnäytteet) <span style="float: right;">ethesis.helsinki.fi</span>	

## Kiitokset

Tämä tutkimus toteutettiin Helsingin yliopiston Opettajankoulutuslaitoksessa, Käsityönopettajan koulutuksessa. Kiitän ohjaajaani FT dosentti Riikka Räisästä mielenkiintoisen ja haastavan tutkimusaiheen ideoimisesta ja mahdollistamisesta, tutkimusavustajan tehtävästä Käsityönopettajan koulutuksessa kesällä 2015 sekä unohtumattomasta konferenssimatkasta Taiwaniin lokakuussa 2014. Lisäksi kiitän auringonkukkien keräämisestä sekä kaikesta avusta ja neuvoista koko tutkimusprojektin aikana.

Kiitän Tekstiiliteollisuus Oy:tä Kamena -villalangan lahjoittamisesta tutkimustyötäni varten.

Lopuksi kiitän perhettäni ja ystäviäni, jotka ovat kannustaneet ja tukeneet minua sekä osallistuneet konkreettisesti työn eri vaiheisiin niin sienien keräämiseen, lankojen vyyhteämiseen kuin oikolukuun ja kuvankäsittelyihin.

Helsingissä 7. joulukuuta 2016



Maarit Rytioja

# Sisällys

## LYHENTEET JA SYMBOLIT

1	JOHDANTO .....	1
2	LUONNONVÄRJÄYKSEN TEORIAA .....	3
2.1	Värikemiaa .....	3
2.2	Luonnonväriaineet .....	3
2.2.1	Punavyöseitikki .....	4
2.2.2	Auringonkukka .....	6
2.3	Villa värjättävänä materiaalina .....	8
2.4	Värjäysprosessi, puretteet ja puretus.....	11
2.4.1	Esipuretus .....	13
2.4.2	Puretus värjäyksen yhteydessä .....	13
2.4.3	Jälkipuretus .....	14
2.4.4	Aluna ja rautasulfaatti puretteina.....	14
2.4.5	Puretteen määrästä.....	15
2.5	Värjäyksen ympäristönäkökulmia .....	17
2.6	Värjäystuotteen väri ja laatu.....	19
3	TUTKIMUSTEHTÄVÄ JA TUTKIMUSKYSYMYKSET .....	22
4	TUTKIMUKSEN TOTEUTUS.....	24
4.1	Värijääminen.....	26
4.1.1	Materiaalit ja menetelmät .....	26
4.1.2	Väriliemen valmistaminen .....	27
4.1.3	Puretus värjäyksen yhteydessä .....	28
4.1.4	Esipuretus .....	30
4.2	Mittaukset ja testaukset .....	30
4.2.1	Värjättyjen materiaalien valmistelu.....	30
4.2.2	Värin määrittäminen CIELAB -arvoina .....	30
4.2.3	Värin vesipesunkesto-, valon-, hankauksenkestotestit .....	31
4.2.4	Metallipitoisuuksien mittaaminen .....	32
4.2.5	Metallipitoisuustulosten analysointi .....	33
5	TUTKIMUSTULOKSET JA NIIDEN TULKINTA.....	35
5.1	Kangas- ja lankanäytteiden värin määrittämis- ja värinkestotulokset .....	35
5.1.1	Väri CIELAB -arvoina .....	35

5.1.2 Värin vesipesunkesto .....	37
5.1.3 Värin valonkesto.....	40
5.1.4 Värin hankauksenkesto .....	41
5.2 Puretepitoisuudet värjäyksen jäteliemissä .....	42
5.2.1 Purettaminen alunalla .....	42
5.2.2 Purettaminen raudalla .....	45
6 LUOTETTAVUUS .....	48
7 POHDINTA .....	51
LÄHTEET .....	55

## LIITTEET

- LIITE 1 HSY: Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot
- LIITE 2 Värjäys- ja esipuretusliemien tiedot
- LIITE 3 Lieminäytteiden numeroinnin vastaavuustaulukko
- LIITE 4 Emissiospektrometrimittausten tulokset (26.3.2014)
- LIITE 5 Värinmuutos vesipesun jälkeen punavyöseitkillä värjätyissä kangas- ja lankanäytteissä
- LIITE 6 Värinmuutos vesipesun jälkeen auringonkukalla värjätyissä kangas- ja lankanäytteissä
- LIITE 7 Värinmuutos valotuksen jälkeen punavyöseitkillä ja auringonkukalla värjätyissä kangas- ja lankanäytteissä
- LIITE 8 Värinmuutos valotuksen jälkeen auringonkukalla värjätyissä kangas- ja lankanäytteissä

## Lyhenteet ja symbolit

$a^*$	värin punainen–vihreä -akseli CIELAB -väriavaruudessa
AAS	atomiabsorptiospektrometri
AATCC	Amerikkalainen tekstiilikemistien ja -värjäreiden järjestö (American Association of Textile Chemists and Colorists)
bl	bluer, sinisempi
br	brighter, kirkkaampi
$b^*$	värin sininen–keltainen -akseli CIELAB -väriavaruudessa
CIELAB	väriavaruusmalli
CO	puuvilla
d	duller, himmeämpi
D65	päivänvalon standardivalo
FeSO <sub>4</sub>	rautasulfaatti, rautavihtrilli
g	greener, vihreämpi
HK	hankauksenkesto
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut
ICP-OES	induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometri (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ISO	Kansainvälinen standardisoimisjärjestö (International Organization for Standardization)
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	aluna, kaliumalumiinisulfaatti
KW	Kruskal-Wallis -testi
$L^*$	värin valoisuusakseli CIELAB -väriavaruudessa
MWU	Mann-Whitney U -testi
$N_m$	metrinen numero, lankanumero
$p$ -arvo <sup>b</sup>	Bonferroni-korjattu $p$ -arvo
PC	parivertailu (pairwise comparison)
r	redder, punaisempi
SFS	Suomen Standardisoimisliitto
str	stronger, vahvempi
tex	lankanumero
Vis. arv.	visuaalisesti arvioitu
VK	valonkesto
vmp	värjättävän materiaalin paino
w	weaker, heikompi
WO	villa
WOB	pesuaine ilman optisia kirkasteita (without optical brightener)
y	yellower, keltaisempi,
Öko-tex	Kansainvälinen tekstiilien tutkimus- ja testausliitto (International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology)
$\Delta E$	värinmuutos

# 1 Johdanto

Luonnosta löytyy runsaasti sieniä ja kasveja, jotka sisältävät erilaisia väriaineita, joita voidaan käyttää hyödyksi tekstiilien värjämisessä. Näitä väriaineita on käytetty vuosisatojen ajan luonnonkuitujen värjäykseen. Luonnonvärjäys on ekologista, koska luonnonvärit itsessään eivät kuormita ympäristöä. Tekstiiliteollisuus käyttää pääosin synteettisiä eli keinotekoisia väriaineita. Synteettiset väriaineet ovat yhdisteinä erittäin kestäviä ja kertyvät siten jätevesiin ja edelleen luontoon saastuttaen ympäristöä.

Luonnonvärjäyksessä käytetään kuitenkin paljon apuaineita, joista kaikki eivät ole ympäristön kannalta turvallisia. Sienillä ja kasveilla värjätessä värjättävä materiaali puretaan joko ennen, jälkeen tai värjäyksen yhteydessä. Purettamisella tarkoitetaan värjättävän materiaalin käsittelemistä esimerkiksi metallisuoloilla tai luonnon omilla puretusaineilla, kuten oksaalihappoa sisältävällä raparperilla (Räisänen, Primetta & Niinimäki, 2015, 137). Puretusaineita käytetään, koska luonnonväriaineet eivät kiinnity kuituun riittävän hyvin ilman puretusta. Väriaine kiinnittyy pureteaineeseen paremmin kuin värjättävään kuituun ja purettamalla kuitu ennen värjäystä saadaan värjäystuloksesta kestävämpi kuin ilman puretusta. (Räisänen ym., 2015, 229.)

Metallisuoloilla purettaminen on helpompaa ja varmempaa verrattuna luonnon omiin puretusaineisiin. Käytetyin kemiallinen puretusaine on aluna eli kaliumalumiinisulfaatti. Lisäksi käytetään rautavihtrillia eli rautasulfaattia. Puretusaineet vaikuttavat myös värisävyihin ja esimerkiksi rautasulfaatti tummentaa värejä. Toisinaan värjäyksissä on käytetty myös tinakloridia ja kuparisulfaattia. Nykyään niiden käyttöä suositellaan välttämään, sillä ne ovat myrkyllisiä ja haitallisia vesieliöille. Luonnonvärjäysoppaissa todetaan, että käytettyjen kemikaalien määrä on vähäistä, joten värjäysliemet voidaan kaataa viemäriin tai maaperään. Ulkona liemi tulisi kaataa kuitenkin etäälle rannasta ja usein värjäävän tulisi vaihdella paikkaa, jonne liemi kaadetaan. Sitä kuinka paljon kemikaaleja jää liemeen, ei kerrota. Yleisimmän puretusaineen alunan kerrotaan kuitenkin kiinnittyvän lähes kokonaan värjättävään kuituun. (Tetri, 2013, 32–36.)



Luonnonvärit ovat herättäneet kiinnostusta paljolti niiden ainutlaatuisten ominaisuuksien ansiosta. Luonnonvärjäys ja sen kehittäminen on entistä tärkeämpää, sillä ekologisesti kestäville väreille ja värjäysmenetelmille on kysyntää. Luonnonvärjäyksessä käytettyjen puretteiden haitallisuus tunnetaan, mutta niiden käyttösuositukset vaihtelevat jonkin verran. Puretteiden käytöllä sanotaan olevan suurempi hyöty kuin haitta. Purettamisen avulla väristä saadaan pitkäkestoisempi, eikä kotivärjäriin värjäysliemeen jäänyt vähäinen määrä puretetta siten ole ongelmallista. (Räisänen ym., 2015, 231–232.) Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää kuinka paljon tuo vähäinen määrä todellisuudessa on ja olisiko se ympäristön kannalta kuitenkin mainitsemisen arvoinen. Tutkimuksessa tarkasteltiin kahden yleisimmän puretteen, kaliumalumiinisulfaatin (aluna) ja rautasulfaatin, kiinnittymistä villakuituun. Värjäysliemistä mitattiin värjäyksen jälkeen metallipitoisuudet, jotta saatiin tietää kuinka paljon alunaa ja rautasulfaattia jää kiinnittymättä värjättävään kuituun. Tarkoituksena oli saada tarkempaa tietoa liemeen jäävästä puretteen määrästä, sillä kiinnittymätön purete siirtyy liemen mukana viemäriin. Värjäysliemet valmistettiin kuivatuiista punavyöseitikeistä (*Cortinarius armillatus*) ja auringonkukan (*Helianthus annuus*) varsista ja lehdistä, koska näitä väriaineita on tutkittu vähän.

## **2 Luonnonvärjäyksen teoriaa**

### **2.1 Värikemiaa**

Väri ja värin havaitseminen ovat monimutkaisia prosesseja. Väri syntyy valon, silmän ja väriaineen keskinäisestä vuorovaikutuksesta. Materiaalissa olevat väriainemolekyylien elektronit pidättävät valonsäteestä tietyt aallonpituudet, jolloin vain osa heijastuu silmään aiheuttaen hermoärsyksen ja näköhavainnon väristä. Värit säteilevät eri aallonpituuksilla. Värihavaintoon liittyy myös havainnoijan oma tulkinta havaitusta väristä ja siksi värin näkeminen on fysiologisen, fysikaalisen ja kemiallisen luonteen lisäksi myös psykologinen prosessi. (Räisänen ym., 2015, 193.)

Väriaineiden kemiallinen rakenne vaikuttaa värin kiinnittymiseen kuidussa. Väriaineet voidaankin luokitella kemiallisen rakenteen, värjäysmenetelmän tai kiinnittymisen perusteella. Värjäysmenetelmän mukaan väriaineet voidaan jaotella peittäväriaineisiin, happoväreihin, kyyppiväreihin ja dispersioväreihin. Peittäväriaineilla (pureteväriaineilla) tarkoitetaan värejä, jotka kiinnittyvät värjättäviin kuituihin metallisuolojen avulla. Pureteväriaineet muodostavat metallisuolan kanssa veteen liukenemattoman positiivisen värihiukkasen, joka sitoutuu kuidun negatiivisiin hiukkasiin. Pääosa luonnonväreistä käyttäytyy edellä mainitulla tavalla, kuten myös tämän tutkimuksen väriaineet. (Räisänen ym., 2015, 203.)

### **2.2 Luonnonväriaineet**

Värjäysteollisuudessa käytetään suurimmaksi osaksi synteettisiä värjäysaineita, koska ne ovat edullisia, niiden käyttö on nopeaa ja tehokasta ja niitä on saatavilla suuressa mittakaavassa. Lisäksi synteettisten väriaineiden väriskaala on laajempi kuin luonnonväriaineiden. Synteettisten väriaineiden aiheuttamat haitat ympäristölle ja ihmisille ovat kuitenkin lisänneet viime aikoina kiinnostusta puhtaampina pidettyihin luonnonvärjäysmenetelmiin. (Kasiri & Safapour, 2014, 1.)

Luonnosta löytyy monenlaisia kemialliselta rakenteeltaan erilaisia väriaineita, kuten klorofyllejä, antrakinoneja, karotenoideja ja flavonoideja. Näiden kasvien tai sienten sekundaariaineenvaihdunnan tuotteiden tehtävänä on muun muassa

suojata kasveja taudeilta, eläinten hyökkäyksiltä tai vaikuttaa kasvien ja sienten lisääntymiseen. (Räisänen ym., 2015, 194.) Luonnonvärjäyksessä näiden väriaineiden kemiallisia ominaisuuksia hyödynnetään ja erilaisten menetelmien avulla ne saadaan kiinnittymään värjättäviin kuituihin.

Flavonoidit ovat vesiliukoisia yhdisteitä, jotka esiintyvät luonnossa pääasiassa glykosideina (Harborne & Williams, 2000, 499). Antrakinonit ovat useimmiten keltaisia, punaisia tai ruskeita ja niitä on käytetty laajalti värjäyksessä (Räisänen, 2002, 24–26). Antrakinonit ovat hyvin pysyviä yhdisteitä rengasmaisen rakenteensa vuoksi ja kestävät hyvin valoa (Sundström & Sundström, 1983, 36).

### **2.2.1 Punavyöseitikki**

Tässä työssä toisena väriaineen lähteenä käytettiin punavyöseitikkiä (*Cortinarius armillatus*), joka kuuluu Suomen lajirikkaimpaan seitikkien sienisukuun. Seitikkilajeja tunnetaankin yli parisataa, eikä niistä mikään ole kovin kelvoinen ruokasieni (Salo, Niemelä & Salo, 2006, 186). Punavyöseitikki kasvaa yleisenä koko Suomessa lehti- ja sekametsissä, tuoreissa kangasmetsissä ja tunturikoivikoissa koivun juurisienenä elokuusta syyskuuhun. Punavyöseitikki on ruokasieni, mutta sitä ei suositella ruokakäyttöön (Salo ym., 2006, 189). Se, kuten muutkin seitikkilajit voidaan hyvin helposti sekoittaa tappavan myrkylliseen suippumyrkkyseitikkiin.

Punavyöseitikki soveltuu erinomaisesti värjäyskäyttöön, sillä se on yleinen myös huonoina sienivuosina (Aittomäki, Colliander & Kotiranta, 2010, 100). Se on isokokoinen ja täyttää värjäyssienikorin nopeasti. Punavyöseitikin lakki on 4–10 cm leveä, nuorena puolipallomainen ja vanhempana laakeneva ja lakin reunat kääntyvät sisäänpäin (Kuva 1 ja 2). Lakin yläpinta on kuiva ja se on väriltään punaruskea. Heltat ovat harvassa, tasatyvisiä ja paksuja. Jalka on vaalean harmaanruskea, 6–16 cm pitkä ja noin 1–1,5 cm paksu. Se on tasapaksu, mutta tyvestä nuijamainen. Suojusjäte muodostaa punavyöseitikin tunnuspiirteet eli säännöllisiä punaisia poikkivöitä jalan pinnalle. Malto on harmaanvalkoista tai vaalean harmaan ruskeaa. Punavyöseitikin maku on mieto, mutta haju on epämiellyttävä ja retikkamainen. (Salo ym., 2006, 189.)



**Kuva 1** Punavyöseitikki (*Cortinarius armillatus*).



**Kuva 2** Punavyöseitikin poikkileikkauskuva.

Punavyöseitikkiä on käytetty värjäyksessä, mutta sen värjäysominaisuuksia, kuten värin vesipesun-, valon- tai hankauksenkestoa, ei ole aiemmin tieteellisesti tutkittu. Värjäysoppaissa suositellaan käyttämään punavyöseitikkiä runsaasti, sillä se sisältää kokoon nähden suhteellisen vähän väriainetta. Punavyöseitikki sisältää veriseitikin ja verihelttaseitikin sekä muiden seitikkilajien tapaan punaisia antrakinoniväriaineita (Räisänen ym., 2015, 46). Suurin osa punavyöseitikin

sisältämistä antrakinoneista on erilaisia endokrosiinien, dermoluteiinien ja dermorubiinien johdannaisia (Besl, Halbauer & Steglich, 1978, 294–295). Punavyöseitikistä saatava väri on vaalea ja ruskeansävyinen vanha roosa (Lundmark & Marklund, 2009, 200; Räisänen ym., 2015, 46). Tetri (2013, 121) kuvailee väriä ”vaalea persikkaan vivahtava” ja toteaa, että jälkivärjäysten väreistä tulee erittäin vaaleita, ”hailakoita”.

Punavyöseitikille on olemassa värjäysreseptejä, mutta ne poikkeavat hieman toisistaan. Reseptit eri sienilajien välillä vaihtelevat myös runsaasti, sillä sienien sisältämä värimäärä vaihtelee. Pääsääntönä voidaan ajatella, että tuoretta sientä tulee olla noin 10-kertainen määrä värjättävään materiaaliin nähden (Räisänen ym., 2015, 131), mutta punavyöseitikkiä suositellaan käyttämään 20-kertainen määrä (Aittomäki ym., 2010, 100). Kuivattua punavyöseitikkiä tulee olla saman verran kuin värjättävää materiaalia kuivana (Tetri, 2013, 121). Tetri (2013, 54) suosittelee purettamaan langan etukäteen ja käyttämään 10 % värjättävän materiaalin painosta (vmp) alunaa ja 5 % vmp viinikiveä. ”Luonnosta väriä lankoihin” -kirjassa sen sijaan suositellaan käyttämään 15 % vmp alunaa ja 10 % vmp viinikiveä (Aittomäki ym., 2010, 100). Myös käytetyn veden määrä vaihtelee resepteissä 5–9 litraan.

### **2.2.2 Auringonkukka**

*Helianthus annuus*, auringonkukka, on yksivuotinen mykerökukkainen koriste- ja hyötykasvi (Kuva 3). Kasvi on kotoisin Yhdysvalloista, josta se on levinnyt ympäri maailmaa. Auringonkukan siemeniä voidaan hyödyntää monipuolisesti. Siemeniä käytetään ruoanvalmistuksessa sellaisenaan ja niiden sisältämää öljyä voidaan hyödyntää niin elintarvikkeena kuin myös teollisuudessa esimerkiksi maalien ainesosana. Suomessa auringonkukkaa viljellään harvakseltaan ja luonnossa sitä esiintyy lähinnä lintujen talviruokinnan siemenistä levinneenä. Auringonkukka on varreltaan haaraton, hieman karvainen ruohokasvi, joka voi kasvaa jopa 3 m korkeaksi. Kukat ovat 5–40 cm leveitä mykeröitä, joiden laitakukat (jäljempänä terälehdet) ovat keltaisia. Lehdet ovat suuria, ruodillisia ja leveänpuikeita. Ne kasvavat varressa alempana vastakkain ja ylempänä kierteisesti varren ympärillä. Suomessa auringonkukka kukkii elo-syyskuussa. (LuontoPortti / NaturGate, 2016).



**Kuva 3** Auringonkukka (*Helianthus annuus*).

Auringonkukka tuottaa suuren määrän kasvimateriaalia, sillä se voi kasvaa useiden metrien korkuiseksi ja sen lehdet ovat isokokoiset. Luonnonvärjäyksessä auringonkukasta on käytetty useimmiten joko kukan terälehtiä tai kukan siementen kuoria (Flint, 2008, 52–56; Stevens, 2006, 2). Runsas kasvimateriaali, muulla tapaa hyödyntämättömät kasvin osat, kuten varret ja lehdet, voitaisiin hyödyntää esimerkiksi kasvivärjäyksessä.

Auringonkukan vihreiden osien väriaineet ovat pääasiassa flavonoideja. Pääasiallisimpia auringonkukan aglykoniflavoneja ovat luteoliini, nepetiini, hispiduliini, jakeosidiini ja nevadisiini, kun taas pääasiallisia aglykonikalkoneja ovat isolikiritigeniini ja 2'-4-dihydroksi-4'-metoksikalkoni (Rieseberg, 1987, 224–233). Auringonkukan kukat sisältävät muun muassa flavonoliglykosidiväriaineita ja lehdet muun muassa flavoni- ja kalkoniväriaineita (Rieseberg, 1987, 224–233). Auringonkukan terälehdistä saadaan keltaisen ja kullan sävyjä (Flint, 2008, 56). Kasvin siementen kuorista saadaan violetin sävyjä, (Flint, 2008, 52). Kasvin vihreistä osista saadaan keltaisen ja keltaisen vihreitä sävyjä, kuten lähes kaikista vihreistä kasvinosista, jotka sisältävät flavonoideja (Räisänen ym., 2015, 61). Auringonkukan varsilla ja lehdillä värjätessä voidaan soveltaa kasvivärjäyksen perusohjetta. Tuoretta kasvia tarvitaan 10-kertainen määrä värjättävään

materiaaliin verrattuna (Aittomäki ym., 2010, 22). Kuivattua kasvia sen sijaan tarvitaan saman verran kuin värjättävää materiaalia (Räisänen ym., 2015, 131).

### **2.3 Villa värjättävänä materiaalina**

Luonnonvärjäystä hyödynnetään yleisesti eniten luonnonkuituihin, joista erityisesti villan ja villalankojen värjäämiseen. Tekstiilikuidut voidaan jakaa joko niiden alkuperän mukaan luonnonkuituihin ja tekokuituihin tai niiden kemiallisen alkuperän mukaan orgaanisiin ja epäorgaanisiin kuituihin. Luonnonkuituja ovat kaikki kasvi-, eläin- ja mineraalikuidut. Tekokuituja ovat muunto-, synteettiset ja epäorgaaniset kuidut. Tekokuituja valmistetaan kemiallisin tai fysikaalisin menetelmin luonnon raaka-aineiden osista (esimerkiksi viskoosi) tai pienimolekyylisistä raaka-aineista (esimerkiksi polyamidi). Orgaanisia kuituja ovat kaikki kasvi-, eläin-, muunto- ja synteettiset kuidut. Epäorgaanisia kuituja ovat kaikki mineraalikuidut ja epäorgaaniset tekokuidut. Orgaaniset kuidut voidaan jakaa vielä selluloosa-, selluloosayhdistemuunto-, proteiini- ja muovikuituihin. Selluloosa- ja proteiinikuituihin luokitellaan sekä luonnon kasvi- ja eläinkuidut että selluloosa- ja proteiinimuuntokuidut. (Boncamper, 2011, 11–16.)

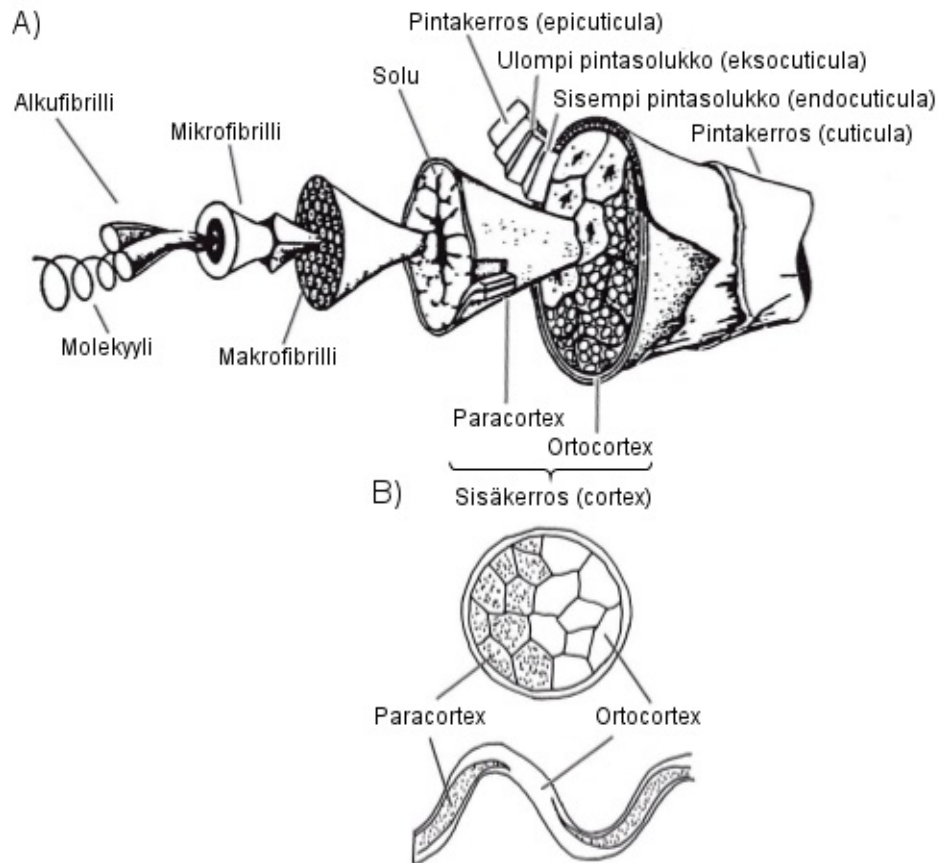
Tekstiilikuidun kemiallinen rakenne vaikuttaa värjäystävän valintaan ja värjäystuloksiin. Tämän takia tekstiilivärjäyksen yhteydessä kuidun kemiallinen alkuperä (orgaaninen/epäorgaaninen) on tärkeämpi tarkastelun kohde kuin se, onko kuitu alkuperältään teko- tai luonnonkuitu. Orgaanisten kuitujen perusosana on hiiliyhdiste ja epäorgaanisissa pääosassa on jokin muu rakenne. Kemiallisen alkuperän mukaan samaan ryhmään kuuluvilla kuiduilla on keskenään samanlaisia ominaisuuksia. (Boncamper, 2011, 11–16.)

Värjäytyvyys ja värin kesto ovat tekstiilikuidun tärkeitä ominaisuuksia. Värjäytyvyys riippuu käytetystä väriaineesta sekä kuidun kemiallisesta ja fysikaalisesta rakenteesta (Boncamper, 2011, 64). Tekstiilikuitujen värjäytymiseen vaikuttaa kuidun kemiallinen eli molekyylirakenne (Räisänen ym., 2015, 206). Kosteuden imukykyisten kuitujen värjäytyvyys on yleensä hyvä (Boncamper, 2011, 64). Vesi onkin olennainen tekijä värjäysprosessissa, sillä se kuljettaa väriaineen kuituun. Parhaiten värjäytyvät proteiinikuidut, kuten villa ja silkki, sillä ne ovat huokoisia ja

niiden kemiallinen rakenne on otollinen väriaineiden kiinnittymiselle. (Räisänen ym., 2015, 206.) Toinen värjäytyvyyteen vaikuttava tekijä on kuidun ja tekstiilin fysikaalinen eli morfologinen rakenne. Langan rakenne ja kierteisyys sekä kankaan tai neuloksen rakenne, sidos ja tiheys vaikuttavat kaikki värjäytyvyyteen. Mitä löyhäkierteisempi lanka ja harvaan kudotumpi rakenne tekstiilissä on, sitä parempi on sen värjäytyvyys. (Räisänen ym., 2015, 209.)

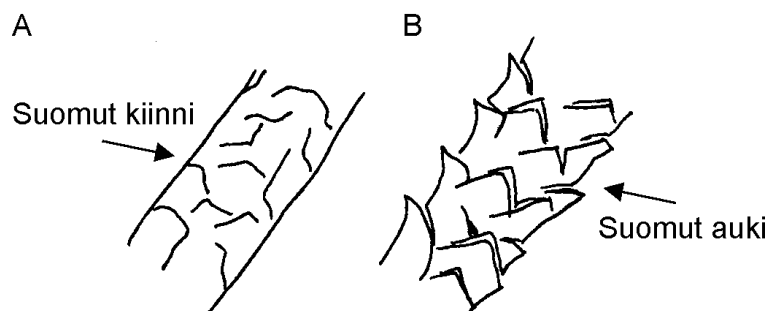
Villalla on hyvä värjäytyvyys huokoisen rakenteensa ja villamolekyylin runsaiden reaktiivisten ryhmien vuoksi. Sen monipuolisia ominaisuuksia voidaan hyödyntää värjäyksessä ja värjäystuotteiden käytössä. Villaa tuottavia lammassrotuja on noin pari sataa, minkä vuoksi villakuidun rakenne ja ominaisuudet vaihtelevat runsaasti (Boncamper, 2011, 158; Räisänen ym., 2015, 206). Villakuitu on tekstiilikuiduista kompleksisin (Boncamper, 2015, 165). Sen poikkileikkauksista voidaan havaita kolme pääkerrosta (Kuva 4A), pintakerros eli cuticula, sisäkerros eli cortex ja ydinkanava eli medula. Cuticula jakautuu vielä kolmeen eri kerrokseen, pintakerrokseen eli epicutilaan, ulompaan pintasolukkoon eli eksocuticulaan ja sisempään pintasolukkoon eli endocuticulaan. Epicutilan vahamainen pinta hylkii vettä ja suojelee villakuitua säältä. Cortex muodostuu kahdesta eri kerroksesta, para- ja ortocortexista. Näiden kahden rakenteen välillä vallitsee jännite, joka muodostaa villan kiharuuden (Kuva 4B). Ortocortex sitoo itseensä enemmän kosteutta kuin paracortex, mikä lisää kuidun kiharuutta. Cortexin kierteinen ja säikeinen fibrillirakenne tekee villasta joustavan. Kolme villamolekyyliä on kietoutuneena toistensa ympärille muodostaen alkufibrillin. Yksitoista alkufibrillia muodostaa mikrofibrillin ja nämä useammat mikrofibrillit muodostavat makrofibrillejä. Ydinkanava esiintyy vain karkeimmissa villalaaduissa. (Boncamper, 2011, 165–167.)





**Kuva 4** Villakuidun rakenne. A) Villakuidun rakenne- ja poikkileikkauskuva. B) Villakuidun sisäkerroksen poikkileikkauskuva sekä paracortexin ja ortocortexin välinen jännite, joka aiheuttaa villan kiharuuden. (Muokattu Boncamper, 2011, 166–167.)

Villa koostuu keratiinista eli valkuaisaineesta, joka muodostuu useista aminohappoketjuista (Sundström & Sundström, 1983, 19). Villapolymeerit ovat polaarisia ja kuitu on luonteeltaan amorfinen, jolloin väriaineiden kemiallinen sitoutuminen on helppoa (Boncamper, 2011, 175; Jokelainen, 1983, 72). Amorfisessa rakenteessa fibrillien spiraalinen kiertyminen on epämääräistä, jolloin värimolekyylit pääsevät tunkeutumaan polymeerin sisälle ja tavoittavat molekyylin reaktiiviset osat (Rippon, 2013, 60–66). Lisäksi villan kasteleminen aukaisee kuidun suomumaista rakennetta (Kuva 5) ja lisäten kiinnittymiskohtia väriaineille (Sundström & Sundström, 1983, 20). Värjäyslämpötila ei saa ylittää kiehumispistettä ja lämpötilan vaihtelun tulee tapahtua hitaasti, sillä muuten suomut jäävät auki ja villa jää karheaksi (Sundström & Sundström, 1983, 20).



**Kuva 5** Villakuidun suomumainen rakenne ja käyttäytyminen lämpimässä vedessä. A) Kuiva villakuitu ja B) lämpimässä vedessä kasteltu märkä villakuitu. (Muokattu Sundström & Sundström, 1983, 20.)

## 2.4 Värjäysprosessi, puretteet ja puretus

Luonnonvärjäys on monivaiheinen prosessi aina kasvien keräämisestä itse värjäämiseen. Ensimmäin kerätään tai hankitaan kasvit tai sienet, jotka käytetään joko tuoreena tai kuivatettuna. Kasvimateriaalista valmistetaan väriliemi keittämällä huolella pilkkottuja kasveja tai sieniä värjäysastiassa tunnin ajan. Pilkkomisella varmistetaan solurakenteiden rikkoutuminen, joka edistää väriaineen irtoamista väriliemeen (Räisänen ym. 2015, 131). Väriliemi siivilöidään kasvimateriaalista, minkä jälkeen lientä voidaan käyttää esikäsitellyn tekstiilimateriaalin värjäämiseen. Tekstiilimateriaalin esikäsitteilyt valitaan värjättävän kuidun ominaisuuksien ja halutun värjäystuloksen perusteella. Esimerkiksi rasvaiset villalangat on hyvä pestä ennen värjäystä. Värjättävä kuitu voidaan purettua ennen värjäystä, värjäyksen yhteydessä tai sen jälkeen. Lopuksi värjätty kuitu huuhdellaan huolellisesti ja kuivataan.

Purettamisella tarkoitetaan värjättävän kuidun käsittelemistä kemiallisilla tai luonnollisilla puretteilla niin, että väriaine kiinnittyy paremmin kuituun. Purete sana tulee latinankielestä *mordere*, purra (Cardon, 2007, 5). Aikaisemmin luultiin, että puretteet syövät kuitua niin, että siihen tulee tilaa värin imeytyä (Wickens, 1983, 34). Purete on kuitenkin aine, joka kiinnittää värin kuituun, lankaan tai kankaaseen, kiinnittymällä kuidun molekyyliin ja täten lisäämällä värimolekyyliille uusia kiinnittymispaikkoja kuituun (Lambert & Kendall, 2011, 139; Sundström & Sundström, 1983, 72).

Kemialliset puretteet ovat metallisuoloja, kuten esimerkiksi aluna, rautasulfaatti, tinakloridi ja kuparisulfaatti (Samanta & Agarwal, 2009, 389–390). Metallipuretteita käytettäessä voidaan hyödyntää viinikiveä (kaliumbitartraattia). Viinikivi tehostaa puretusta ja tekee väristä kirkkaan, koska se estää metallien muuttumista hydroksisakaksi. (Sundström & Sundström, 1983, 72.)

Erialaisten metallisuolojen käyttö puretteena vaikuttaa useimmiten värin lopputulokseen, joko halutulla tai ei toivotulla tavalla (Mussak & Bechtold, 2009, 330). Esimerkiksi rautapuretus saa aikaan tummia sävyjä ja alunapuretus vaaleita sävyjä, kun villaa värjätään värimataralla (Feiz & Norouzi, 2014, 2511–2514). Tutkimukset ovat myös osoittaneet, että purete vaikuttaa myös värin vesipesun- ja valonkeston. Nämä ominaisuudet ovat parempia puretetuilla verrattuna purettamattomiin värjäyksiin (Feiz & Norouzi, 2014, 2514; Räisänen, 1996, 45).

Luonnolliset puretteet ovat luonnosta saatavia aineita, kuten raparperin oksaalihappo (Räisänen ym., 2015, 137). Luonnollisten puretteiden käyttäminen on epävarmempaa kemiallisiin metallisuoloihin verrattuna, sillä kasvin sisältämien yhdisteiden määrä ei ole vakio. Tämän vuoksi puretuksen teho voi vaihdella, vaikka kasvia käytettäisiin aina saman verran. Metallisuolojen määrä voidaan kontrolloida ja pitää samana, jolloin värjäystulokseen vaikuttaa enää vain käytettävän väriaineen kulloinenkin koostumus. Tässä tutkimuksessa puretusmenetelmien käsittelyssä keskitytään metallisuolojen käyttämiseen puretteina.

Värjäyksessä käytetyn veden laatu vaikuttaa värjäystulokseen, sillä veteen liuenneet metallihiukkaset, kuten alumiini, rauta ja kupari, vaikuttavat värjäystulokseen samalla tavoin kuin erikseen lisätyt puretusaineet. Vesijohtovedessä näitä hiukkasia on jonkin verran, mutta toisaalta vesijohtoveteen lisätty kloori voi vaikuttaa värjäystuloksiin myös haitallisesti (Aittomäki ym., 2010, 12.) Sadevesi kelpaa värjäykseen ja olisikin puhtainta vettä värjäystä ajatellen ilman saasteista, katoilta ja ränneistä tarttuvia metalleja ja muita epäpuhtauksia (Aittomäki ym., 2010, 12; Wickens, 1983, 26). Pehmeä vesijohtovesi soveltuu siis kovaa vettä ja sadevettä paremmin värjäykseen (Cannon & Cannon, 2002, 11).

Lisäksi on huomioitava, että alumiini- ja kuparikattiloista voi irrota värjäysprosessiin edellä mainittuja metalleja (Aittomäki ym., 2010, 11–12).

#### **2.4.1 Esipuretus**

Esipuretus tarkoittaa kuitujen purettamista ennen värjäystä. Esipuretus on Cardonin (2007, 12) mukaan ollut Euroopan yleisin puretustapa aina keskiajalta lähtien. Esipuretus mahdollistaa suurten määrien esivalmistelun samanaikaisesti, minkä jälkeen kuituja voidaan värjätä yksittäisissä pienemmissä erissä. Lisäksi esipurettaminen mahdollistaa väriliemen hyödyntämisen uudelleen useita kertoja. (Cardon, 2007, 12.) Esipuretuksessa aluna sekoitetaan pieneen tilkkaan kuumaa vettä ennen kuin se lisätään veteen. Kauttaaltaan kostutettu kuitu lisätään liemeen ja lämpötila nostetaan 90 °C. Kuidun annetaan värjäytyä tunnin ajan, ja sen jälkeen jäähtyä liemessä.

Mikäli värjääminen suoritetaan heti esipuretuksen jälkeen, kuitu puristetaan ylimääräisestä nesteestä ja sen annetaan jäähtyä huoneilmassa noin 15 min ajan, minkä jälkeen se lisätään väriliemeen. Jos kuituja ei värjätä heti esipuretuksen perään, tulee ne huuhdella, kuivata ja varastoida huolella tulevaa värjäystä odottamaan (Cardon, 2007, 13). Esipuretus mahdollistaa sen, että värjäysliemessä voidaan värjätä samanaikaisesti eri puretusaineilla esipuretettuja materiaaleja ja saada aikaan eri sävyjä (Cannon & Cannon, 2002, 14).

#### **2.4.2 Puretus värjäyksen yhteydessä**

Puretus voidaan tehdä myös samanaikaisesti värjäyksen kanssa (puretus värjäyksen yhteydessä, samanaikaispuretus). Tällöin värjäyksen kokonaisaika puolittuu samoin kuin värjäyksessä käytettävän veden ja energian määrä. Purettaminen värjäyksen yhteydessä nopeuttaa ja helpottaa koko värjäysprosessia. Purete liuotetaan siivilöityyn väriliemeen ja värjättävät kuidut lisätään vasta, kun purete on liennut kokonaan. Tämän jälkeen kastellut kuidut lisätään väriliemeen ja liemi kuumennetaan hiljalleen 90 °C. Kuidun annetaan värjäytyä tunnin ajan, minkä jälkeen liemi jäähdytetään. Lopuksi kuitu nostetaan liemestä, ylimääräinen väriliemi puristetaan pois ja huuhdellaan.

Villaa värjätessä purettamalla värjäyksen yhteydessä saadaan aikaan hyviä tuloksia, varsinkin vaaleita värejä värjätessä (Cardon, 2007, 14). Sen sijaan Cannon & Cannon (2002, 14) mukaan, vaikka samanaikaispuretus vähentää kuidun käsittelyä ja nopeuttaa värjäysprosessia, värjäystulos ei ole paras mahdollinen, sillä väri ei välttämättä kiinnity kuituun samanaikaispuretuksessa yhtä hyvin kuin esipuretuksessa. Monet värjäysoppaat suosivat kuitenkin puretusta värjäyksen yhteydessä sen helppouden vuoksi ja esimerkiksi ”Luonnosta väriä lankoihin” -kirjan kaikki värjäysohjeet on laadittu samanaikaispuretuksen mukaisesti (Aittomäki ym., 2010, 13).

### **2.4.3 Jälkipuretus**

Jälkipuretus mahdollistaa värisävyn muuttamisen vielä värjäyksen jälkeenkin. Värisävyä voidaan muokata jälkipuretuksessa kirkkaammaksi ja vahvemmaksi. Jälkipuretus mahdollistaa myös useamman eri sävyn aikaan saamisen samasta värjäyserästä, sillä osa kuiduista voidaan poistaa liemestä ja lisätä jälkipuretukseseen. Jälkipuretuksessa kuidut poistetaan väriliemestä, minkä jälkeen purete liuotetaan väriliemeen. Kuidut lisätään liemeen ja niiden annetaan värjäytyä vielä 15–30 min, kunnes haluttu väri on saatu aikaiseksi. Lopuksi kuitu huuhdellaan ja kuivataan. (Cardon, 2007, 14–15.) Jälkipuretuksessa käytetään usein sellaisia metallisuoloja, jotka ovat herkkiä haurastuttamaan kuituja. Jälkipuretuksessa puretteen vaikutusaika on noin 50–75 % lyhyempi kuin esipuretuksessa tai samanaikaispuretuksessa.

### **2.4.4 Aluna ja rautasulfaatti puretteina**

Luonnonvärjäyksessä yleisesti käytettyjä kemiallisia puretteita ovat muun muassa aluna ja rautasulfaatti. Aluna, kaliumalumiinisulfaatti ( $KAl(SO_4)_2$ ) on eniten käytetty puretusaine. Sen saatavuus ja soveltuvuus erilaisille materiaaleille on hyvä. Aluna on olomuodoltaan kiinteää ainetta. Luonnonvärjäyksessä käytetään tavallisesti teknistä laatua, joka on valkoista kiteistä jauhetta.

Alunalla purettaminen vaikuttaa värisävyyden vähiten kaikista metallisuoloista (Cardon, 2007, 12). Aluna ei ole vaarallinen aine, mutta sitä tulee käsitellä huolellisesti asiaankuuluvien työhygieniakäytäntöjen mukaisesti. Alunan käsittelyssä on käytettävä suojakäsineitä, vältettävä pölyn hengittämistä ja

varottava kemikaalin joutumista iholle ja silmiin. (Kemikaalien käyttöturvallisuustiedote, 2016).

Rautasulfaatti ( $\text{FeSO}_4$ ) vaikuttaa värjäyksessä aikaansaatuun värisävyyneen. Rautasulfaattilla puretetaan tavallisesti jälkipuretuksessa, koska rautasulfaatti haurastuttaa pitkässä värjäysprosessissa värjättävää materiaalia, erityisesti villakuitua (Räisänen ym., 2015, 229). Rautasulfaatti vaikuttaa värisävyyneen tehden siitä tummemman (Cardon, 2007, 39). Keltaiset värit rautasulfaatti muuttaa harmaan vihreiksi, punaiset värit harmaan ruskeiksi ja ruskeat värit harmaan ruskeiksi tai tumman ruskeiksi (Aittomäki ym., 2010, 15).

Toisin kuin aluna, rautasulfaatti on haitallinen aine. Rautasulfaatin käsittelyssä pitää olla erityisen huolellinen, sillä se on haitallista nieltynä ja se voi ärsyttää ihoa ja silmiä. Käsiteltäessä on käytettävä suojakäsineitä ja -laseja sekä hengityssuojainta. Kädet on pestävä aineen käsittelyn jälkeen. (Kemikaalien käyttöturvallisuustiedote, 2004).

#### **2.4.5 Puretteen määrästä**

Värjäysreseptien metallipuretteiden optimaalisesta määrästä on hyvin vähän tutkittua tietoa (Räisänen, 1996, 26-27; Räisänen, 2002, 50-51; Räisänen ym., 2015, 231). Lähes poikkeuksetta värjäysoppaat suosittelevat vähentämään metallipuretteiden määrää ja siirtymään entistä luonnonmukaisempiin menetelmiin. Tinasuolasta ja kuparisulfaattista on jo pitkälti luovuttu, sillä ne ovat erittäin haitallisia ympäristölle. Luonnonmukaisten puretteiden käyttäminen kuitenkin vähentänee aikaansaatavaa värikirjoa. (Aittomäki ym., 2010, 13). Liian suuri puretemäärä on tuhmaavaista ja lisäksi se vahingoittaa kuitua. Toisaalta liian pieni puretemäärä kiinnittää värin huonosti (Aittomäki ym., 2010, 15; Cannon & Cannon, 2002, 15). Taulukkoon 1 on laadittu koonti satunnaisesti valittujen värjäysoppaiden puretemääristä niin kotimaisesta kuin kansainvälisestä kirjallisuudesta 1970-luvulta aina 2010-luvulle asti. Värjäysreseptien puretemäärien suositukset vaihtelevat runsaasti. Alunan määrä prosentteina värjättävän materiaalin painosta vaihteli 7–25 % välillä ja rautasulfaatin määrä 1–25 % välillä (Taulukko 1).

**Taulukko 1** Luonnonvärjäysresepteissä käytettyjen alunan ja rautasulfaatin määrät ilmoitettuna prosentteina värjättävän materiaalin painosta.

Lähde (vanhimmosta uusimpaan)	Puretteen määrä (% vmp)	
	Aluna	Rautasulfaatti
<i>Kotimainen kirjallisuus</i>		
Hiironniemi, 1976 <sup>a</sup>	16	3,5
Hassi, 1981 <sup>a</sup>	12–16	4 ja 6
Klemola, 1984 <sup>a</sup>	7–13	3
Aittomäki ym., 2010, 15	10–20	1–4
Räisänen, 2015, 134	< 10	< 3
<i>Kansainvälinen kirjallisuus</i>		
Henningsen, 1975 <sup>a</sup>	15–20	-
Hansson, 1980 <sup>a</sup>	15	8
Wickens, 1983, 37	25	3
Lundgren, 1986 <sup>a</sup>	20–25	10
Cannon & Cannon, 2002, 14–15	18	5
Sundström, 2003, 27	15–25	15–25
Cardon, 2007, 13–15	15–25	< 3
Hardman & Pinhey, 2009, 19	8	5
Lambert & Kendall, 2011, 57–59	8	< 5

<sup>a</sup> Räisänen, 1996, 26 mukaan.

Cardonin (2007, 14–15) värjäysohjeen mukaan alunaa käytetään 15–25 % värjättävän kuidun kuivapainosta ja rautasulfaattia maksimissaan 3 % vmp. Molempien puretteiden ohella suositellaan käytettäväksi 6 % vmp viinikiveä (Cardon, 2007, 14–15). Nicolain & Nechwatalin (1994) tutkimuksen mukaan kuituun kiinnittymättömän alunan määrä jätevedessä kuitenkin lisääntyi, kun puretetta oli käytetty yli 10 % vmp (Räisänen, 1996, 47 mukaan). Lisäksi Räisäsen (1996, 34) tutkimus osoitti, että käytettäessä alunaa yli 20 % vmp, se saostuu värjäyskattilan pohjalle ja osa siitä jää kiinnittymättä kuituun. Tutkimuksessa todettiin myös, että 15 % suuremmalla alunan määrällä ei ole merkitystä värin sävyyn tai värin vesipesun- tai hankauksenkestoon (Räisänen, 1996, 46). Koivunlehdillä värjätessä alunan on havaittu lisäävän värin keltaisuutta (Räisänen, 1996, 39). Toisaalta on havaittu, että värin valonkesto paranee mitä enemmän puretetta on, mutta siitä huolimatta purettamattomalla tuotteella on parempi

valonkesto kuin puretetulla tuotteella (Räisänen, 1996, 43). Tämäkin osaltaan vahvistaa sitä, että suuremmalla puretemäärällä ei olisi merkitystä tuotteen värinkeston. Vesipesun- ja valonkestotestien tulokset voivat kuitenkin jäädä heikoiksi, kun värjätään ilman puretusta metallisuoloilla (Niinimäki, 2003, 30).

Sundströmin (2003, 21–23) mukaan aluna- ja rautasulfaattipuretuksessa purete muodostaa ohuen limakerroksen kuidun pintaan, joka lisää kuituun värin kiinnittymispaikkoja. Liian suuri määrä alunaa voi tehdä kuidusta kuitenkin limaisen, jolloin se menettää kimmoisuutensa (Wickens, 1983, 41). Sundströmin ja Wickensin käyttämät puretemäärät ovat suuria (15–25 % vmp), joten limaisuus johtune liiallisesta puretemäärästä (Sundström, 2003, 27; Wickens, 1983, 37).

Talvenmaa ja Saloniemi ovat tutkineet Kasvivärien tutkimus- ja tuotekehitysprojektissa vuonna 2003 jäteliemiin jäävien kemikaalien määriä. Tutkimuksessa käytettiin alunaa 4–10 % vmp ja väriaineena käytettiin sinipuuta ja krappia (Räisänen ym., 2015, 250 mukaan). Projektissa analysoitiin AAS-menetelmällä (atomiabsorptiospektrometri) värjäysliemien kemikaalimäärät ennen ja jälkeen värjäyksen. Alkuperäisestä alumiinimäärästä oli jäljellä alumiinia sinipuuvärjäyksessä 37 % ja krappivärjäyksessä 54 %. Tutkimus osoittaa, että hyvinkin vähäisistä puretemääristä jää jopa 50 % jäteliemeen (Talvenmaa & Saloniemi, 2003, 31–32). Suuressa osassa reseptejä puretteiden suositeltu määrä on liian suuri (Räisänen, 1996, 46). Alunan ja raudan määrälle ei ole asetettu ylärajoja, mutta puretteiden määrät tulisi optimoida päästöjen minimoimiseksi (Patel, 2011, 413).

## **2.5 Värjäyksen ympäristönäkökulmia**

Tekstiilivärjäys on märkäprosessi, joka koostuu kemiallisista- ja fysikaalis-kemiallisista prosesseista (Shahid, Shahid-ul-Islam & Mohammed, 2013, 310). Yleisesti teollisuudessa käytetyt synteettiset väriaineet on kehitetty kiinnittymään värjättävään materiaaliin tehokkaasti ja pysyvästi. Pysyvän rakenteensa vuoksi ne myös kertyvät ympäristöön jätevesien kautta aiheuttaen ympäristöongelmia (Shahid ym., 2013, 310). Luonnosta saatavat väriyhdisteet hajoavat luonnollisesti, eivätkä itsessään aiheuta ympäristöhaittoja. Luonnonvärjäyksen



ympäristönäkökulmien arvioinnissa on otettava huomioon käytetyt prosessitekniikat, kemikaalit, energiankulutus, muodostuva jäte ja jätevesi (Shahid ym., 2013, 315–316). Lisäksi ympäristömyötäisessä tuotesuunnittelussa on tärkeää, että tuote kestää pitkään käytössä (Niinimäki, 2003, 30). Ympäristömyötäisen värjäysprosessin kannalta on oleellista, että seuraavat kriteerit toteutuvat:

- veden, energian ja kemikaalien optimaalinen kulutus
- värin kiinnittyminen kuituun
- hyvä värinkesto
- haitattomien väri- ja apuaineiden käyttö
- päästöjen minimoiminen jätevesiin ja ilmaan

(Talvenmaa & Saloniemi, 2003, 31–32).

Luonnonväriaineita käytettäessä puretteiden hyödyntäminen on värjäystuloksen kannalta merkittävää. Puretusaineen optimointi on tärkeää niin värjäystuotteen värinkeston kuin ympäristönkin kannalta (Niinimäki, 2003, 30). Värjäysprosessissa osa puretteesta kiinnittyy kuituun ja osa jää värjäysjäteveeteen. Värjäysjätevesien kautta puretteista lähtöisin olevat metalli-ionit voivat kertyä haitallisesti ympäristöön erityisesti teollisuusmittakaavan värjäyksissä (Räisänen ym., 2015, 231). Värjäyksissä käytetyistä puretteista alunaa pidetään ainoana hyväksyttävänä metallipuretteena ympäristön näkökulmasta (Niinimäki, 2003, 30). Erityisen haitallisia puretteita ovat kupari, joka on luokiteltu vaaralliseksi vesi-elioille, ja kaliumdikromaatti, joka on syöpää aiheuttava yhdiste. Jätevesien vaarallisille metalli-ioneille on Suomessa asetettu sallitut raja-arvot, joita ei saa ylittää (Valtioneuvoston asetus 1022/2006, 2006; Valtioneuvoston asetus 868/2010, 2010; Ympäristönsuojeluasetus 713/2014, 2014).

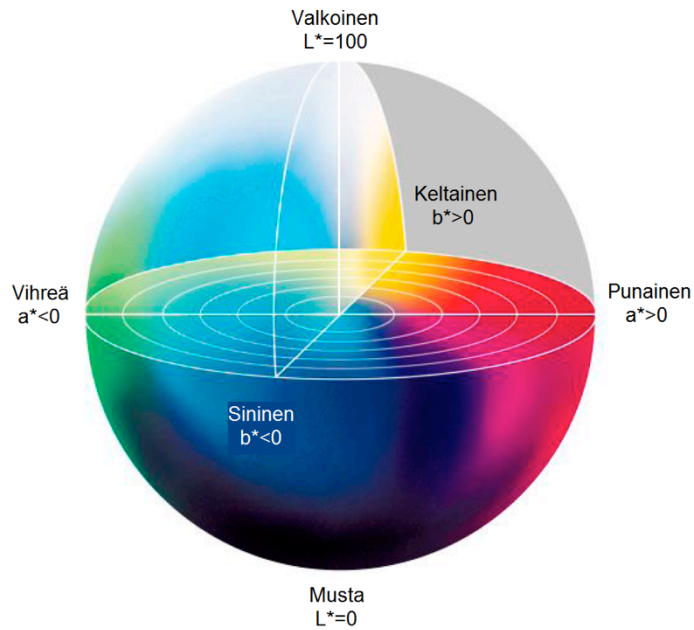
Ympäristöystävällisissä prosessissa puretejäämät ovat pieniä tai puretteina käytetty yhdiste ei aiheuta ympäristölle haittaa. Metallipuretteiden lisäksi on tutkittu myös muita luonnollisia yhdisteitä, kuten kasviperäisiä tanniineja ja klorofylliä (Prabhu & Teli, 2011, 864–872; Guesmi, Ladhari, Hamadi, Msaddek & Sakli 2013, 97–104). Lisäksi on tutkittu luonnollisesti korkea metallipitoisia kasveja korvaamaan kemiallisten metallipuretteiden käytön (Cunningham, Maduarta,

Howe, Ingram & Jansen, 2011, 241–259; Jansen, Watanabe & Smets, 2002, 53–64).

Esimerkiksi Helsingissä Helsingin seudun ympäristöpalvelut (HSY) on määritellyt jätevedenpuhdistamoille sallitut kemikaalien raja-arvot jätevesissä (Liite 1). Rautaa ja alumiinia käytetään jätevedenpuhdistamolla fosforin saostuskemikaalina, joten ne eivät ole puhdistamoille haitallisia kotivärjäriä käyttämällä määrillä (Lehtinen, sähköposti 13.6.2016). HSY:n jätevedenpuhdistusosaston valvontapäällikkö Lehtinen neuvoo värjäriä huuhtomaan värilliset liuokset viemäriin runsaalla vesimäärällä ja sakkaisista liuoksista poistamaan sakan sekajätteeseen ennen liuoksen viemäriin laskemista. Lehtinen uskoo, ettei luonnonvärjäyksessä käytetyillä määrillä ole erityistä haittaa maahankaan kaadettaessa, kun paikka on sopiva.

## **2.6 Värjäystuotteen väri ja laatu**

Valon ja värien visuaalinen aistiminen vaihtelee yksilöstä toiseen ja siksi värien tarkkaan tunnistamiseen ja mittaamiseen tarvitaan silmämääräisten menetelmien lisäksi myös fyysisiä mittareita (Arnkil, 2008, 156–158). Spektrofotometrillä voidaan mitata tuotteen pinnasta heijastuvan valon aallonpituudet (Arnkil, 2008, 156–158). Värejä voidaan luokitella ja niiden alkuperää ja keskinäisiä suhteita voidaan tarkastella erilaisten värijärjestelmien avulla. Värijärjestelmät määrittelevät värin sävyn, vaaleuden ja kylläisyyden (Arnkil, 2008, 155). Yksi tällaisista asteikoista on Kansainvälisen valaistuskomission (CIE, Commission International de l'Éclairage) kehittänyt CIE L\*a\*b\* -värijärjestelmä (CIELAB). CIELAB -väriavaruus on symmetrinen ja perustuu opponenttiväreihin (Kuva 6). Neutraaliakselilla (L\*) vastakkain ovat valkoinen ja musta, a-akselilla (a\*) vihreä ja punainen sekä b-akselilla (b\*) sininen ja keltainen (Arnkil, 2008, 165–169). Spektrofotometrillä voidaan määrittää värin koordinaatit CIELAB -väriavaruudessa.



**Kuva 6** CIELAB -väriavaruus, missä arvo  $a^* > 0$  tarkoittaa punaisuutta,  $a^* < 0$  vihreyttä,  $b^* > 0$  keltaisuutta, ja  $b^* < 0$  sinisyyttä.  $L^*$  tarkoittaa valoisuutta, missä  $L^* = 0$  tarkoittaa mustaa ja  $L^* = 100$  valkoista (Muokattu Agudo & Padro & Sánchez & Pérez & Suero, 2014, 11946).

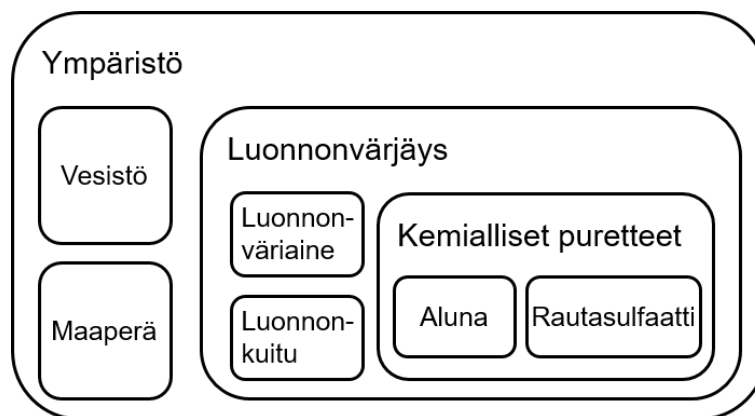
Värjäystuotteen värinkesto-ominaisuuksien tarkasteleminen on tärkeää uusien luonnonväriaineiden värjäyskäytön kehittämisessä. Värinkestolla tarkoitetaan värjätyin tuotteen värien pysyvyyttä erilaisissa käsittelyissä, kuten vesipesussa (Markula, 2003, 30). Värinkesto-ominaisuudet kuvailevat osaltaan värjäystuotteen laatua ja kestävyttä. Laatuun vaikuttavat muun muassa seuraavat värjäysprosessin eri tekijät: käytetyt väriaineet ja apuaineet, väriaine, värjättävä materiaali, liemen määrä, lämpötila, värjäysaika, pH ja värin kiinnittyminen (Markula, 2003, 236).

Värinkestoa testataan Suomen Standardisoimisliiton vahvistamien kansainvälisten ISO-standardien mukaisesti. Jokaiselle värinkestotestille on oma standardinsa. Vesipesunkestoa testataan pesemällä näyte testikankaan kanssa. Testikankaan tahriutumisen ja näytteen värinmuutos arvioidaan pesun jälkeen harmaa-asteikolla tai värinmäärityslaitteella (SFS-EN ISO 20105-A02, 1994; SFS-EN ISO 20105-A03, 1994; SFS-EN ISO 105-A05, 1996). Hankauksenkestoa testataan hankaamalla näytettä sekä kuivalla että märällä testikankaalla ja niiden

tahriutumisen arvioidaan. Valonkestotestissä näytteet altistetaan päivänvaloa vastaavalle ksenonkaarivalolle, jonka jälkeen värinmuutos arvioidaan. Värin vesipesunkesto ja hankauksenkesto arvioidaan asteikolla 1–5, jossa 5 on paras ja valonkesto asteikolla 1–8, jossa 8 on paras. (SFS-käsikirja 27–4, 2010).

### 3 Tutkimustehtävä ja tutkimuskysymykset

Tässä tutkimuksessa määritetään luonnonvärjäyksessä käytettävien kemiallisten puretusaineiden jäämiä käytetyissä värjäysliemissä. Tutkimuksen viitekehys on esitelty kuvassa 7. Kemiallisina puretteina käytetään alunaa ja rautasulfaattia. Tutkimuksen tavoitteena on saada tietää kuinka paljon värjäysliemiin jää puretusaineita, jotka eivät kiinnity kuituun. Tutkimuksessa selvitetään, joutuuko puretetta ympäristöön haitallisina pitoisuuksina, kun jäteliemi kaadetaan viemäriin tai ulkona värjättäessä suoraan maaperään. Lisäksi tutkitaan onko eri puretusaineiden välillä eroja ja kiinnittyvätkö ne yhtä hyvin käytettyihin luonnonkuituihin, villalankaan ja villakankaaseen. Tutkimuksessa käytetään väriaineina auringonkukan varsista ja lehdistä sekä punavyöseitikin jaloista ja lakeista saatavia värejä.



**Kuva 7** Tutkimuksen viitekehys.

Hypoteesit:

- Koko määrä käytetystä puretusaineesta ei kiinnity kuituun, vaan puretusainetta jää värjäysliemeen.
- Puretusaineen jäämä liemessä lisääntyy, mitä enemmän puretusainetta on liemessä suhteessa kuidun painoon.
- Puretusainetta jää liemeen enemmän kuin värjäysoppaissa kerrotaan ja värjäysliemi on ympäristölle haitallista.

#### Tutkimuskysymykset:

- Millaiset ovat punavyöseitikin ja auringonkukan värjäys- ja värinkesto-ominaisuudet?
- Kuinka paljon kuituun kiinnittämätöntä puretusainetta jää käytettyyn värjäysliemeen?
- Kiinnittyvätkö eri puretusaineet (aluna ja rautasulfaatti) yhtä hyvin värjättävään kuituun?
- Onko puretusaineen kiinnittymisessä eroja esipureuksessa ja värjäyksen yhteydessä tehdyssä pureuksessa?
- Onko puretusaineen jäämä värjäysliemessä haitallista jätettä ympäristölle?

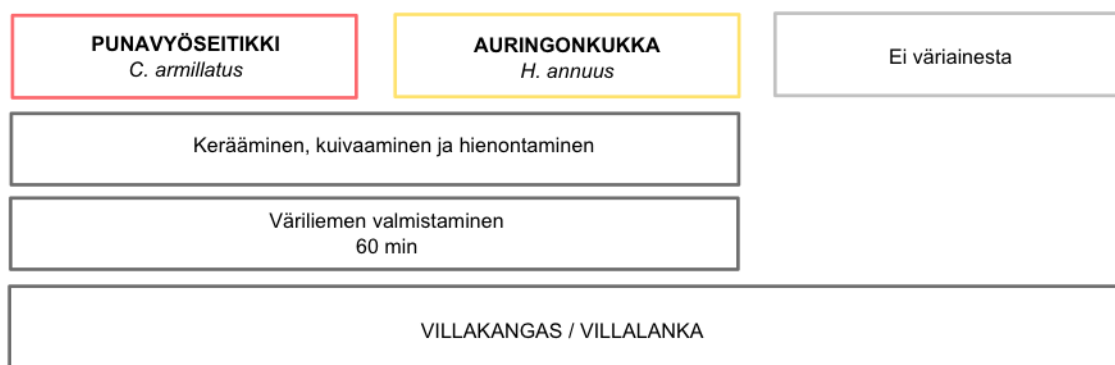
Näiden tutkimuskysymysten ohjaamana valittiin värjättävät materiaalit, puretusaineet ja analyysimenetelmät, joilla lähdettiin selvittämään hypoteesien paikkaansa pitävyyttä.

## 4 Tutkimuksen toteutus

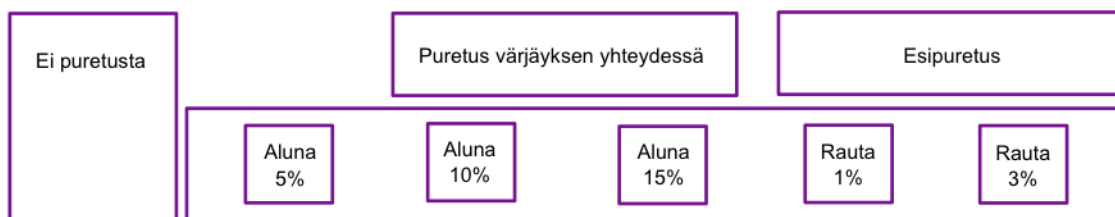
Tutkimus toteutettiin värjäämällä villaa auringonkukasta ja punavyöseitikistä saatavilla väreillä. Värjäyksissä käytettiin sekä lankaa että kangasta, jotta pystyttiin tarkastelemaan, onko värjättävän materiaalin rakenteella oleellisesti vaikutusta puretteen kiinnittymisen kannalta. Puretteina käytettiin alunaa sekä rautasulfaattia. Viinikiveä ei lisätty, sillä haluttiin tutkia vain alunan ja raudan kiinnittymistä värjättävään materiaaliin. Lisäksi tehtiin nollavärjäys, jossa ei ollut puretetta lainkaan sekä esipuretus, jossa ei ollut väriainesta. Koevärjäyksissä oli siten yhteensä 24 erilaista lientä ja kukin värjäys tehtiin kaksi kertaa. Koepuretuksissa oli yhteensä 10 erilaista esipuretusta ja kukin esipuretus tehtiin kaksi kertaa.

Värjäykset ja esipureukset suoritettiin Helsingin yliopiston Käsiöönopettajan koulutuksen tiloissa. Värjäysten jälkeen kaikista esipuretus- ja värjäysliemistä toimitettiin näytteet metalli-ionipitoisuuksien mittauksiin Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakouluun (Liite 2 ja 3). Mittausten jälkeen tulokset analysoitiin. Värjätyistä materiaaleista (24 kangas- ja 24 lankanäytettä) määritettiin värin CIELAB -arvot ennen ja jälkeen pesun ja niistä testattiin myös värin vesipesun-, valon- ja hankauksen kesto SFS-EN ISO standardien mukaan. Koko tutkimuksen koeasetelma on esitetty kuvassa 8.

## KOEASETELMA

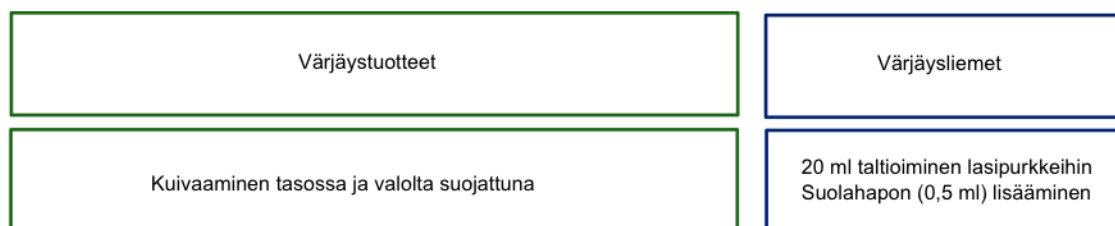


## PURETUS

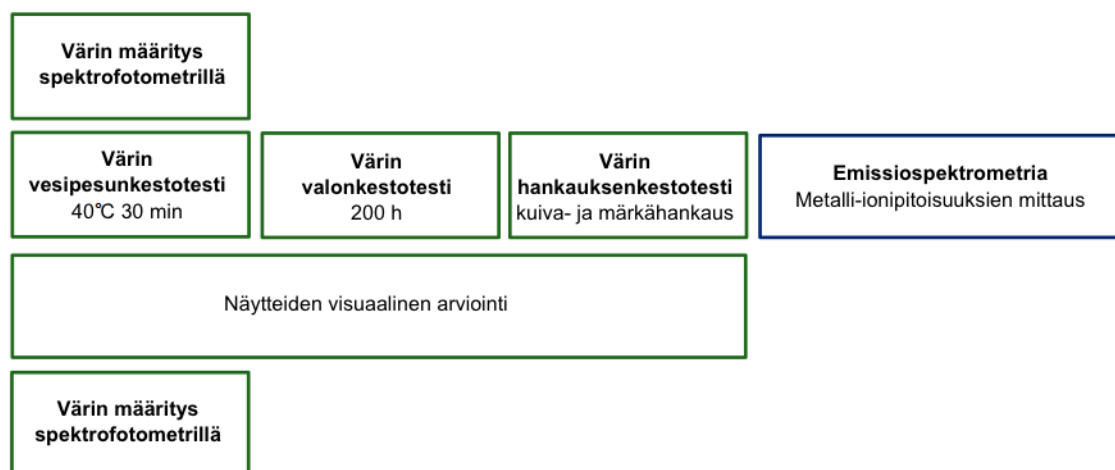


## VÄRJÄYS / ESIPURETUS

Original Hanau Linitest -laitteella  
90°C 60 min



## TESTIT JA MITTAUKSET



## TULOSTEN ANALYSOINTI

Kuva 8 Koeasetelma.



## 4.1 Värjääminen

### 4.1.1 Materiaalit ja menetelmät

Käytetyt kemikaalit aluna ( $KAl(SO_4)_2$ ) ja rautasulfaatti ( $FeSO_4$ ) hankittiin Tetri Designilta (Helsinki). Värjäysprosesseissa käytettiin Helsingin yliopiston Kemian laitokselta haettua ionivaihdettua vettä ja värinkestotesteissä käytettiin vesijohtovettä. Tutkimuksessa värjättiin kahta eri materiaalia, kangasta ja lankaa. Kangas oli Wetterhoffin luonnonvalkoinen palttinasiidoksinen 100 % villakangas. Kangas on kudottu Hämeenlinnassa saksalaisesta Schoellerin langasta Sport-Loden (28/2 N<sub>m</sub>) ja langalla on Öko-Tex Standard 100 ja Bluesign Standard -merkinnät. Kangas on symmetrinen kuteen ja loimen suhteen ja sen tiheys 6,5 lankaa sentillä. Kangas leikattiin 45 cm × 50 cm paloihin, jotka olivat painoltaan 20,0 g ± 0,1 g. Lankana oli teetee:n luonnonvalkoinen Kamena, joka on 100 % kampavillaa (tex 105x2 ja 9,5/2 N<sub>m</sub>). Lanka vyyhditettiin 20 g ± 0,1 g vyyhteihin ja vyyhdit sidottiin löyhästi neljällä haltijalangalla. Kangasta ja lankaa ei pesty tai muuten esikäsitelty ennen värjäystä veden ja energian kulutuksen minimoimisen takia.

Punavyöseitikit (*C. armillatus*) kerättiin sekametsästä läheltä Kaitalampea (Espoo) syksyllä 2013, syyskuun ja lokakuun aikana. Auringonkukat (*H. annuus*) kerättiin Tuusulasta syyskuussa 2013. Sienet ja auringonkukat kuivattiin kuivauskaapissa 50 °C (Kuva 9). Kuivatut sienet, mukaan lukien sekä jalat että lakit hienonnettiin karkeaksi jauheeksi. Kuivatut auringonkukat silputtiin oksasilppurissa. Auringonkukasta käytettiin vain varret ja jalat ilman kukan terälehtiä ja siemeniä.



**Kuva 9** Auringonkukan varret ja lehdet kuivattuna kuivauskaapissa. Kukinnot poistettiin kuivaamisen jälkeen.

#### **4.1.2 Väriliemen valmistaminen**

Väriliemi valmistettiin käyttämällä kuivattua sientä tai auringonkukkaa 1:1 verrattuna värjättävän tekstiilimateriaalin kuivapainoon. Väriliemi jaettiin kuuteen värjäyserään ja jokaisesta tehtiin toisto. Yhteensä oli siis 12 samanaikaista koetta. Ionivaihdettuun veteen (4,8 l) lisättiin  $240 \pm 0,1$  g kuivattua sientä tai auringonkukkaa. Seosta keitettiin 60 min  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa. Liemi siivilöitiin ja puristettiin harson läpi. Sen jälkeen sen annettiin jäähtyä  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jonka jälkeen lisättiin ionivaihdettua vettä, jotta liemen määrä oli yhä 4,8 l. Liemi jaettiin 12 yksittäiseen sylinteriin ja jokaiseen niistä kaadettiin 400 ml lientä (Kuva 10).



**Kuva 10** Värjäyssylinterit ennen liemen kaatamista sylintereihin.

#### **4.1.3 Puretus värjäyksen yhteydessä**

Puretus toteutettiin värjäyksen yhteydessä, jotta välttyttiin ylimääräiseltä kuidun käsittelyltä sekä vesi- ja energiankulutukselta. Värjäys suoritettiin Original Hanau Linitest -laboratoriolaitteessa. Värjäyslientä käytettiin 20-kertainen määrä värjättävän materiaalin kuivapainoon nähden. Jokaiseen sylinteriin lisättiin 400 ml värjäyslientä ja purete taulukon 2 mukaisesti, minkä jälkeen mitattiin liuoksen pH. Puretteet punnittiin analyysivaa'alla ja annosteltiin kertakäyttömukeihin.  $20 \pm 0,1$  g näyte kasteltiin kauttaaltaan ionivaihdetulla vedellä ja ylimääräinen vesi puristettiin pois. Näyte lisättiin sylinteriin ja sylinteri suljettiin. Lämpötila nostettiin  $90\text{ °C}$   $1,7\text{ °C/min}$  ja sitä pidettiin yllä 60 min ajan. Värjäyksen jälkeen värjäyssylinterit jäähdytettiin  $40\text{ °C}$  ja värjäysliemestä mitattiin värjäyksen jälkeinen pH.

Lopuksi jokaisesta värjäysliemestä taltioitiin 20 ml värilientä puhtaaseen lasipurkkiin, joihin lisättiin 0,5 ml suolahappoa. Purkit suljettiin ja siirrettiin jääkaappiin odottamaan metallipitoisuusmittauksia. Jokainen värjätty näyte huuhdeltiin vesijohtovedellä, kunnes kiinnittymätöntä väriä ei enää irronnut. Viimeiseksi näytteet kuivattiin huoneenlämmössä tasolle levitettynä ja valolta suojattuna.

Alunaa käytettiin puretteena punavyöseitikin ja auringonkukan värjäysliemissä 5 %, 10 % tai 15 % vmp taulukon 2 mukaisesti. Rautasulfaattia käytettiin puretteena 1 % tai 3 % vmp samalla tavoin molemmissa värjäysliemissä (punavyöseitikki ja auringonkukka). Lisäksi tehtiin värjäykset ilman pureteainetta molemmilla väriaineilla ja esipuretukset, joista kerrotaan seuraavassa kappaleessa, vastaavissa olosuhteissa kuin värjäykset.

**Taulukko 2** Puretteen määrä ja pH-olosuhteet ennen värjäystä ja esipuretusta sekä näiden jälkeen. Puretteen määrä on ilmoitettu prosentteina värjätyin ja esipuretetun materiaalin kuivapainosta (vmp = värjättävän materiaalin painosta). Kokeet 1–6 viittaavat punavyöseitikkiin (*C. armillatus*), kokeet 7–12 auringonkukkaan (*H. annuus*) ja kokeet 13–17 esipuretettuihin näytteisiin.

Nro.	Purete	% vmp	Kangas		Lanka	
			pH ennen	pH jälkeen	pH ennen	pH jälkeen
Punavyöseitikki						
1	Ei puretetta		5,9	5,6	5,9	6,2
2	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	4,8	4,9	4,7	5,4
3	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	3,9	4,3	3,9	4,5
4	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	3,4	3,9	3,3	4,2
5	FeSO <sub>4</sub>	1	5,6	5,4	5,6	6,0
6	FeSO <sub>4</sub>	3	5,4	5,1	5,4	5,8
Auringonkukka						
7	Ei puretetta		6,5	5,2	6,5	6,5
8	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	3,4	4,2	3,4	4,9
9	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	3,2	3,6	3,2	4,0
10	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	3,1	3,5	3,1	3,7
11	FeSO <sub>4</sub>	1	5,6	4,8	5,5	5,9
12	FeSO <sub>4</sub>	3	5,3	4,5	5,2	5,3
Esipuretus						
13	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	3,5	3,7	3,6	4,3
14	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	3,4	3,5	3,4	3,6
15	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	3,4	3,5	3,4	3,5
16	FeSO <sub>4</sub>	1	4,7	4,4	5,0	5,9
17	FeSO <sub>4</sub>	3	4,6	4,3	4,7	4,7

#### **4.1.4 Esipuretus**

Jokaista näytettä varten varattuun värjäyssylinteriin mitattiin 400 ml 40 °C ionivaihdettua vettä. Puretteet punnittiin taulukon 2 mukaisesti puhtaisiin kertakäyttömukeihin, sekoitettiin pieneen määrään 40 °C ionivaihdettua vettä ja kaadettiin huolellisesti värjäyssylintereihin. Liuoksista mitattiin pH. Kankaat ja langat kostutettiin ennen esipuretusta 40 °C ionivaihdetussa vedessä, jonka jälkeen ylimääräinen vesi puristettiin pois ja ne lisättiin värjäyssylinteriin. Esipureuksessa lämpötila nostettiin 90 °C 1,4 min aikana ja pidettiin yllä 60 min. Tämän jälkeen sylinteri poistettiin laitteesta ja sen annettiin jäähtyä kylmässä vesihauteessa 40 °C. Näytteet poistettiin sylintereistä ja niistä puristettiin ylimääräinen liuos pois. Näytteet kuivattiin valolta suojattuna tason päällä. Esipuretusliemien pH mitattiin ja 20 ml liuosta taltioitiin puhtaisiin lasipurkkeihin. Esipuretusliemiin lisättiin 0,5 ml suolahappoa ja ne säilytettiin jääkaapissa metallipitoisuusmittauksiin asti. Esipuretettuja kankaita ja lankoja ei värjäyty puretuksen jälkeen, vaan materiaalit taltioitiin myöhempää käyttötarkoitusta varten.

## **4.2 Mittaukset ja testaukset**

### **4.2.1 Värjättyjen materiaalien valmistelu**

Värjäyksen jälkeen kangasnäytteistä leikattiin mittauksia ja testauksia varten näytepalat. Värjättyjen kankaiden ja lankojen väri ei ollut täysin tasainen, joten näytepalat leikattiin systemaattisen virheen minimoimiseksi aina samasta kohtaa värjättyä kangasta. Myös lankanäytteet leikattiin vyyhdeistä aina samasta päästä ja samassa järjestyksessä.

### **4.2.2 Väriin määrittäminen CIELAB -arvoina**

Värjättyjen materiaalien väri määritettiin CIELAB -koordinaatteina spektrofotometrin (CM-2600d, Minolta, Japan) avulla. Valon lähteenä oli D65. Materiaali taiteltiin nelinkerroin, jotta vältettiin pöydän heijastuminen näytteen läpi. Lisäksi näyte asetettiin valkoisen kartongin päälle. CIELAB -väriavaruudessa, arvo  $a^* > 0$  tarkoittaa punaisuutta,  $a^* < 0$  vihreyttä,  $b^* > 0$  keltaisuutta, ja  $b^* < 0$  sinisyyttä.  $L^*$  tarkoittaa valoisuutta, missä  $L^* = 0$  tarkoittaa mustaa ja  $L^* = 100$  valkoista.

### 4.2.3 Värin vesipesunkesto-, valon-, hankauksenkestotestit

Värien pesunkesto koti- ja pesulapesussa tehtiin ISO 105-C06:1997 -standardin mukaisesti. Pesussa käytettiin AATCC -testipesuainetta WOB ilman optisia kirkasteita. Testikankaina käytettiin kahta yksikuitukangasta, joista toinen oli villaa ja toinen puuvillaa. Testikankaista leikattiin 40 mm x 100 mm palat. Kangasnäytteet ommeltiin polyesterilangalla yhdeltä lyhyeltä sivulta suoralla ompeleella testikankaisiin. Lankanäytteitä ommeltiin testikankaiden väliin puolet testikankaiden massasta, polyesterilangalla siksak-ompeleella. Näytteet pestiin pesuohjelman A1S mukaan 40 °C 30 min ilman teräskuulia. Pesun jälkeen näytteitä ei käsitelty happamiksi ja ne kuivattiin standardin mukaisesti. Pesemättömiä ja pestyjä näytteitä verrattiin toisiinsa ja numeerinen arvosana värin muutoksesta annettiin sekä visuaalisesti arvioimalla että värinmittauslaitteella määrittämällä. Muutos laskettiin värinmittauslaitteella määritetyistä CIELAB  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  arvoista, jotka mitattiin näytteistä ennen ja jälkeen pesun. Pesemätön värjätty näyte toimi standardinäytteenä. Värin kokonaismuutos  $\Delta E$  määritettiin kaavan 1 mukaisesti:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (1)$$

jossa  $\Delta L^*$  on värin valoisuuden muutos,  $\Delta a^*$  on värin punainen–vihreä-asteikon muutos ja  $\Delta b^*$  on värin keltainen–sininen-asteikon muutos.  $\Delta E$  arvot muutettiin harmaa-asteikon arvosanoiksi ”Värinmuutoksen arviointi värinmittauslaitteella harmaa-asteikon arvosanan määrittämiseksi ISO 105-A05:1994” -standardin mukaisesti. Numeerinen arvosana värin muutoksesta annettiin harmaa-asteikon arvosanoilla 1–5, puolikkaat lukemat sisällyttäen, missä 5 oli paras arvo.

Värin valonkestotestit määritettiin ISO 105-B02:1999 -standardin mukaisesti käyttämällä Xenotest 150 S -laitetta ksenonkaarivaloa ja puolenvaihtomekanismia. Valotusaika oli 200 tuntia. Testi suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston Materiaaliopin laitoksella. Näytteet kiinnitettiin valkoiseen kartonkiin kaksipuoleisella teipillä. Kangasta aseteltiin kaksin kerroin 45 mm x 20 mm kokoiset palat. Lanka kieputeltiin vieriviereen niin, että tiheys oli 12 lankaa sentillä. Kutakin näytettä oli 45 mm x 10 mm kokoinen alue. Valotetut näytteet arvioitiin

visuaalisesti käyttämällä siniasteikkoa, jossa on arvosanat 1–8, missä 1 huonoin ja 8 paras arvo. Näytteet arvioitiin pohjoisesta suuntautuvassa päivänvalossa.

Värien hankauksenkesto tehtiin ISO 105-X12:2002 -standardin mukaisesti. Märkä hankauskangas kasteltiin vesijohtovedessä niin, että vettä imeytettiin 95–100%. Tämä varmistettiin punnitsemalla kangas analyysivaa'alla ennen ja jälkeen kostutuksen. Hankaus suoritettiin ainoastaan yhteen suuntaan edestakaisin, sillä värjätty materiaali oli symmetrinen loimen ja kuteen suuntaan. Testikangasta aseteltiin 50 mm x 200 mm kokoiset palat kartongille, jossa oli kaksipuoleista teippiä. Langat kieputettiin kartonkiin, vastaavan kokoiselle alueelle, tiheydellä 10 lankaa sentillä. Hankauskankaina käytettiin standardin mukaista puuvillakangasta. Lankaa hangattiin myös vain pituussuuntaan edestakaisin. Numeeriset arvostelut annettiin kuiva- ja märkähankauksista harmaa-asteikon arvoilla 1–5, sisältäen puolikkaat arvosanat, joissa 5 oli paras arvo. Hankauksenkestotestit tehtiin olosuhteissa, joissa huoneilman lämpötila oli 26 °C ja suhteellinen ilmankosteus 55 %.

#### **4.2.4 Metallipitoisuuksien mittaaminen**

Metallipitoisuusmittaukset suoritettiin analyttikko Hannu Revitzerin toimesta Aalto-yliopiston Kemian tekniikan korkeakoulussa Kemian laitoksella. Emissiospektrometrimittaukset suoritettiin Perkin Elmer DV 7100 ICP-OES -laitteella taulukossa 3 esitetyin yksityiskohdin. Taltioiduista 20 ml näytteistä otettiin 1 ml, joka laimennettiin näytteen analysointia varten 20-kertaiseksi (Kuva 11). Kaikista näytteistä analysoitiin alkuaineet rauta (Fe) ja alumiini (Al).

**Taulukko 3** Emissiospektrometrin asetukset.

Radiotaajuuden teho (RF power)	1300 W
Plasmavirtaus (Plasma flow)	15 l/min
Sumuvirtaus (Nebulizer flow)	0,8 l/min
Pumppausnopeus (Pump rate)	1,5 ml/min
Apuvirtaus (Auxiliary flow)	0,2 l/min
Huuhteluaika (Rinse time)	30 s
Rinnakkaisnäytteet (Replicates)	3
Rinnakkaisnäytteiden lukuaika (Replicates read time)	2 s
Laitteen tasaantumisaika (Instrument stabilization time)	60 s
Näytteenoton viive (Sample uptake delay)	60 s
Näytteesyöttäjä	Perkin Elmer, S10
Ristivirtaussumutus (Cross-flow nebulizer)	Päällä
Plasmakaasu	Argon



**Kuva 11** Näytteet toimitettiin laboratorioon 20 ml lasipurkeissa. Rivit edestäpäin lueteltuina: 1–2 esipuretusliemet, 3–4 punavyöseitikkiliemet ja 5–6 auringonkukkaliemet.

#### 4.2.5 Metallipitoisuustulosten analysointi

Värjäysten jäteliemien metallipitoisuustulosten (Liite 4) analysointia varten laskettiin värjäysliemeen lisätyn alunan ja rautasulfaatin sisältämien alumiinin ja raudan määrät. Alumiinin ja raudan määrä jäteliemessä ilmoitettiin prosentteina



puretteen mukana lisätystä alumiinin ja raudan määrästä. Tulosten analysoinnissa käytettiin keskiarvoa kahdesta erillisestä rinnakkaisesta värjäysliemestä. Puretejäämät analysoitiin vertailemalla kunkin puretemäärän eri värjäysliemiä keskenään sekä kunkin värjäysliemen eri puretemääriä keskenään. Vaikka kaikista jäteliemistä mitattiin sekä alumiinin että raudan määrä, analysoitiin tuloksista vain ne alkuaineet, mitä värjäysliemeen oli värjäysprosessissa lisätty: alunaliemistä alumiini ja rautasulfaattiliemistä rauta. Lisäksi analysoitiin pH:n vaikutusta puretejäämien määrään.

Metallipitoisuustulosten tilastollisen eroavuuden merkitsevyys testattiin käyttämällä Mann-Whitney U -testiä ja Kruskal-Wallis -testiä. Nämä testit soveltuvat riippumattomien muuttujien tarkasteluun, kun otoskoko on alle 30, eikä muuttujien normaalijakautuneisuudesta tiedetä varmasti. Mann-Whitney U -testi valittiin kahden riippumattoman otoksen tarkasteluun ja Kruskal-Wallis -testi useamman kuin kahden riippumattoman otoksen tarkasteluun. Mikäli Kruskal-Wallis -testin tulokseksi saatiin merkitsevä ero, tarkasteltiin kukin pari vielä erikseen, jotta tiedettiin, minkä parin välillä merkitsevää eroa oli. Parivertailun tuloksena saaduille  $p$ -arvoille tehtiin Bonferroni-korjaus, jotta alkuperäinen tilastollinen merkitsevyytaso säilytettiin. Kaikissa kolmen parin monivertailuissa, parivertailun  $p$ -arvot kerrottiin Bonferroni-korjauksen seurauksena siten kolmella.

Ensimmäiseksi testattiin Mann-Whitney U -testillä oliko kangas- ja lankavärjäysliemin alumiini- tai rautajäämissä merkitsevää eroa. Toiseksi testattiin oliko alunan ja rautasulfaatin lähtöpuretemäärien alkuainejäämien välillä tilastollisesti merkitsevää eroa punavyöseitikkiliemissä, auringonkukkaliemissä tai esipuretusliemissä. Alumiinia sisältävien liemien tulokset testattiin Kruskal-Wallis -testillä, koska testattavana oli useamman kuin kahden riippumattoman otoksen (5 %, 10 % ja 15 %) välisen eron merkitsevyys. Rautaa sisältävien liemien tulokset testattiin Mann-Whitney U -testillä, koska testattavana oli vain kahden muuttujan (1% ja 3 %) välisen eron merkitsevyys. Kolmanneksi testattiin Kruskal-Wallis -testillä oliko punavyöseitikkiliemien, auringonkukkaliemien ja esipuretusliemien alkuainejäämien välillä tilastollisesti merkitsevää eroa alunan tai rautasulfaatin erilaisissa lähtöpuretemäärissä.

## 5 Tutkimustulokset ja niiden tulkinta

### 5.1 Kangas- ja lankanäytteiden värin määrittäminen ja värinkestotulokset

#### 5.1.1 Väri CIELAB -arvoina

Värjättyjen kangas- ja lankanäytteiden CIELAB -arvot  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  vaihtelivat riippuen käytetystä puretteesta (Taulukko 4). Punavyöseitillä värjättyjen ja alunalla purettujen kangasnäytteiden positiiviset  $a^*$  ja  $b^*$  CIELAB -arvot osoittavat, että aikaansaatu väri on punainen. Ilman puretetta sienestä saatu värisävy oli kankaalla vaaleampi kuin langalla, mikä näkyi korkeampana  $L^*$  arvona (nro. 1, kangas). Alunan määrän vaihtelulla ei ollut suurta vaikutusta sienestä saatuun väriin kangasnäytteissä.  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  arvot olivat hyvin samanlaiset (nro. 2, 3 ja 4, kangas). Sen sijaan raudalla purettaessa, väri muuttui tummemmaksi ja vähemmän punaiseksi, siis ruskeammaksi, mikä näkyi matalissa  $L^*$  ja  $a^*$  sekä myös  $b^*$  arvoissa (nro. 5, 6, kangas). Raudan pitoisuudella oli lievä vaikutus värin tummuuteen. Mitä pienempi määrä rautasulfaattia lisättiin purettaessa sitä vaaleampi sävy saavutettiin. Vastaavasti sienellä värjättyjen ja alunalla purettujen lankanäytteiden arvot  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  ovat positiivisia ja aikaansaadut värit punertavia (nro. 1, 2, 3 ja 4, lanka). Myös lankaa punavyöseitillä värjätessä ilman puretetta  $L^*$  arvo oli korkea ja aikaansaatu väri on vaaleampi kuin alunalla puretuissa lankanäytteissä (nro 1, lanka). Raudalla purettaessa väri muuttui tummemmaksi ja ruskeammaksi, samoin kuin kangasta värjätessä (nro. 5, 6, lanka).  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  arvot ovat kauttaaltaan hyvin samanlaiset kangas- ja lankanäytteissä. Lankanäytteiden arvot olivat hieman korkeammat, mikä näkyi kirkkaampina ja voimakkaampina sävyinä. Puretteen määrällä ei ollut suurta vaikutusta värisävyyden lankaa värjätessä ja värinmuutos oli samanlainen kuin kangasta värjätessä.

**Taulukko 4** Värjättyjen kankaiden ja lankojen CIELAB  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  arvot. Numerot 1–12 viittaavat värjäysolosuhteisiin, jotka on kuvailtu taulukossa 2.

Nro.	Purete	Kangas			Lanka			
		% vmp	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Punavyöseitikki								
1	Ei puretetta		59,66	11,14	20,70	62,37	11,48	20,59
2	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	56,04	12,04	23,47	60,38	12,38	23,72
3	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	56,50	12,49	25,29	58,61	12,856	25,80
4	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	58,45	13,07	25,68	60,51	12,78	25,21
5	FeSO <sub>4</sub>	1	56,40	9,22	18,11	62,08	9,63	18,46
6	FeSO <sub>4</sub>	3	53,63	8,54	18,61	59,13	8,08	17,92
Auringonkukka								
7	Ei puretetta		67,68	2,55	21,32	68,75	1,95	18,57
8	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	71,93	1,75	27,52	74,59	0,63	27,28
9	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	74,80	0,97	27,88	75,16	1,02	26,56
10	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	73,94	1,05	27,72	74,86	1,24	27,15
11	FeSO <sub>4</sub>	1	50,29	-0,52	10,67	58,16	-0,34	11,25
12	FeSO <sub>4</sub>	3	48,94	-1,72	9,61	55,65	-0,92	12,91

Ilman puretusainetta auringonkukasta saatiin aikaan kankaaseen vaaleaa harmaan vihreää väriä (nro. 1, kangas). Kun kangasta värjättiin auringonkukalla ja puretettiin alunalla, saatiin aikaan kirkkaan keltaista väriä, mikä näkyi korkeista  $L^*$  ja  $b^*$  arvoista. Puretetuissa kangasnäytteissä  $b^*$  arvo oli huomattavasti korkeampi kuin purettamattomissa ja siksi aikaan saatu väri onkin keltainen. Vastaavasti, kuten punavyöseitikillä värjätessä, alunan määrä ei vaikuttanut suuresti aikaansaatuun väriin, mikä näkyy hyvin samanlaisissa  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  arvoissa auringonkukalla värjättyissä kangasnäytteissä (nro. 8, 9 ja 10, kangas). Rautasulfaattipuretus auringonkukalla värjätessä tummensi kankaan väriä huomattavasti ja muutti sitä vihreämmäksi, mikä näkyi matalista  $L^*$  arvoista ja negatiivisista  $a^*$  arvoista. Matalat positiiviset  $b^*$  arvot vahvistavat kankaan tummaa vihreää väriä. Rautasulfaattipuretemäärällä näytti olevan merkittävä vaikutus

kankaan värisävyyden: mitä suurempi määrä puretetta, sitä tummempi väri (nro. 11, 12, kangas). Lankanäytteiden  $L^*$ ,  $a^*$  ja  $b^*$  arvot olivat lähes samanlaiset kuin kangasnäytteiden. Ilman puretetta väri oli vähemmän keltainen kuin alunalla puretetuissa näytteissä (nro. 1, lanka). Alunalla puretetut lankanäytteet sen sijaan olivat hyvinkin keltaisia (nro. 8, 9, 10, lanka) ja raudalla puretetut lankanäytteet tumman vihreitä (nro. 11, 12, lanka). Auringonkukalla värjättyjen lankanäytteiden arvot eivät olleet vastaavasti korkeampia kuin kangasnäytteiden, kuten punavyöseitikillä värjättyistä näytteistä havaittiin. Puretteet vaikuttivat auringonkukalla värjätessä värisävyyden samantapaisesti kuin kangasnäytteissä; alunan määrällä ei ollut merkitystä, mutta suurempi määrä rautasulfaattia sai aikaan tummemman värin molemmissa materiaaleissa.

### **5.1.2 Värien vesipesunkesto**

Kangasnäytteiden värin vesipesunkestotulokset olivat erilaiset punavyöseitikillä ja auringonkukalla värjättyissä näytteissä (Taulukko 5, Liite 5 ja 6). Punavyöseitikillä värjättyjen kangasnäytteiden väri osoittautui pysyvän tasaisempana kuin auringonkukalla värjättyissä näytteissä. Punavyöseitikillä värjättyjen purettamattoman ja alunalla purettujen kangasnäytteiden (nro. 1–4) värit haalistuivat, mutta värisävyt pysyivät ennallaan. Visuaalisesti arvioidut värinmuutokset saivat arvon  $3/4$ , mutta mitatut värinmuutosarvot ( $\Delta E$ ) saivat arvoja 2 ja  $2/3$ . Värinmuutos oli suurempi punavyöseitikillä värjättyissä raudalla puretetuissa kangasnäytteissä kuin alunalla puretetuissa näytteissä (nro. 5, 6), väri muuttui sinisemmäksi ja voimakkaammaksi, mikä nähdään matalammasta visuaalisesti arvioituista värinmuutoksen arvosta 3.

**Taulukko 5** Vesipesunkestotestien tulokset. CIELAB -arvoista laskettu värinmuutos  $\Delta E$  muutettuna harmaa-asteikon arvoiksi (1–5) ja visuaalisesti arvioidut harmaa-asteikon arvot (1–5), missä d = himmeämpi, bl = sinisempi, br = kirkkaampi, g = vihreämpi, r = punaisempi, str = vahvempi, y = keltaisempi, w = heikompi. Visuaalisesti arvioidut standardikankaiden (WO = villa, CO = puuvilla) tahriutumisen arvot.

Nro.	% vmp	Kangas			Lanka							
		Värinmuutos $\Delta E$	Vis. arv.	Kuvaus	Tahriutuminen		Värinmuutos $\Delta E$	Vis. arv.	Kuvaus	Tahriutuminen		
					WO	CO				WO	CO	
Punavyöseitikki												
1	Ei puretetta		2/3	3/4		4/5	5	3/4	4	d, r, bl	5	5
2	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	2/3	3/4		4/5	5	2/3	4	r, bl	5	5
3	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	2	3/4		4/5	5	2	3/4	r, bl	5	5
4	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	2	3/4		4/5	5	2/3	3/4	r, bl	5	5
5	FeSO <sub>4</sub>	1	2/3	3	bl	4/5	5	2/3	4	r, bl	4/5	5
6	FeSO <sub>4</sub>	3	2	3	bl	4/5	5	2/3	3/4	r, bl	5	5
Auringonkukka												
7	Ei puretetta		2	2/3	g, y	4/5	4/5	2/3	3/4	br, g, str	5	5
8	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	1	2	y, br, str	4/5	4/5	2	3	br, g, y, str	5	5
9	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	1/2	3	y, br, str	4/5	4/5	2/3	3/4	br, y	5	5
10	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	2	3/4	y, br, str	4/5	4/5	2	3/4	br, y	5	5
11	FeSO <sub>4</sub>	1	2	2/3	r, str	4/5	5	2/3	3	r, y	4/5	5
12	FeSO <sub>4</sub>	3	2/3	3	r, str	4/5	4/5	2/3	2/3	r, y, w	4/5	5

Lankanäytteiden (nro. 1–6) värinmuutos punavyöseitikillä värjättyissä näytteissä oli vähäisempää kuin kangasnäytteiden värinmuutos, sillä sekä visuaalisesti että laskennallisesti määritetyt värinmuutoksen arvot saivat parempia arvoja kuin kangasnäytteet. Alunalla puretetut lankanäytteet saivat arvoja 3/4 ja 4 ja raudalla puretetut arvoja 2 ja 3/4 välillä. Väri muuttui kaikissa punavyöseitikillä värjättyissä lankanäytteissä punaisemmaksi ja sinisemmäksi pesussa.

Punavyöseitikillä värjättyjen näytteiden vesipesunkestotulokset olivat keskinkertaiset. Visuaalisesti havaittiin vain vähän värin haalistumista, mutta värisävy pysyi samana ja siksi harmaa-asteikon arvot arvioitiin keskinkertaisiksi. Vähäinen värinmuutos punavyöseitikillä värjättyssä materiaalissa, johtui oletettavasti punavyöseitikin väriaineen vähäisistä vapaista hydroksyyliyhdistä (Besl ym. 1978, 294–295).

Purettamattoman auringonkukalla värjätyn kangasnäytteen (nro. 7) väri muuttui vihreämmäksi verrattuna alkuperäiseen pesemättömään kangasnäytteeseen. Alunalla puretetut auringonkukalla värjätty kangasnäytteet (nro. 8–10) muuttuivat pesussa kirkaammiksi ja keltaisemmiksi. Kuitenkin raudalla puretetut auringonkukalla värjätty kangasnäytteet (nro. 11–12) muuttuivat punaisemmiksi, toisin sanoen ruskeammiksi. Auringonkukalla värjättyjen kangasnäytteiden värinmuutos  $\Delta E$  sai puretteesta riippumatta erittäin matalia arvoja. Arvot vaihtelivat 2/3 ja 1 välillä, mikä kertoo isosta muutoksesta värissä. Vastaavat visuaalisesti arvioidut harmaa-asteikon arvot olivat hieman paremmat kuin mitatut. Visuaalisesti arvioidut värinmuutosarvot vaihtelivat 3/4 ja 2 välillä (nro. 7–12).

Auringonkukalla värjättyjen lankanäytteiden (nro. 7–12) värinmuutos oli hieman vähäisempää kuin kangasnäytteiden. Purettamattoman ja alunalla puretettujen lankanäytteiden visuaaliset arviointit saivat arvoja 3 ja 3/4 ja mitatut muutosarvot arvoja 2 ja 2/3 (nro. 8–10). Väri muuttui kirkaammaksi ja keltaisemmaksi pesussa. Raudalla puretettujen lankanäytteiden visuaaliset ja mitatut arvot olivat samankaltaisia ja saivat arvot 2/3 ja 3 (nro. 11–12). Väri muuttui niissä punaisemmaksi ja keltaisemmaksi pesussa.

Auringonkukan väriaineet, flavonoidit sisältävät paljon vapaita ionisoituvia hydroksyyliiryhmiä (Rieseberg ym., 1987, 224–233), jolloin värjäystuotteiden väri on suuresti riippuvainen pesuliuoksen pH:sta. Tuloksista havaittiin, että pesuliuoksen pH vaikutti voimakkaasti auringonkukalla värjättyjen näytteiden, erityisesti kangasnäytteiden värinmuutokseen.

Kaikkien näytteiden värin tahriutuminen pesussa joko villa- tai puuvillakankaaseen oli vähäistä tai erittäin vähäistä. Sekä punavyöseitikillä että auringonkukalla värjäytyistä kangasnäytteistä tahriutui väriä villakankaisiin vain hieman, tahriutumisen arvo oli 4/5 (nro. 1–12). Punavyöseitikillä värjättyjen kangasnäytteiden tahriutuminen puuvillakankaaseen oli huomaamatonta ja tahriutuminen sai arvon 5 (nro. 1–6). Vastaavat auringonkukalla värjätty kangasnäytteet saivat yhtä näytettä (nro. 11, arvo 5) lukuun ottamatta arvon 4/5 (nro. 7–10, 12). Lankanäytteiden tahriutuminen oli kangasnäytteisiin verrattuna vieläkin vähäisempää. Kaikkien lankanäytteiden sekä villa- että puuvillakankaat arvioitiin arvolla 5 lukuun ottamatta kolmea lankanäytettä 5 ja 11–12, jotka olivat hieman tahrineet villakankaita ja saivat arvon 4/5.

### **5.1.3 Värin valonkesto**

Värin valonkestotulokset olivat kaikissa näytteissä keskinkertaiset (Taulukko 6, Liite 7 ja 8). Punavyöseitikillä värjättyjen kangasnäytteiden (nro. 1–6) arvot vaihtelivat välillä 4–5 ja väri haalistui tasaisesti. Auringonkukalla värjättyjen kangasnäytteiden (nro. 7–12) arvot olivat hieman paremmat kuin punavyöseitikillä värjättyjen näytteiden, ja ne vaihtelivat 4–6 välillä, mutta haalistuminen tapahtui nopeammin. Raudalla purettujen kangasnäytteiden (nro. 5, 6, 11 ja 12) värisävyssä tapahtui muutoksia. Punavyöseitikillä värjätty ja raudalla puretetut kangasnäytteet (nro. 5 ja 6) muuttuivat hieman vihreämmäksi ja auringonkukalla värjätty ja raudalla puretetut kangasnäytteet (nro. 11 ja 12) muuttuivat punaisemmiksi. Valonkestotestien tulokset mukailevat aiempia tutkimuksia, joissa luonnonvärien kuvaillaan himmenevän samalla, kun värin sävy haalistuu (Smith, 1997, 121–130; Duff, Sinclair & Stirling, 1977, 161–169). Useimmat luonnonvärit, kuten flavonoidit, haalistuvat alussa nopeasti ja jatkavat sitten haalistumista hitaammin. Antrakininonit sen sijaan haalistuvat vähitellen ja tasaiseen tahtiin (Smith, 1997, 121–130; Duff ym., 1977, 161–169).

Lankanäytteiden värin valonkestotulokset olivat hieman huonommat kuin kangasnäytteiden. Punavyöseitikillä värjättyjen lankanäytteiden (nro. 1–6) arvot vaihtelivat 3–4 välillä ja auringonkukalla värjättyjen lankanäytteiden (nro. 7–12) arvot vaihtelivat 4–5 välillä.

**Taulukko 6** Värin valonkesto- (VK) ja kuiva- ja märkähankauksenkestotulokset (HK). Numerot 1–12 viittaavat värjäysolosuhteisiin, jotka on kuvailtu taulukossa 2.

Nro.	% vmp	Kangas			Lanka		
		VK	HK	Märkä	VK	HK	Märkä
Punavyöseitikki							
1	Ei puretetta	4	5	4/5	3	5	4/5
2	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	5	4/5	4	4/5	4
3	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	4	4/5	4	4/5	4
4	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	4	4/5	4	4/5	4
5	FeSO <sub>4</sub>	1	4	5	4	4/5	4/5
6	FeSO <sub>4</sub>	3	5	4/5	4	5	4/5
Auringonkukka							
7	Ei puretetta	5	5	5	5	5	4/5
8	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5	6	4/5	4	4/5	4/5
9	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10	5	4/5	4	4	4
10	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15	5	4/5	5	4/5	4
11	FeSO <sub>4</sub>	1	5	4/5	4	4	4
12	FeSO <sub>4</sub>	3	4	4	5	3/4	4

#### 5.1.4 Värin hankauksenkesto

Värin hankauksenkestot (Taulukko 6) olivat pääosin hyvät, eikä niissä ilmennyt suurta eroa kuiva- ja märkähankauksen välillä. Sekä kangas- että lankanäytteiden välillä oli pieniä eroja. Kuivahankauksen arvot punavyöseitikillä värjättyissä kangasnäytteissä (nro. 1–6) vaihtelivat 4/5–5 välillä, mutta märkähankauksen arvot vaihtelivat 4–4/5 välillä. Auringonkukalla värjättyjen ja alunalla puretettujen näytteiden (nro. 7–10) sekä kuiva että märkähankauksen arvot olivat hyvät, 4/5–5, eikä kuiva- ja märkähankauksen tuloksissa ollut eroja, yhtä näytettä (nro. 12) lukuun ottamatta. Auringonkukalla värjättyissä näytteessä (nro. 12), jossa 3 % rautasulfaatti oli puretteena, kuivahankauksenkestoarvo oli 4, mikä oli hiukan huonompi kuin alunalla puretetuissa näytteissä.



Punavyöseitikillä värjätyissä lankanäytteissä kuivahankauksen tulokset saivat arvoja 4/5–5 ja märkähankaukset arvoja 4–4/5 (nro. 1–6). Märkähankauksen tulokset olivat heikommat alunalla puretetuissa näytteissä (nro. 2–4). Auringonkukalla värjätyissä lankanäytteissä arvot vaihtelivat enemmän ja kuivahankauksen tulokset saivat arvoja välillä 3/4–5 ja märkähankauksen tulokset arvoja 4–4/5 (nro. 7–12). Puretteiden valinnalla tai määrällä ei vaikuttanut olevan johdonmukaista merkitystä näytteiden värin hankauksenkestotuloksiin.

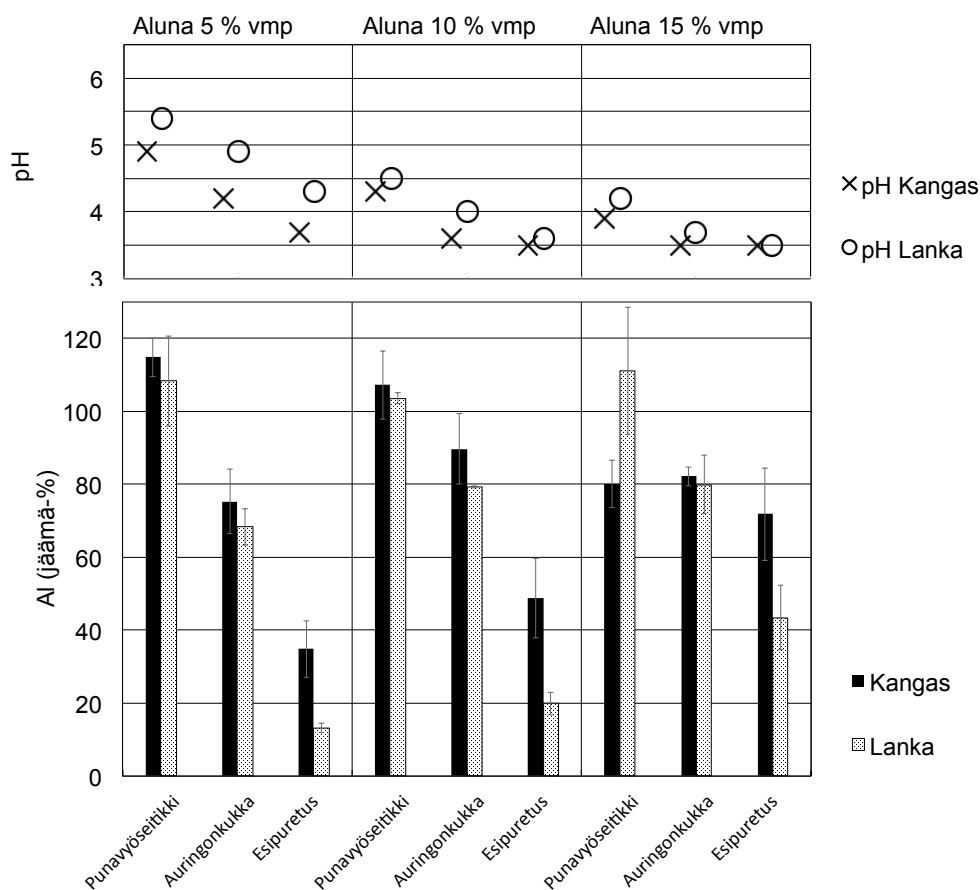
## **5.2 Puretepitoisuudet värjäyksen jäteliemissä**

Värjäyksen jälkeen jäteliemistä mitatuissa metallipitoisuuksissa havaittiin huomattavaa vaihtelua. Pitoisuudet olivat korkeita ja osittain jopa korkeampia kuin ennen värjäystä. Esipuretus kiinnitti puretusaineen parhaiten sekä alunalla että rautasulfaatilla purettaessa, sillä niissä jäteliemistä mitatut pitoisuudet olivat alhaisempia kuin värjäyksen yhteydessä puretettujen näytteiden vastaavat arvot. Alunalla purettaessa punavyöseitikkivärjäyksessä alumiinia jäi jäteliemeen enemmän kuin auringonkukkavärjäyksessä. Rautasulfaatilla purettaessa vastaavaa eroa ei ole niinkään havaittavissa. Seuraavaksi tarkastellaan pitoisuuksia tarkemmin pureteaineittain.

### **5.2.1 Purettaminen alunalla**

Värjäysten jälkeen jäteliemistä mitattiin alumiinin määrä. Kuvassa 12 on esitetty alumiinin määrät jäteliemissä prosentteina purettaessa lisätyn alunan sisältämästä alumiinin määrästä. Punavyöseitikkijäteliemien alumiinijäämät vaihtelivat 80–115 % välillä. Auringonkukkajäteliemien alumiinijäämät vaihtelivat 68–72 %. Esipuretusjäteliemien alumiinijäämät vaihtelivat 13–43 %. Liemien, joissa värjättiin kankaita ja lankoja, alumiinijäämien osuudet olivat lähestulkoon samanlaiset, eikä niiden välillä ollut tilastollisesti merkitsevää eroa. Tämän vuoksi näiden liemien tulokset yhdistettiin seuraavia testejä varten. Alunaa sisältävien liemien alumiinijäämien osuudet olivat suuruusluokaltaan samanlaiset punavyöseitikki- ja auringonkukkaliemissä riippumatta alunan määrästä. Alumiinijäämien osuuksilla ei ollut siten tilastollisesti merkitsevää eroa (Taulukko 7). Esipuretusjäteliemien alumiinijäämien osuuksissa oli huomattavissa lievää noususuhteista trendiä

käytettyyn alunaan nähden, mutta ero ei ollut tilastollisesti merkitsevä ( $p$ -arvo 0,092).



**Kuva 12** Alumiinin määrä jätelieimessä prosentteina värjäysliemen alumiinista. Värjäysliemien pH ennen värjäystä.

**Taulukko 7** Tilastolliset testiarvot alunan alkuperäisen määrän (5 %, 10 % ja 15 % vmp) merkitsevyydestä verrattuna liemien alumiinijäämän osuuteen erilaisissa värjäys- tai esipuretusolosuhteissa.

	<u>Alumiinijäämä</u>
<u>Värjäys/esipuretusolosuhde</u>	<u><math>p</math>-arvo (KW)</u>
Punavyöseitikki	0,334
Auringonkukka	0,174
Esipuretus	0,092

\* Tilastollisesti merkitsevä,  $p$ -arvo < 0,05; KW, Kruskal-Wallis -testi.

Saman alunamäärän kesken punavyöseitikki- ja auringonkukkavärjäysliemien sekä esipuretusliemien alumiinijäämien osuudet poikkesivat toisistaan tilastollisesti merkitsevästi ( $p$ -arvo 0,007), kun alunaa käytettiin 5 % tai 10 % vmp (Taulukko 8). Alunamäärän ollessa 15 % vmp ei liemien alumiinijäämien osuuksissa ollut tilastollisesti merkitsevää eroa ( $p$ -arvo 0,059). Parivertailussa havaittiin, että tilastollisesti merkitsevä ero 5 % ja 10 % liemissä oli punavyöseitikki- ja esipuretusliemien alumiinijäämien osuuksien välillä ( $p$ -arvo<sup>b</sup> 0,005).

**Taulukko 8** Tilastolliset testiarvot väriaineen ja esipuretuksen merkitsevyyksistä verrattuna liemien alumiinijäämän osuuteen, kun alkuperäinen puretemäärä oli alunaliemissä 5 %, 10 % tai 15 % vmp.

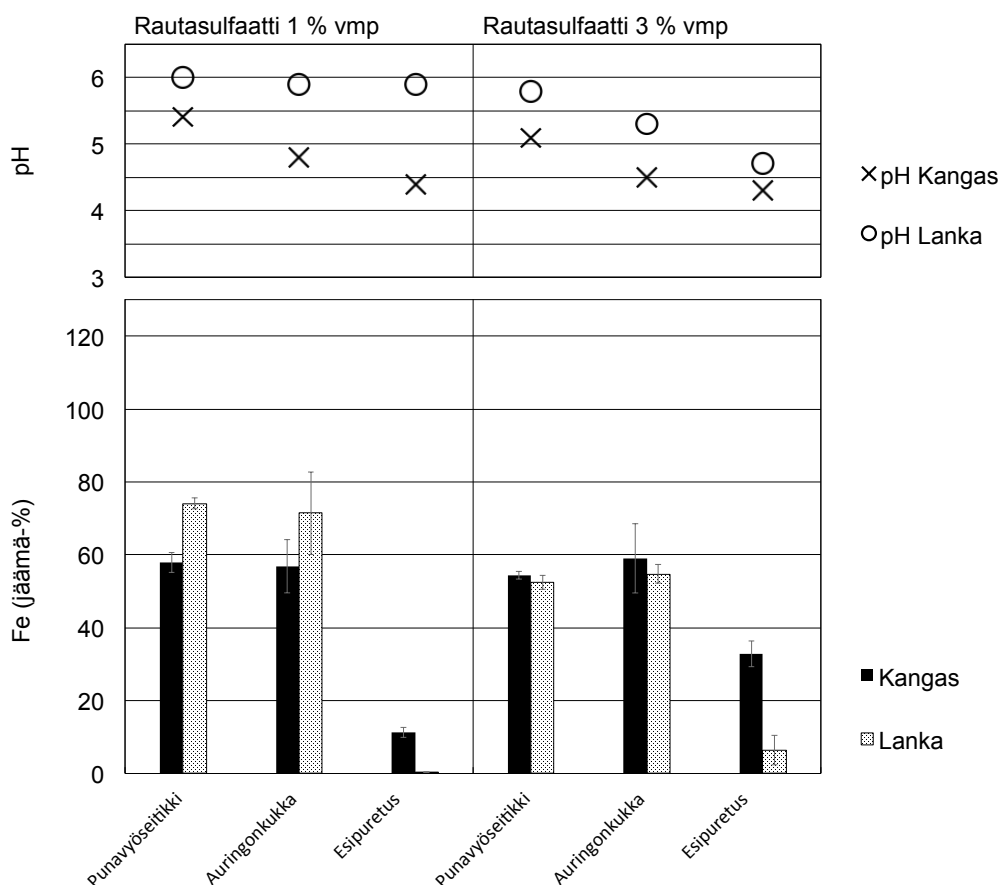
Värjäys/esipuretusolosuhde	Testi	Alumiinijäämä		
		$p$ -arvo	$p$ -arvo	$p$ -arvo <sup>b</sup>
<b>Aluna 5 % vmp</b>				
Punavyöseitikki - Auringonkukka - Esipuretus	KW	<b>0,007*</b>		
Punavyöseitikki - Auringonkukka	PC		0,117	0,350
Punavyöseitikki - Esipuretus	PC		0,002*	0,005*
Auringonkukka - Esipuretus	PC		0,117	0,350
<b>Aluna 10 % vmp</b>				
Punavyöseitikki - Auringonkukka - Esipuretus	KW	<b>0,007*</b>		
Punavyöseitikki - Auringonkukka	PC		0,117	0,350
Punavyöseitikki - Esipuretus	PC		0,002*	0,005*
Auringonkukka - Esipuretus	PC		0,117	0,350
<b>Aluna 15 % vmp</b>				
Punavyöseitikki - Auringonkukka - Esipuretus	KW	<b>0,059</b>		

\* Tilastollisesti merkitsevä,  $p$ -arvo < 0,05;  $p$ -arvo<sup>b</sup>, Bonferroni-korjattu  $p$ -arvo; KW, Kruskal-Wallis -testi; PC, Parivertailu (pairwise comparison).

Värjäysliemien pH ennen värjäystä vaikuttaa noudattavan samansuuntaista trendiä kuin alumiinijäämien osuudet. Punavyöseitikkiliemien alumiinijäämien osuudet ja liemen pH olivat molemmat korkeammat kuin esipuretusliemen vastaavat arvot, kun alunaa oli käytetty 5 % ja 10 % vmp.

## 5.2.2 Purettaminen raudalla

Rautajäämien osuudet olivat pienemmät kuin alumiinijäämien osuudet. Kuvassa 13 on esitetty raudan määrät jäteliemissä prosentteina lisätyn rautasulfaatin sisältämästä raudan määrästä. Punavyöseitikkiliemissä raudan jäämät vaihtelivat 52–74 %, auringonkukkaliemissä 55–72 % ja esipuretusliemissä 0–33 % välillä. Rautajäämiä tarkasteltaessa kangas- ja lankaliemien tulokset yhdistettiin, koska niiden välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa, kuten alunan tapauksessa. Merkitsevyytasolla 0,05 vain punavyöseitikin tapauksessa värjäyksen jälkeisillä rautajäämien osuuksilla oli tilastollisesti merkitsevä ero (0,029 *p*-arvo) 1 % ja 3 % rautasulfaattimäärien välillä (Taulukko 9). Sen sijaan rautaa sisältävien auringonkukkaliemien tai esipuretusliemien rautajäämien osuuksilla ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa rautasulfaatin määrien välillä.



**Kuva 13** Raudan määrä jäteliemessä prosentteina värjäysliemen raudasta. Värjäysliemien pH ennen värjäystä.

**Taulukko 9** Tilastolliset testiarvot rautasulfaatin alkuperäisen määrän (1 ja 3 % vmp) merkitsevyydestä verrattuna liemien rautajäämän osuuteen erilaisissa värjäys- tai esipuretusolosuhteissa.

Värjäys/esipuretusolosuhde	Rautajäämä
	<i>p</i> -arvo (MWU)
Punavyöseitikki	0,029*
Auringonkukka	0,686
Esipuretus	0,343

\* Tilastollisesti merkitsevä, *p*-arvo < 0,05; MWU, Mann-Whitney U -testi.

Saman rautasulfaattimäärän kesken punavyöseitikki- ja auringonkukkaliemien sekä esipuretusliemien rautajäämien osuuksilla oli tilastollisesti merkitsevää eroa (Taulukko 10), kun rautasulfaattia käytettiin 1 % (*p*-arvo 0,025) ja 3 % vmp (*p*-arvo 0,023). Parivertailun avulla selvitettiin, että tilastollisesti merkitsevä ero oli 1 % liemissä punavyöseitikkiliemen ja esipuretusliemen (*p*-arvo 0,018 ja *p*-arvo<sup>b</sup> 0,055) sekä auringonkukkaliemen ja esipuretusliemen (*p*-arvo 0,018 ja *p*-arvo<sup>b</sup> 0,055) rautajäämien osuuksien välillä. Punavyöseitikki- ja auringonkukkaliemien rautajäämien osuuksien välillä ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa 3 % rautasulfaattiliemissä. Punavyöseitikkiliemen ja esipuretusliemen rautajäämien osuuksien välillä oli tilastollisesti merkitsevä ero (*p*-arvo 0,031 ja *p*-arvo<sup>b</sup> 0,093) samoin kuin auringonkukkaliemen ja esipuretusliemen rautajäämien osuuksien välillä (*p*-arvo 0,011 ja *p*-arvo<sup>b</sup> 0,032), kun rautasulfaattia käytettiin 3 % vmp. Rautasulfaattiliemien rautajäämien osuudet eivät vaikuta käyttäytyvän pH:n kanssa saman trendin mukaisesti, kuten alunaliemissä.

**Taulukko 10** Tilastolliset testiarvot väriaineen ja esipuretuksen merkitsevyyksistä verrattuna liemien rautajäämän osuuteen, kun alkuperäinen puretemäärä oli rautasulfaattiliemissä 1 ja 3 % vmp.

Värjäys/esipuretusolosuhde	Testi	Rautajäämä		
		<i>p</i> -arvo	<i>p</i> -arvo	<i>p</i> -arvo <sup>b</sup>
<b>Rautasulfaatti 1 % vmp</b>				
Punavyöseitikki - Auringonkukka - Esipuretus	KW	<b>0,025*</b>		
Punavyöseitikki - Auringonkukka	PC		1,000	1,000
Punavyöseitikki - Esipuretus	PC		0,018*	0,055
Auringonkukka - Esipuretus	PC		0,018*	0,055
<b>Rautasulfaatti 3 % vmp</b>				
Punavyöseitikki - Auringonkukka - Esipuretus	KW	<b>0,023*</b>		
Punavyöseitikki - Auringonkukka	PC		0,695	1,000
Punavyöseitikki - Esipuretus	PC		0,031*	0,093
Auringonkukka - Esipuretus	PC		0,011*	0,032*

\* Tilastollisesti merkitsevä, *p*-arvo < 0,05; *p*-arvo<sup>b</sup>, Bonferroni-korjattu *p*-arvo; KW, Kruskal-Wallis -testi; PC, Parivertailu (pairwise comparison).

## 6 Luotettavuus

Tutkimuksen luotettavuuteen ja toistettavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa värjäysmateriaalien keräämiseen liittyvät seikat. Sienien ja kasvien kasvuolosuhteet vaikuttavat niiden sisältämiin väriaineisiin ja väripigmenttien pitoisuuksiin. Myös keräysajankohta vaikuttaa väriaineen määrään. Esimerkiksi mädäntyneiden sienien sanotaan sisältävän enemmän ja voimakkaampia väriaineita kuin tuoreiden (Räisänen, ym. 2015, 57). Viherkasvit sen sijaan tulisi kerätä silloin, kun ne ovat vihreimmillään. Kukintansa aloittaneista kasveista häviää väriaineita (Räisänen, ym. 2015, 196), jolloin maksimaalinen hyöty jää saamatta. Tämän tutkimuksen sienet ja kasvit kerättiin yhdeltä alueelta ja rajattuna ajankohtana. Materiaali sekoitettiin ja hienonnettiin hyvin huolellisesti, jotta kaikkiin värjäyksiin saatiin yhtenäinen koostumus. Esimerkiksi sieniä kerättiin useampana päivänä, mutta kaikki kerätty sieniaines sekoitettiin keskenään, jolloin kaikkiin värjäyksiin käytettiin keskenään samanlaista sienimateriaalia.

Väriliemen valmistamisessa on useita eri vaiheita, jossa tutkimuksen toistettavuuden kannalta on olennaista, että kaikki tehdään mahdollisimman kontrolloidusti samalla tavalla. Väriliemen valmistusprosessissa toistettavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat liemen lämpötila, käytetty veden laatu ja määrä sekä värjäysaika. Nämä tekijät pidettiin samanlaisina kaikkien liemien valmistuksessa. Toistettavuuteen vaikuttaa myös väriliemen keittämisen jälkeinen työvaihe, jossa kasvimateriaali siivilöidään ja liemi puristetaan harson läpi. Tässä työssä lientä pyrittiin siivilöimään yhtä suuri määrä, jotta kun vettä lisättiin lopuksi, oli liemen konsentraatio samanlainen molemmissa keitettyissä väriliemissä.

Puretteen punnitusta hankaloitti pureteaineen sähköisyys. Kevyt aine leijaili helposti muovimukin reunoille. Jatkossa puretteen punnituksessa kannattaisi käyttää lasisia, eikä sähköistyviä mitta-astioita. Puretteen liuottaminen oli puretukseen liittyvä toinen epävarmuustekijä. Pureteaineen liukeneminen värjäysliemeen on varmistettava huolella, jotta kaikki purete siirtyy värjäysliemeen.

Itse värjäys suoritettiin laitteella, jossa käytettiin aina samaa ohjelmaa. Laittevärjäys mahdollistaa useamman samanaikaisen värjäyksen, jolloin olosuhteet

värjäysprosessissa ovat kaikissa värjäyksissä samanlaiset. Värjäykseen liittyvät epävarmuustekijät ovat inhimillisiä. Teräskattiloiden puhtaus oli riippuvainen käsinpesusta. Kattiloiden kansissa oli silikonitiiviste, joita ei poistettu pesun aikana. Värjäysaika ajastimella takasi saman värjäysajan. Lämpötila asetettiin lämpötilan rajoitinviisarilla, ei digitaalisesti, jolloin lämpötila saattoi poiketa muutaman asteen asetetun lämpötilan molemmiin puolin.

Kankaiden värjäystulos oli epätasainen ja testeihin valittu tarkastelukohta vaikutti todennäköisesti tuloksiin. Kankaita pyrittiin käsittelemään samalla tavalla, jolloin minimoitiin systemaattisen virheen mahdollisuus. Kangas oli kevyttä ja sitä mahtui pieneen kattilaan suhteellisen suuri pala, jolloin väriaine ei ole päässyt kiinnittymään absoluuttisen tasaisesti. Tämän vuoksi kattiloihin olisi kannattanut laittaa pienempi määrä kangasta, jolloin värjäystulos olisi ollut tasaisempi ja tulokset siten luotettavampia. Värjäystuloksen epätasaisuuteen on voinut vaikuttaa myös se, jos kangas ei ole ollut tasaisesti kostutettu, kun se lisättiin värjäysliemeen.

Tuloksien luotettavuus on hyvä yllämainituista epävarmuustekijöistä huolimatta, koska rinnakkaiset mittaustulokset eivät yleisesti poikenneet toisistaan, muutamaa näytettä lukuun ottamatta. Koevärjäyksiä olisi kannattanut tehdä useammat kuin kahdet, jolloin useiden rinnakkaisten näytteiden tilastolliset poikkeamat voitaisiin laskea ja tulokset varmistaa.

Värinkestotestit tehtiin näytteiden ilmastoiteja lukuun ottamatta voimassa olevien standardien mukaisesti, mikä lisäsi tutkimuksen validiteettia. Värjäystulokset arvioitiin visuaalisesti, mutta osa määryyksistä suoritettiin myös laitteella. Näytteiden visuaalinen arviointi vaikutti tutkimuksen realibiliteettiin. Värisävyn voimakas värinmuutos esimerkiksi auringonkukalla värjätyissä näytteissä teki visuaalisesta arvioinnista haasteellista. Näytteet arvioi visuaalisesti ja subjektiivisesti yksi henkilö. Arvioinnit tehtiin kahteen kertaan ja jos näytteet saivat samoja arvoja, verrattiin näitä vielä keskenään uudelleen. Värin laitemääryykset tehtiin spektrofotometrillä vahvistamaan visuaalisia arvioiteja. Tulokset analysoitiin CIELAB -värijärjestelmän mukaisesti. CIELAB -värijärjestelmä on yleisesti käytetty validi menetelmä värin ja värierojen tarkasteluun.



Lankanäytteiden kierteisyys ja kangasnäytteiden harvan kudoksen sisältämät reiät saattoivat vaikuttaa värin syvyysvaikutelmaan, jolloin näytteiden väri on voitu visuaalisesti arvioida tai laitteella määrittää tummemmaksi kuin se on todellisuudessa ollut.

Värjäyksen jälkeen kukin liemi sekoitettiin hyvin ja siitä taltioitiin pieni näyte metallipitoisuusmittauksien analyysjä varten. Metallipitoisuusmittausten luotettavuus on hyvä, sillä näytteet analysoitiin kontrolloidussa laboratorioympäristössä. Metallipitoisuusmittausten regressioraja oli 0,5 mg/l. Alle regressiorajan jääneitä tuloksia ei poistettu tarkastelusta, eikä niitä poistettu tilastollisista testeistä.

## 7 Pohdinta

Tutkimustuloksista huomattiin, että punavyöseitikki ja auringonkukka soveltuvat hyvin luonnonvärjäykseen, sillä niiden värjäys- ja värinkesto-ominaisuudet olivat keskinkertaisia ja hyviä. Punavyöseitikistä saatiin punaisen ja ruskea sävyjä ja auringonkukasta keltaisen ja vihreän sävyjä. Värin CIELAB -arvot olivat keskenään samankaltaiset kangas- ja lankanäytteissä molemmilla väriaineilla värjättyissä näytteissä. Aluna vaikutti kankaan ja langan värisävyyteen tehden siitä kirkkaamman ja voimakkaamman kuin purettamattoman näytteen värisävy. Rautasulfaatti muutti värin tummemmaksi ja vihreämmäksi. Alunan määrällä ei ollut vaikutusta värisävyyteen, mutta rautasulfaatin määrällä oli, sillä mitä suurempi määrä rautasulfaattia sitä tummempi väri saatiin.

Värinkestotulokset olivat punavyöseitikkiliemissä erilaisia kuin auringonkukkaliemissä. Vesipesu ja pesuliuoksen pH muuttivat auringonkukkanäytteiden sävyä voimakkaasti. Vesipesunkestotulokset olivat värinmuutoksen osalta keskinkertaisia, mutta tahriutumisen osalta hyviä tai erittäin hyviä. Valonkestotulokset olivat myös keskinkertaisia. Kuiva- ja märkähankauksenkestot olivat hyviä. Puretteiden valinnalla tai määrällä ei ollut selkeää merkitystä näytteiden värin valonkesto- ja hankauksenkestotuloksiin. Tulokset vaihtelivat epä johdonmukaisesti, joten voidaan päätellä, ettei puretteen määrän lisääminen paranna värinkestotuloksia tutkituilla puretemäärillä.

Kangasnäytteiden värinkestotulokset eivät juuri poikenneet lankanäytteiden värinkestotuloksista. Ainoastaan vesipesunkestotuloksissa voitiin havaita, että lankanäytteiden värinmuutokset olivat vähäisempiä ja siten tulokset parempia. Tästä voidaan päätellä, että purete kiinnittyy samalla voimakkuudella molempiin värjättäviin materiaaleihin.

Värjäystulosten kokonaisuutta on vaikea arvioida. Värjäystulos koostuu neljästä eri mittauksesta, hankauksenkestosta, valonkestosta, vesipesunkestosta ja värin määrityksestä CIELAB -arvoissa. Värjäystulosten vertailussa voisi auttaa, jos tulokselle voitaisiin laskea jonkinlainen ”hyvyyssarvo”, joka ottaa huomioon nämä neljä tekijää. Tällöin myös puretteen määrän optimoinen helpottuisi värin ja sen

ominaisuuksien kokonaisuuden kannalta. Purete vaikuttanee kuitenkin eri tavoin eri värjäysominaisuuksiin.

Pureteaineen kiinnittymistä värjäysprosessin aikana värjättävään kuituun tutkittiin mittaamalla raudan ja alumiinin määrä jäteliemessä värjäyksen jälkeen. Tuloksista havaittiin, että puretetta jää liemeen runsaasti, kuten myös Talvenmaan ja Saloniemen (2003, 31–32) tutkimuksessa oli havaittu. Alumiinia oli alunajäteliemissä jopa enemmän kuin mitä värjäysliemiin oli ennen värjäystä laitettu. Rautaa jäi rautasulfaattiliemiin vähemmän kuin alumiinia alunaliemiin. Toisaalta vaikuttaa siltä, että väriaineista, erityisesti punavyöseitikistä, on irronnut värjäysliemeen alumiinia (jäämän osuus alkuperäisestä alumiinin määrästä yli 100 %), joten ei voida täsmällisesti päätellä, että rautasulfaatti kiinnittyy kuituun paremmin kuin aluna.

Alunaliemissä, joissa värjättiin punavyöseitikillä, alumiinin jäämien osuudet olivat suurimmat. Rautasulfaattiliemissä, joissa värjättiin punavyöseitikillä ja auringonkukalla, raudan jäämien osuudet olivat suuruudeltaan samanlaiset. Kummassakaan tapauksessa puretteen määrällä (5–10 % tai 1–3 %) ei ollut eroa puretejäämien osuuksissa. Mielenkiintoista oli, että tutkituilla puretusaineen määrällä puretetta kiinnittyi samassa suhteessa riippumatta alkuperäisestä puretteen määrästä.

Metallipitoisuuksien mittauksissa suuret lukuarvot ja korkeat pitoisuudet niissä näytteissä, joissa ei ollut ollenkaan puretetta herättävät kysymyksen siitä, ovatko kaikki mitatut metallipitoisuudet lähtöisin puretteista vai myös käytetyistä materiaaleista (punavyöseitikistä, auringonkukasta, kankaasta tai langasta). Tuloksia tarkasteltaessa havaittiin, että tulevaisuudessa olisi hyödyllistä mitata tausta-arvot myös pelkälle vedelle, jossa on kasteltu kangas ja lanka sekä värjäysliemelle, jossa ei ole ollut kangasta tai lankaa. Näin saataisiin tausta-arvot kankaan ja langan sisältämistä mahdollisista metalleista, joita on mahdollisesti voinut irrota myös värjäysliemeen. Näiden tausta-arvojen avulla voitaisiin laskea punavyöseitikistä ja auringonkukasta mahdollisesti irronneiden metallien pitoisuudet. Lisäksi tarkempaa analyysia varten olisi mitattava myös ionivaihdettu vesi.

Esipuretetun ja värjäyksen yhteydessä puretetun puretusaineen kiinnittymisessä näyttäisi olevan selkeä ero. Yleisesti ajatellaan, että purettaminen värjäyksen yhteydessä on kustannustehokkaampaa, joten esipuretettujen materiaalien värjäysominaisuuksista ei oltu tässä tutkimuksessa kiinnostuneita. Tiedetään, että esipurettamalla saadaan hyviä värjäystuloksia. Puretejäämien osuus (0–43 %) oli pienin, kun tehtiin esipuretus niin alunalla kuin rautasulfaattilla. Tämän perusteella voidaan todeta, että esipuretus on pureteaineen kiinnittymisen kannalta kaikista suositeltavin vaihtoehto puretukselle.

Puretejäämien määrät molemmissa pureteliemissä (aluna ja rautasulfaatti) olivat sitä suuremmat mitä enemmän puretetta oli käytetty suhteessa värjäyttävän kuidun painoon. Tässä tutkimuksessa ei tutkittu esipuretettujen materiaalien värjäysominaisuuksia. Olisi siis hyvä tutkia, onko värjäystulokset eri puretusmäärillä yhtä hyvät, jolloin tiedettäisiin voidaanko pureteaineen määrää vähentää esipuretuksen yhteydessä.

Tuloksia tarkastellessa käy selväksi, että on järkevämpää tehdä esipuretus kuin puretus värjäyksen yhteydessä. Purete kiinnittyy värjäyksen yhteydessä huonommin ja jäteliemen metallipitoisuudet ovat korkeita. Vaikka jäämien osuudet ovat suuret suhteessa lisättyyn puretemäärään, ei se kuitenkaan ole niin suuri, että se viemäriin kaadettaessa olisi haitallinen. Esimerkiksi Helsingin jätevedenpuhdistamossa käytetään alumiinia ja rautaa fosforin saostuskemikaalina, joten kotivärjäriin käyttämät määrät eivät ole puhdistamolle haitallisia viemäriin kaadettaessa (Lehtinen, sähköposti, 13.6.2016).

### **Yhteenveto**

Punavyöseitikki ja auringonkukka ovat potentiaalisia väriaineen lähteitä luonnonvärjäykseen. Punavyöseitikkiä esiintyy luonnossa runsaasti ja auringonkukassa on paljon hyödynnettävää vihreää kasvimateriaalia. Molemmat väriaineet lisäävät punaisten, ruskeiden, keltaisten ja vihreiden luonnonväriaineiden kirjoa. Villakangasta ja -lankaa värjätessä niiden värinkesto-ominaisuudet ovat hyvät, kun puretteena käytetään alunaa tai rautasulfaattia.

Tässä työssä valitut puretekonsentraatiot olivat kaikki riittäviä. Puretteen määrällä värjäyksen yhteydessä ei ole merkitystä puretteiden jäämien osuuksiin, koska jäämien osuudet olivat suhteessa samansuuruiset, eikä värjäystuloksissa ollut eroa. Jatkossa puretejäämiä ja värjäysominaisuuksia voisi tutkia yhä pienemmillä puretekonsentraatioilla, kunnes löytyisi pienin mahdollinen hyvän värjäystuloksen antava konsentraatio. Käytetyn aluna- ja rautasulfaattikonsentraation jäämien osuudet erosivat selkeästi toisistaan.

Koko määrä käytetystä puretusaineesta ei kiinnity kuituun, vaan puretusainetta jää värjäysliemeen, kuten hypoteeseissa oletettiin. Puretusaineen alumiini- ja rautajäämien osuudet esipuretusliemissä lisääntyivät sitä enemmän mitä enemmän puretusainetta oli liemeen laitettu suhteessa kuidun painoon. Puretusainetta jää liemiin paljon, enemmän kuin värjäysoppaissa kerrotaan, mutta vähäisissä määrin aluna- ja rautasulfaattivärjäysten jäteliemi ei varsinaisesti ole ympäristölle haitallinen.

Tuloksista voidaan päätellä, että se minkälaisessa väriaineolosuhteissa värjäys- tai esipuretus on tehty, vaikuttaa alunan ja rautasulfaatin alumiini- ja rautajäämiin. On siis vaikea yleistää, mikä olisi kaikkiin värjäyksiin soveltuva oikea puretemäärä. Kukin luonnonvärjäyksen prosessi on yksilöllinen ja vaatii lisää tutkimusta optimaalisen puretemäärän löytämisen suhteen.

## Lähteet

- Agudo, J. E., Pardo, P. J., Sánchez, H., Pérez, Á. L. & Suero, M. I. (2014). A Low-Cost Real Color Picker Based on Arduino. *Sensors*, 14, 11943–11956.
- Aittomäki, R., Colliander, H., & Kotiranta, H. (2010). *Luonnosta väriä lankoihin*. Helsinki: Kustannusosakeyhtiö Tammi.
- Arnkil, H. (2008). *Värit havaintojen maailmassa* (2. painos). Helsinki: Taideteollinen korkeakoulu.
- Besl, H., Halbauer, R., & Steglich, W. (1978). Neue Anthrachinonfarbstoffe aus *Cortinarius armillatus* and *C. miniatopus* (Agaricales). *Zeitschrift für Naturforschung*, 33c, 294–295.
- Boncamper, I. (2011). *Tekstiilioppi. Kuituraaka-aineet* (Uudistettu painos). Hämeenlinna: Hämeen ammattikorkeakoulu.
- Cannon, J., & Cannon, F. (2002). *Dye plants and dyeing*. London: A. & C. Black.
- Cardon, D. (2007). *Natural dyes: sources, tradition, technology and science*. London: Archetype Publications.
- Cunningham, A. B., Maduarta, I. M., Howe, J., Ingram, W., & Jansen, S. (2011). Hanging by a Thread: Natural Metallic Mordant Processes in Traditional Indonesian Textiles. *Economic Botany*, 65(3), 241–259.
- Duff, D. G., Sinclair, R. S., & Stirling, D. (1977). Light-induced colour changes of natural dyes. *Studies in Conservation*, 22, 161–169.
- Feiz, M., & Norouzi, H. (2014). Dyeing Studies of Wool Fibers with Madder (*Rubia Tinctorum*) and Effect of Different Mordants and Mordanting Procedures on Color Characteristics of Dyed Samples. *Fibers and Polymers*, 15(12), 2504–2514.
- Flint, I. (2008). *Eco Colour: botanical dyes for beautiful textiles*. Loveland: Interweave Press.
- Guesmi, A., Ladhari, N., Hamadi, N. B., Msaddek, M., & Sakli, F. (2013). First application of chlorophyll-a as biomordant: sonicator dyeing of wool with betanin dye. *Journal of Cleaner Production*, 39, 97–104.
- Harborne, J. B., & Williams, C. A. (2000). Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, 55(6), 481–504.
- Hardman, J., & Pinhey, S. (2009). *Natural dyes*. Ramsbury: The Crowood Press.
- Jokelainen, A. (1984). *Tekstiilikemian perusteet*. Jyväskylä: Gummerus.
- Kasiri, M., & Safapour, S. (2014). Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 1–13.
- Kemikaalien käyttöturvallisuustiedote. (2004). Iron (II) sulfate exsiccated. Tulostettu 26.11.2004. <http://www.sigmaaldrich.com>.
- Kemikaalien käyttöturvallisuustiedote. (2016). Aluminum potassium sulfate dodecahydrate. Tulostettu 10.06.2016. <http://www.sigmaaldrich.com>.
- Lambert, E., & Kendall, T. (2011). *Värjäämme luonnonväreillä*. Karkkila: Kustannus-Mäkelä.

- Lehtinen, E. (2016). Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä HSY, Vesihuolto, Jätevedenpuhdistusosasto, Valvontapäällikkö. Sähköposti 13.6.2016.
- Lundmark, H., & Marklund, H. (2009). *Färgsvampar och svampfärgning / (Colour mushrooms and mushroom colours)*. Motagg Bokförlag.
- LuontoPortti / NaturGate. (2016). Luettu 17.10.2016. <http://luontoportti.com>.
- Markula, R. (2003). *Tekstiilitieto* (9–11. painos). Helsinki: WSOY.
- Mussak, R., & Bechtold, T. (2009). Natural Colorants in Textile Dyeing. Teoksessa T. Bechtold & R. Mussak (toim.), *Handbook of Natural Colorants* (315–337). Chichester: John Wiley & Sons.
- Niinimäki, K. (2003). Ympäristömyötäinen tekstiilialan tuotesuunnittelu. *Kauno 3, Kasvivärien tuotekehitysprojektin tiedotuslehti*, 30.
- Patel, B. H. (2011). Natural dyes. Teoksessa M. Clark (toim.), *Handbook of textile and industrial dyeing, Volume 1: Principles, processes and types of dyes* (395–424). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Prabhu, K. H., & Teli, M. D. (2014). Eco-dyeing using *Tamarindus indica* L. seed coat tannin as a natural mordant for textiles with antibacterial activity. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(6), 864–872.
- Rieseberg, L. H., Soltis, D. E., & Arnold, D. (1987). Variation and localization of flavonoid aglycones in *Helianthus annuus* (Compositae). *American Journal of Botany*, 74, 224–233.
- Rippon, J. A. (2013). The Chemical and Physical Basis for Wool Dyeing. Teoksessa D. M. Lewis & J. A. Rippon (toim.) *The Coloration of Wool and other Keratin Fibres* (43–74). Oxford: John Wiley & Sons.
- Räisänen, R. (1996). Villalangan värjääminen koivunlehdillä – alunan ja kuparisulfaatin määrän vaikutus värisävyyteen ja värinkeston. Käsityötieteen pro gradu -tutkielma. Helsinki: Helsingin yliopisto.
- Räisänen, R. (2002). Anthraquinones from the Fungus *Dermocybe sanguinea* as Textile Dyes. Helsinki: Helsingin yliopisto.
- Räisänen, R., Primetta, A., & Niinimäki, K. (2015). *Luonnonväriaineet*. Helsinki: Maahenki.
- Salo, P., Niemelä, T., & Salo, U. (2006). *Suomen sieniopas*. Luonnontieteellinen keskusmuseo – Kasvimuseo. Helsinki: WSOY.
- Samanta, A. K. & Agarwal, P. (2009). Application of natural dyes on textiles. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 34(4), 384–399.
- SFS-EN ISO 105-A05. (1996). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa A05: Värimuutoksen arviointi värimittauslaitteella harmaa-asteikon arvosanan määrittämiseksi*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- SFS-EN ISO 105-B02. (1999). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa B02: Värien keinovalonkesto: ksenonkaarivalo*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- SFS-EN ISO 105-C06. (1997). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa C06: Värien pesunkesto koti ja pesulapesussa*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.

- SFS-EN ISO 105-X12. (2002). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa X12: Värien hankauksenkesto*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- SFS-EN ISO 20105-A02. (1994). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa A02: Harmaa-asteikko värinmuutoksen arvostelemiseksi*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- SFS-EN ISO 20105-A03. (1994). *Tekstiilit. Värinkestot. Osa A03: Harmaa-asteikko tahriutumisen arvostelemiseksi*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- SFS-käsikirja 27–4. (2010). *Tekstiilit. Osa 4: Värinkestostandardit*. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Helsinki: SFS.
- Shahid, M., Shahid-ul-Islam, & Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 53(15), 310–331.
- Smith, K. J. (1997). Colour-Order Systems, Colour Spaces, Colour Difference and Colour Scales. Teoksessa R. McDonald (toim.), *Colour Physics for Industry* (2. painos). (121–130). Bradford: Society of Dyers and Colourists.
- Stevens, M. (2006). *Annual Sunflower. Helianthus annuus L. Plant Guide*. United States Department of Agriculture. Natural Resources Conversation Service. [http://plants.usda.gov/plantguide/pdf/cs\\_hean3.pdf](http://plants.usda.gov/plantguide/pdf/cs_hean3.pdf)
- Sundström, C., & Sundström, E. (1983). *Sienivärjäys*. Keuruu: Otava.
- Sundström, E. (2003). *Värjäämme yrteillä, sienillä ja jäkälillä*. Karkkila: Kustannus-Mäkelä.
- Talvenmaa, P., & Saloniemi, M. (2003). Värjäyksen ympäristömyötäisyyden kriteerit. *Kauno 3, Kasvivärien tuotekehitysprojektin tiedotuslehti*, 31–32.
- Tetri, A.-K. (2013). *Sienivärjäys*. Vantaa: Kustannusosakeyhtiö Moreeni.
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006. (2006).
- Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 868/2010. (2010).
- Wickens, H. (1983). *Natural Dyes for Spinners and Weavers*. London: B.T. Batsford.
- Ympäristönsuojeluasetus. (2014). 713/2014 (41§)



LIITE 1 HSY: Viikinmäen ja Suomenojan jätevedenpuhdistamoille  
johdettavien jätevesien raja-arvot



3.11.2015

**VIIKINMÄEN JA SUOMENOJAN JÄTEVEDENPUHDISTAMOILLE  
JOHDETTAVIEN JÄTEVESIEN RAJA-ARVOT**

**METALLIEN RAJA-ARVOT**

Metalli		Enimmäis- pitoisuus mg/l
Arseeni	(As)	0,1
Elohopea	(Hg)	0,01
Hopea	(Ag)	0,2
Kadmium	(Cd)	0,01
Kokonaiskromi	(Cr)	1,0
Kromi VI	(Cr <sup>6+</sup> )	0,1
Kupari	(Cu)	2,0
Lyijy	(Pb)	0,5
Nikkeli	(Ni)	0,5
Sinkki	(Zn)	3,0
Tina	(Sn)	2,0

**MUUT AINEKOHTAISET RAJA-ARVOT**

pH-luku	6,0 - 11,0
Lämpötila	40 °C
Sulfaatti,	400 mg/l
Kokonaissyaniidi CN	0,5 mg/l

**TAPAUSSKOHTAISET RAJA-ARVOT**

Tapauskohtaisia raja- ja kuormitusarvoja voidaan asettaa mikäli se osoittautuu tarpeelliseksi viemäriverkon tai puhdistamoiden toiminnan kannalta esim.

pH-luku  
Kiintoaine  
Metallit  
Rasva (elintarviketeollisuus)  
BHK<sub>7</sub> (biologinen hapenkulutus)  
Typenpoistoa häiritsevät aineet



3.11.2015

## VOC-YHDISTEITÄ (LIUOTINAINEN) KOSKEVAT OHJEET

1. Erittäin helposti syttyvät, helposti syttyvät ja veteen liukenemattomat VOC-yhdisteet (esim. dietyylieetteri, petrolieetteri, sykloheksaani)
  - Ei saa johtaa viemäriin.
2. Klooratut VOC-yhdisteet (esim. trikloorietyleeni, tetrakloorietyleeni, kloroformi ja hiilitetrakloridi).
  - Ei saa johtaa viemäriin.
3. Kloorivapaat VOC-yhdisteet (esim. tolueeni ja ksyleeni).
  - Viemäriverkkoon johdettava jätevesi saa sisältää ko. yhdisteitä yhteensä enintään 3 mg/l.
4. Viemäriverkkoon johdettavan jäteveden kokonaishiilivetyypitoisuus (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) saa olla enintään 100 mg/l (Valtioneuvoston asetus 444/2010 nestemäisten polttoaineiden jakeluasemien ympäristönsuojeluvuorokäytännöstä).

## LISÄKSI ON HUOMIOITAVA

1. Mikäli muodostunut jätevesi ei sellaisenaan täytä edellä mainittuja vaatimuksia, sitä ei saa laimentaa raja-arvon saavuttamiseksi. Raja-arvot koskevat myös viemäriin johdettavia yksittäisiä jätevesieriä. Em. raja-arvojen soveltamiskohta määritetään tehtävissä sopimuksissa.
2. Normaalisti asumajätevedestä poikkeavien jätevesien johtamisessa viemäriin on otettava huomioon myös valtioneuvoston asetukset:
  - Valtioneuvoston asetus vesiympäristölle vaarallisista ja haitallisista aineista 1022/2006 ja 868/2010
  - Ympäristönsuojeluasetus 713/2014 (41§), liite 1
3. Huoltoasemalla saa samanaikaisesti olla käytössä ainoastaan yhteen pesuaineyhdistelmään kuuluvia pesukemikaaleja. Hyväksymisnumero tulee ohjeiden mukaan olla merkittynä pesuainepakkaukseen. HSY:n ohjeiden mukaan huoltamoiden ja korjaamoiden pesutoiminnoissa käytettyjen pesuaineyhdistelmien tulee olla Öljy- ja biopolttoaineala ry:n hyväksymiä (SFS 3352/17.2.2014: Palavien nesteiden jakeluasema). Myös HSY:n alueella toimivien autopesuloiden tulee käyttää näitä pesuaineita.

## LIITE 2 Värjäys- ja esipuretusliemien tiedot

Värjäyslieminäytteet. 20 ml. Lisätty purkittaessa 0,5 ml suolahappoa (HCl#37%)  
Maarit Rytioja, 2014, Käsityönopettajan koulutus, OKL, HY.

Värjätty materiaali (100% villalanka/kangas) ja väriaines 1:1

Vesi ja materiaali 20:1, vesi ionivaihdettu

Purete X% materiaalin painosta

Kirjaimet etiketeissä: K=kangas, L=lanka, P=punavyöseitikki, A=aurionkukan varret ja lehdet

Näytteet säilytetty kylmiössä värjäämisen jälkeen (+4°C)

Liemen tiedot					
Nro	Purete	% vmp	Materiaali	Väri 1:1	pvm
1a	KAl(SO4)2	5	kangas		4.3.2014
2a	KAl(SO4)2	10	kangas		4.3.2014
3a	KAl(SO4)2	15	kangas		4.3.2014
4a	KAl(SO4)2	5	lanka		4.3.2014
5a	KAl(SO4)2	10	lanka		4.3.2014
6a	KAl(SO4)2	15	lanka		4.3.2014
7a	FeSO4	1	kangas		4.3.2014
8a	FeSO4	3	kangas		4.3.2014
9a	FeSO4	1	lanka		4.3.2014
10a	FeSO4	3	lanka		4.3.2014
11a			kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
12a			lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
13a	KAl(SO4)2	5	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
14a	KAl(SO4)2	10	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
15a	KAl(SO4)2	15	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
16a	KAl(SO4)2	5	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
17a	KAl(SO4)2	10	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
18a	KAl(SO4)2	15	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
19a	FeSO4	1	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
20a	FeSO4	3	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
21a	FeSO4	1	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
22a	FeSO4	3	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
23a			kangas	aurionkukka	7.3.2014
24a			lanka	aurionkukka	7.3.2014
25a	KAl(SO4)2	5	kangas	aurionkukka	7.3.2014
26a	KAl(SO4)2	10	kangas	aurionkukka	7.3.2014
27a	KAl(SO4)2	15	kangas	aurionkukka	7.3.2014
28a	KAl(SO4)2	5	lanka	aurionkukka	7.3.2014
29a	KAl(SO4)2	10	lanka	aurionkukka	7.3.2014
30a	KAl(SO4)2	15	lanka	aurionkukka	7.3.2014
31a	FeSO4	1	kangas	aurionkukka	7.3.2014

32a	FeSO4	3	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
33a	FeSO4	1	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
34a	FeSO4	3	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
1b	KAl(SO4)2	5	kangas		5.3.2014
2b	KAl(SO4)2	10	kangas		5.3.2014
3b	KAl(SO4)2	15	kangas		5.3.2014
4b	KAl(SO4)2	5	lanka		5.3.2014
5b	KAl(SO4)2	10	lanka		5.3.2014
6b	KAl(SO4)2	15	lanka		5.3.2014
7b	FeSO4	1	kangas		5.3.2014
8b	FeSO4	3	kangas		5.3.2014
9b	FeSO4	1	lanka		5.3.2014
10b	FeSO4	3	lanka		5.3.2014
11b			kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
12b			lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
13b	KAl(SO4)2	5	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
14b	KAl(SO4)2	10	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
15b	KAl(SO4)2	15	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
16b	KAl(SO4)2	5	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
17b	KAl(SO4)2	10	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
18b	KAl(SO4)2	15	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
19b	FeSO4	1	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
20b	FeSO4	3	kangas	punavyöseitikki	6.3.2014
21b	FeSO4	1	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
22b	FeSO4	3	lanka	punavyöseitikki	6.3.2014
23b			kangas	auriongonkukka	7.3.2014
24b			lanka	auriongonkukka	7.3.2014
25b	KAl(SO4)2	5	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
26b	KAl(SO4)2	10	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
27b	KAl(SO4)2	15	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
28b	KAl(SO4)2	5	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
29b	KAl(SO4)2	10	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
30b	KAl(SO4)2	15	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
31b	FeSO4	1	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
32b	FeSO4	3	kangas	auriongonkukka	7.3.2014
33b	FeSO4	1	lanka	auriongonkukka	7.3.2014
34b	FeSO4	3	lanka	auriongonkukka	7.3.2014

Jokainen liemi tilavuudeltaan 4 dl, josta taltioitu 20 ml (värjättävää materiaalia 20g)

	% vmp	g
KAl(SO4)2	5	1
KAl(SO4)2	10	2
KAl(SO4)2	15	3
FeSO4	1	0,2
FeSO4	3	0,6

---

### LIITE 3 Lieminäytteiden numeroinnin vastaavuustaulukko

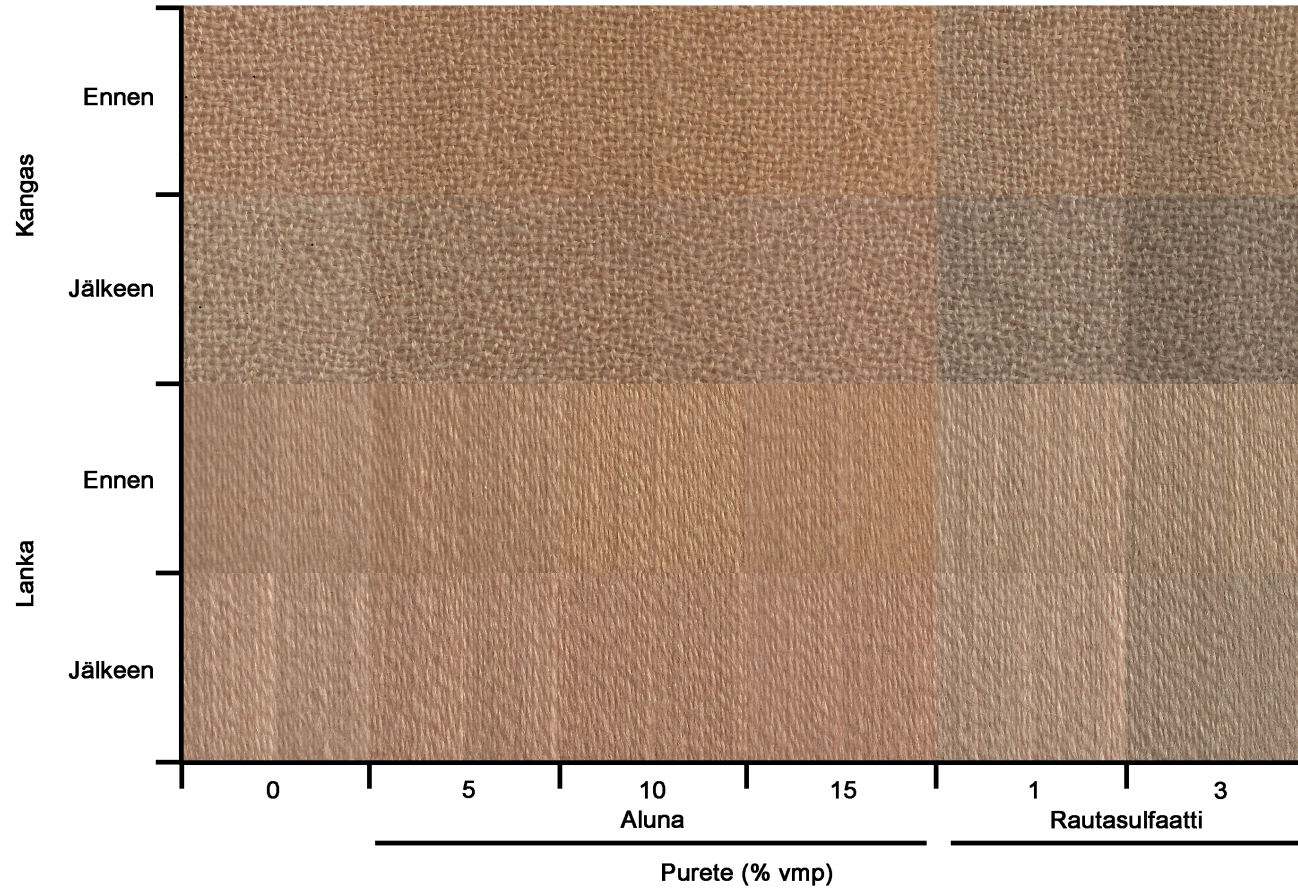
<u>Alkuperäinen numerointi</u>	<u>Raportissa käytetty numerointi</u>
Esipuretus	
1a, 1b	13 (kangas ja lanka)
2a, 2b	14
3a, 3b	15
4a, 4b	13
5a, 5b	14
6a, 6b	15
7a, 7b	16
8a, 8b	17
9a, 9b	16
10a, 10b	17
Punavyöseitikki	
11a, 11b	1
12a, 12b	1
13a, 13b	2
14a, 14b	3
15a, 15b	4
16a, 16b	2
17a, 17b	3
18a, 18b	4
19a, 19b	5
20a, 20b	6
21a, 21b	5
22a, 22b	6
Auringonkukka	
23a, 23b	7
24a, 24b	7
25a, 25b	8
26a, 26b	9
27a, 27b	10
28a, 28b	8
29a, 29b	9
30a, 30b	10
31a, 31b	11
32a, 32b	12
33a, 33b	11
34a, 34b	12

LIITE 4 Emissiospektrometrimittausten tulokset (26.3.2014)

A	Fe (mg/l)	Al (mg/l)	B	Fe (mg/l)	Al (mg/l)
1	< 0,5	40,0	1	< 0,5	59,0
2	< 0,5	111,8	2	< 0,5	165,8
3	< 0,5	259,6	3	< 0,5	353,6
4	< 0,5	20,4	4	< 0,5	17,2
5	< 0,5	49,0	5	< 0,5	64,2
6	< 0,5	152,4	6	< 0,5	218,2
7	22,6	11,2	7	18,8	11,0
8	167,4	10,6	8	195,4	10,6
9	< 0,5	10,2	9	< 0,5	10,4
10	19,8	10,2	10	51,8	10,2
11	< 0,5	10,2	11	< 0,5	4,4
12	< 0,5	10,4	12	< 0,5	4,5
13	< 0,5	166,8	13	< 0,5	174,6
14	< 0,5	291,4	14	< 0,5	333,6
15	< 0,5	327,2	15	< 0,5	371,5
16	< 0,5	148,4	16	< 0,5	174,3
17	< 0,5	305,8	17	< 0,5	298,2
18	< 0,5	418,8	18	< 0,5	543,3
19	109,8	12,2	19	102,7	7,1
20	304,6	8,4	20	295,9	4,6
21	138,0	1,7	21	134,1	2,7
22	296,0	1,4	22	281,4	1,4
23	< 0,5	1,2	23	< 0,5	1,2
24	< 0,5	1,2	24	< 0,5	1,1
25	< 0,5	97,6	25	< 0,5	118,8
26	< 0,5	280,7	26	< 0,5	232,1
27	< 0,5	361,7	27	< 0,5	341,9
28	< 0,5	92,5	28	< 0,5	104,1
29	< 0,5	226,4	29	< 0,5	226,5
30	< 0,5	312,6	30	< 0,5	371,8
31	95,0	7,6	31	113,9	6,8
32	288,4	6,8	32	362,2	6,8
33	146,1	6,9	33	116,4	6,7
34	311,6	6,7	34	292,1	6,6

LIITE 5

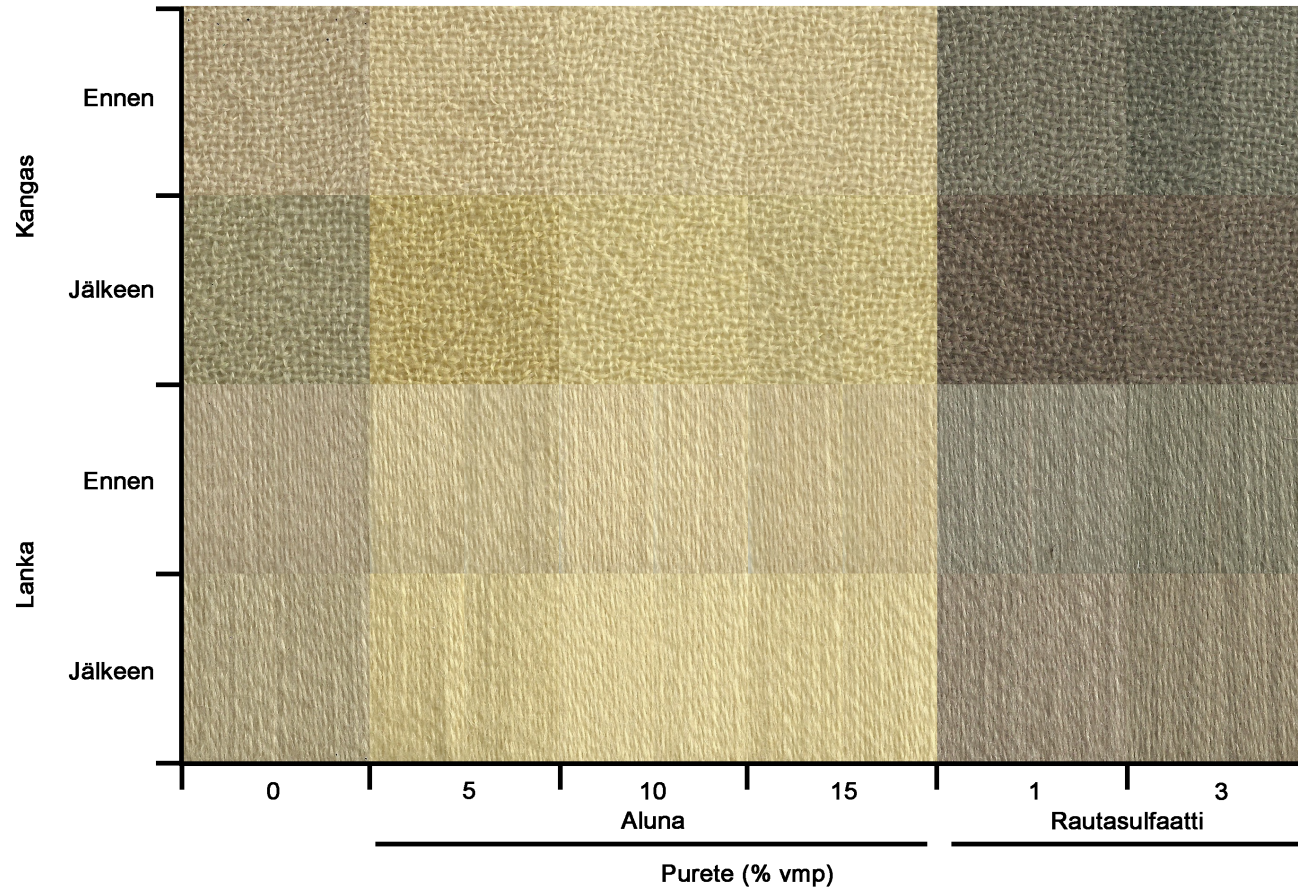
Värimuutos vesipesun jälkeen punavyöseitikillä värjättyissä kangas- ja lankanäytteissä



Rinnakkaiset värjäysnäytteet: a-näyte vasemmalla ja b-näyte oikealla puolella.

LIITE 6

Värimuutos vesipesun jälkeen auringonkukalla värjättyissä kangas- ja lankanäytteissä

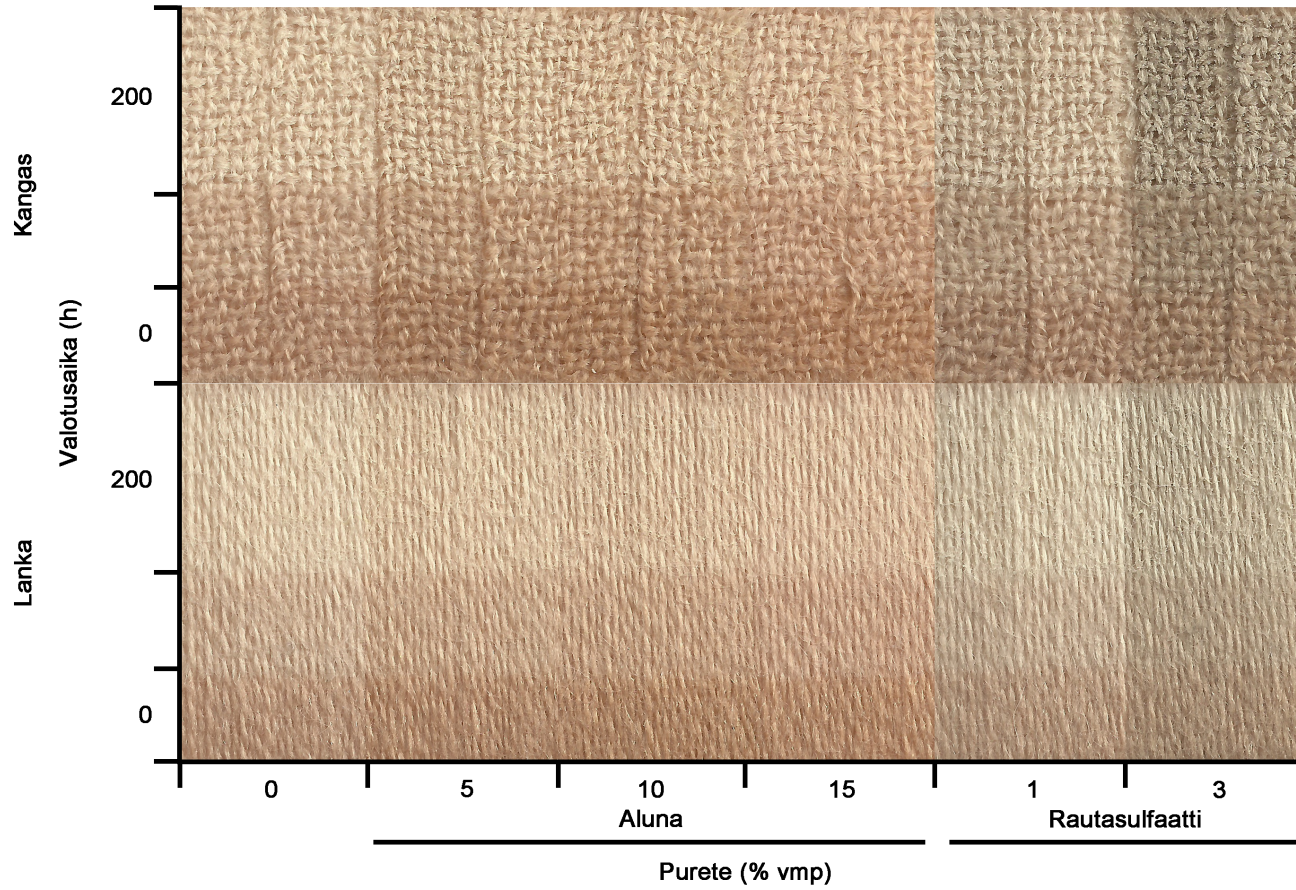


Rinnakkaiset värjäysnäytteet: a-näyte vasemmalla ja b-näyte oikealla puolella.



LIITE 7

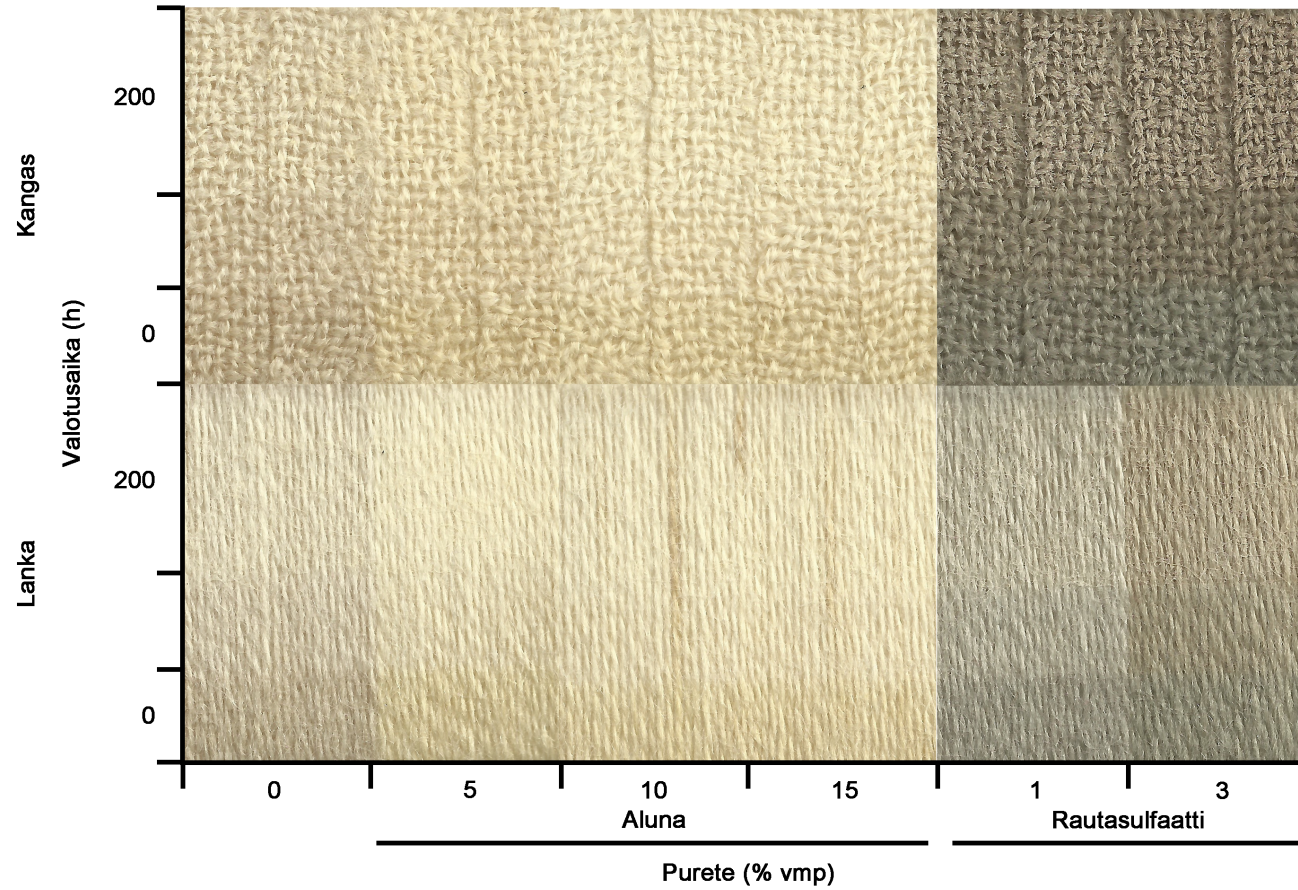
Värimuutos valotuksen jälkeen punavyöseitikillä värjättyissä kangas- ja lankanäytteissä



Rinnakkaiset värjäysnäytteet: a-näyte vasemmalla ja b-näyte oikealla puolella.

LIITE 8

Värimuutos valotuksen jälkeen auringonkukalla värjättyissä kangas- ja lankanäytteissä



Rinnakkaiset värjäysnäytteet: a-näyte vasemmalla ja b-näyte oikealla puolella.