

响应面法优化核桃青皮色素棉织物染色工艺

程茹¹, 严成^{1*}, 何微¹, 唐周刚², 唐玲玲²

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川绵阳 621010; 2. 盐亭县金土地农业发展有限公司, 四川绵阳 621010)

摘要 [目的] 广泛开发具有保健功能的天然染料, 选用核桃青皮对棉织物进行染色。[方法] 通过紫外扫描图谱研究了核桃青皮染液的热稳定性, 响应面法优化不同染液浓度、碱(碳酸氢钠)浓度、时间、温度下棉织物的染色工艺, 以未染色棉织物为对照, 总色差为指标, 最后应用扫描电镜图谱分析棉织物染色前后形貌变化。[结果] 核桃青皮染液在 100 ℃ 内稳定性良好; 模型优化的条件为染液浓度 70 mg/mL, 碱浓度 3.91%, 时间 102 min, 温度 100 ℃, 此条件下, 总色差为 35.292, 各因素中碱浓度是影响总色差的最显著因素, 染液浓度和碱浓度交互作用极显著 ($P < 0.01$); 扫描电镜图显示棉织物染色前后形貌未发生改变; 由于媒染剂的络合作用, 预媒染染色色牢度比直接染色普遍高 1~2 级, 色牢度均达 4 级。[结论] 响应面法可有效优化核桃青皮染液的棉织物染色工艺。

关键词 核桃青皮; 棉织物; 响应面设计; 稳定性; 染色工艺; 电镜图

中图分类号 TS193.62 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)19-098-04

Application of Response Surface Methodology in Optimization of Cotton Fabric Dyeing Process for Pigments from Walnut Green Husks

CHENG Ru, YAN Cheng*, HE Wei et al (College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

Abstract [Objective] To widely develop natural dyes with health care function and select pigments of walnut green husks as dyeing for cotton fabric. [Method] Based on preliminary experiments, thermal stability of dye solution concentration from walnut green husk was analyzed by ultraviolet scanning spectrum, dyeing process of cotton fabric at different test conditions of dyeing solution, alkali (NaHCO_3) concentration, temperature, and time was further optimized on the basis of unstained cotton fabric as the control and the total color difference as total index by response surface methodology (RSM). Finally, the morphology difference of unstained and stained cotton fabric was compared by SEM images. [Result] Dye concentration of walnut green husk had good thermal stability at 100 ℃; model optimum dyeing conditions were as follows: dyeing solution concentration was 70 mg/mL, NaHCO_3 concentration was 3.91%, time was 102 min, temperature was 100 ℃. Under the above conditions, ΔE value was 35.292. Alkali concentration was the most significant factor influencing ΔE value, while dyeing solution concentration and alkali concentration had extremely significant ($P < 0.01$) interaction on ΔE value; SEM images indicated there is no change in morphology of stained cotton fabric; because of complexing effect of mordant, the color fastness of cotton fabric by mordant dyeing is generally 1 to 2 level higher than that by direct dyeing. The fastness of fabric all reached grade 4. [Conclusion] Response surface methodology can effectively optimize the cotton fabric dyeing process of pigments from walnut green husks.

Key words Pigments of walnut green husks; Cotton fabric; Response surface design; Stability; Dyeing process; SEM images

植物型天然染料因其基本无毒副作用、不污染环境、可自然降解、具有特殊保健功能等特点, 成为新型染料研究开发的重点^[1-2]。核桃青皮又名青龙衣, 为核桃外层的绿果皮^[3], 其常被应用于传统医学, 如治疗白血病、牛皮癣、癌症^[4-5]。我国核桃种植面积和产量均居世界第一, 但青皮作为副产物, 因未能得到二次充分利用, 造成资源大量浪费和环境污染^[6]。

大量研究表明, 核桃青皮富含黄酮类、酚酸、醌类、二芳基庚烷类等成分^[7-8], 具有抗肿瘤^[9-10]、抗氧化、抑菌及杀螨虫活性^[11-12]。但目前关于核桃青皮作为染料的相关研究报道较少, 笔者根据核桃青皮的抑菌及杀螨虫活性, 用青皮染液对棉织物进行染色, 以期核桃青皮的废物利用以及其在染料行业的应用提供理论依据和可行的工艺路线。

1 材料与方

1.1 材料 原料及试剂: 棉核 1 号核桃青皮, 盐亭县金土地农林发展有限公司; 羊毛, 保定市欧达纺织科技有限公司; 盐酸、氢氧化钠、硫酸亚铁、碳酸氢钠等, 均为国产分析纯。

主要仪器: EVO 18 型钨灯丝扫描电镜, 德国蔡司; NH300

型电脑色差仪(光源为 D65), 深圳市三恩驰科技有限公司; KH3200E 型超声波清洗器, 昆山禾创超声仪器有限公司; UV-3150 型紫外/可见分光光度计, 日本岛津; LDZ5-2 型自动平衡离心机, 北京医用离心机厂; DHG-9202-3A 型电热恒温干燥箱, 上海三发科学仪器有限公司; PHS-3Cb 型 pH 计, 上海越平; HH-S4 型数显恒温水浴锅, 金坛市医疗仪器厂; SZ-1(SK-1) 型快速混匀器, 常州普天仪器制造有限公司; 150B 型高速万能粉碎机, 瑞安市永利制药机械有限公司。

1.2 方法

1.2.1 核桃青皮染液的制备。将青皮粉末, 按 1:50 g/mL 的料液比, 碳酸氢钠用量 4%, 超声温度 60 ℃, 超声时间 90 min, 静置 30 min, 反复提取 3 次, 合并色素提取液, 过滤备用。

1.2.2 核桃青皮染液的热稳定性分析。将“1.2.1”中制备好的碱性染液分别在 50、70、80、90、100 ℃ 水浴中保温 2 h, 离心过滤, 取 1 mL 续液定容至 25 mL, 200~800 nm 波长范围内进行紫外光谱扫描。

1.2.3 棉织物预处理。为减少棉织物上的残留化学品对染色效果的影响, 同时使纤维充分溶胀, 利于染色^[13], 故染色前对棉织物进行预处理。将棉织物剪成大小一致的小圆块, 皂粉用量 7%, 沸水中煮 15 min, 皂洗后清水洗至中性, 风干待用^[14]。

1.2.4 染色方法的选择。直接法: 将预处理过的棉织物浸

基金项目 四川省科技创新苗子工程资助项目(2016088)。

作者简介 程茹(1990-), 女, 陕西咸阳市人, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学工程。* 通讯作者, 教授, 硕士, 从事食品化学与功能性食品研究。

收稿日期 2016-05-20

入 50 mL 染液中,70 ℃ 染色 2 h,取出,去离子水清洗,烘干,待测。同浴法:将预处理过的棉织物放入 50 mL 媒染剂为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/(4 \text{ g/L})$ 的核桃青皮染液,70 ℃ 染色 2 h,取出,去离子水清洗,烘干,待测。前媒法:将预处理过的棉织物先用媒染剂水溶液 60 ℃ 保温 1.0 h,去离子水清洗,烘干,再放入 50 mL 核桃青皮染液中,70 ℃ 保温 2 h,取出,去离子水清洗,烘干,待测。后媒法:将预处理过的棉织物浸入 50 mL 核桃青皮染液中,70 ℃ 保温 1 h,取出,去离子水清洗,然后浸入媒染剂水溶液中,60 ℃ 保温 1.0 h,取出,去离子水清洗,烘干,留待测试。每种方法平行 3 组,求其平均值。最后比较 4 种方法的染色效果,选最佳方法^[15]。

1.2.5 色差值测定。任何一种颜色都可以视为由三原色红、黄、蓝组成,国际照明协会将颜色数量化,形成了 CIELAB 颜色空间,其中 L 代表明暗度, a 代表色调, b 代表彩度,以红(+ a)、绿(- a)、黄(+ b)、蓝(- b)表示。 ΔE [总色差(NBS),表示色差移动的总方向,值越大说明色差越大,着色越深]与 L^* 、 a^* 、 b^* 之间关系为: $\Delta E = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta c^*)^2]^{1/2}$,其中 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔL^* 是与标准品的 a^* 、 b^* 、 L^* (色度坐标)的差值^[16-17]。采用色差仪测定棉织物 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值、 ΔE (以未染色的棉织物为对照),每组样品重复测定 6 次。

1.2.6 响应曲面试验方法。在单因素预试验基础上(单因素试验水平染液浓度为 40 ~ 80 mg/mL、温度 60 ~ 100 ℃、染液浓度 1% ~ 5%、时间 30 ~ 150 min),以棉织物染色后的颜色特征值 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE 为评价指标,研究碱液浓度、温度、染液浓度、时间对棉织物染色效果的影响,应用 Box-Behnken 中心组合设计原理及单因素预试验结果设计响应面因素水平表(表 1)。

表 1 响应面试验因素水平

Table 1 Factors and levels of RSM experiment

水平 Level	因素 Factor			
	染液浓度(A) Dyeing concentration mg/mL	碱液浓度(B) Alkali solution concentration//%	温度(C) Temperature ℃	时间(D) Time min
-1	50	2	80	60
0	60	3	90	90
1	70	4	100	120

表 2 染色方法试验结果

Table 2 Results of dyeing methods

染色方法 Dyeing method	L^*	a^*	b^*	ΔE	棉织物外观颜色 Appearance color of cotton and fabric
直染法 Direct dyeing	84.165	3.465	6.182	12.179	基本无色
同浴法 One-bath	77.546	2.455	8.053	18.393	淡灰色
后媒法 Afterchrome dyeing	82.732	1.868	7.866	13.797	基本无色
前媒法 Mordant dyeing	78.703	6.397	18.052	24.569	棕黄色

对各因素进行回归拟合(表 3)得回归方程为: $Y = 33.36 + 0.97A + 1.44B + 0.70C + 0.36D + 1.21AB - 0.11AC + 0.041AD + 0.26BC + 0.52BD - 0.22CD - 0.76A^2 - 1.72B^2 - 0.23C^2 - 0.80D^2$ 。

1.2.7 棉织物染色前后表面形貌观测。用电子显微镜观察棉织物染色前后表面形貌变化,加速电压为 20 kV。

1.2.8 色牢度测定。耐洗色牢度按照 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度实验 耐皂洗实验 实验 1》测试;摩擦牢度按照 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度实验 耐摩擦色牢度》测试;耐晒色牢度按照 GB/T 8472—2008《纺织品色牢度试验 耐人造光色牢度:氙弧》方法(3)测定。

1.2.9 数据分析。采用软件 Design-Expert 8.0.6.1 和 Origin 8.5 进行数据处理及分析,平均值表示最终结果,响应面试验结果运用最小二乘法进行二次多项回归统计分析,模型为: $Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_{ii} + \sum \beta_{ij} X_i X_j$,其中 β_0 、 β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} 为回归系数; X_i 、 X_j 表示不同的自变量; Y 代表响应变量。

2 结果与分析

2.1 核桃青皮染液的热稳定性分析 由图 1 可知,50 ~ 100 ℃ 范围内,染液的紫外吸收光谱曲线基本重合,并且染液色系未发生改变,说明染液在 100 ℃ 范围内稳定。

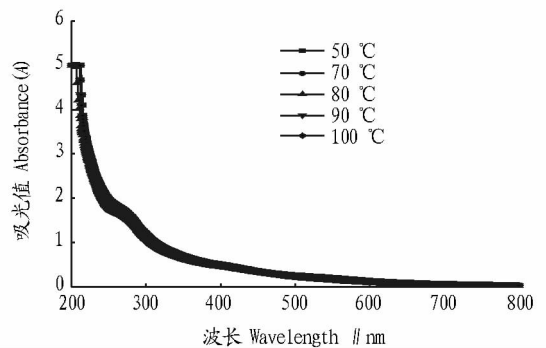


图 1 不同温度下核桃青皮染液的紫外光谱扫描图

Fig. 1 UV scanning chart for dye concentration of walnut green husk at different temperatures

2.2 染色方法试验 由表 2 可知,直染法和后媒法,所染的棉织物基本无色,且 ΔE 值偏小,说明这 2 种方法均不可行。同浴法色差值 $\Delta E = 18.393$,增加幅度不大,且所染棉织物颜色偏黑色,色系非染液色系,故该方法也不可行。前媒法 $\Delta E = 24.569$ 为最大,且色系为染液颜色,因此,染色方法选择前媒法。

2.3 响应面试验设计及结果 响应面试验设计及结果见表 3。

方差分析显示: $F_{模型} = 22.31, P_{模型} = < 0.0001^{**}; F_A = 48.40, P_A < 0.0001^{**}; F_B = 106.75, P_B < 0.0001^{**}; F_C = 24.89, P_C = 0.0002^{**}; F_D = 6.71, P_D = 0.0214^*$; $F_{AB} = 2.51E+01, P_{AB} = 0.0002^{**}; F_{AC} = 0.19, P_{AC} = 0.6682$; $F_{AD} =$

0.028, $P_{AD} = 0.8687$; $F_{BC} = 1.15$, $P_{BC} = 0.3023$; $F_{BD} = 4.66$, $P_{BD} = 0.0487^*$; $F_{CD} = 0.81$, $P_{CD} = 0.3826$; $F_{A^2} = 1.61E + 01$, $P_{A^2} = 0.0013^{**}$; $F_{B^2} = 81.92$, $P_{B^2} < 0.0001^{***}$; $F_{C^2} = 1.43$, $P_{C^2} = 0.2519$; $F_{D^2} = 17.62$, $P_{D^2} = 0.0009^{***}$; $F_{失拟} = 1.41$, $P_{失拟} = 0.3955$; $R^2 = 0.9571$, $R^2_{Adj} = 0.9142$ 。可以看出模型差异极显著($P < 0.0001$),说明此模型拟合良好,证明试验方法可靠,失拟项不显著($P > 0.05$),说明可用该拟合回归方程试验结果进行分析。染液浓度(A)、碱浓度(B)、温度(C)、染液浓度与碱浓度交互项(AB)、染液浓度二次项(A^2)、碱浓度二次项(B^2)、时间二次项(D^2)对响应值影响极显著($P < 0.01$),各因素对应响应值显著性排序大小依次为B、A、C、D。

表3 响应面试验设计及结果

Table 3 Experiment design and results of RSM

试验号 No.	因素 Factor				L^*	a^*	b^*	ΔE
	A	B	C	D				
1	0	-1	-1	0	65.804	3.952	8.008	29.476
2	0	-1	0	1	66.332	3.170	7.558	28.736
3	0	1	0	1	61.772	4.254	6.889	33.124
4	-1	-1	0	0	65.261	3.613	7.128	29.718
5	1	0	0	1	62.251	3.505	7.717	32.736
6	0	0	-1	-1	64.170	3.813	7.257	30.826
7	-1	0	-1	0	64.398	3.934	6.886	30.542
8	-1	1	0	0	64.997	3.841	5.427	29.651
9	0	0	0	0	61.542	3.707	6.738	33.236
10	0	1	-1	0	62.876	3.784	6.574	31.920
11	1	0	0	-1	62.939	3.747	7.214	31.991
12	-1	0	1	0	62.290	3.665	6.551	32.467
13	0	0	1	1	61.254	3.402	7.333	33.599
14	0	1	1	0	61.108	3.686	6.333	33.576
15	0	0	0	0	61.345	3.723	7.639	33.621
16	0	-1	1	0	64.938	3.432	7.514	30.095
17	1	0	-1	0	62.425	4.037	7.501	32.593
18	-1	0	0	1	63.596	3.473	6.834	31.235
19	0	0	1	-1	62.318	3.686	7.273	32.596
20	0	0	0	0	61.122	3.602	7.010	33.684
21	1	0	1	0	60.828	3.312	7.756	34.094
22	1	1	0	0	60.279	3.637	7.677	34.654
23	0	-1	0	-1	65.492	4.112	7.673	29.712
24	-1	0	0	-1	64.196	3.994	6.467	30.653
25	0	1	0	-1	62.815	4.307	6.326	32.009
26	0	0	-1	1	62.175	3.699	7.122	32.702
27	0	0	0	0	61.149	3.625	6.702	33.599
28	0	0	0	0	62.115	3.643	6.725	32.668
29	1	-1	0	0	65.279	3.548	7.837	29.867

2.4 响应图交互作用分析与最佳染色条件的确定 由方差分析可知,A、B交互作用极显著,其响应曲面图如图2所示,由等高线密度和曲面形状可知,碱浓度对 ΔE 值的影响更显著。

利用 Design-Expert 8.0.6.1 软件分析得最佳工艺条件为染液浓度 70 mg/mL,碱浓度 3.91%,时间 102.44 min,温度 100 ℃,此条件下, ΔE 值为 35.301。修正试验条件为染液浓度 70 mg/mL,碱浓度 3.90%,时间 102 min,温度 100 ℃,验证试验得 ΔE 为 35.292,与理论预测值基本吻合,证明响应面法可有效优化青皮染液的棉织物染色工艺。

2.5 电镜扫描结果分析 由图3可知,未染色的棉织物表面光滑,结构完整;染色后棉织物表面同样光滑,纤维条也未

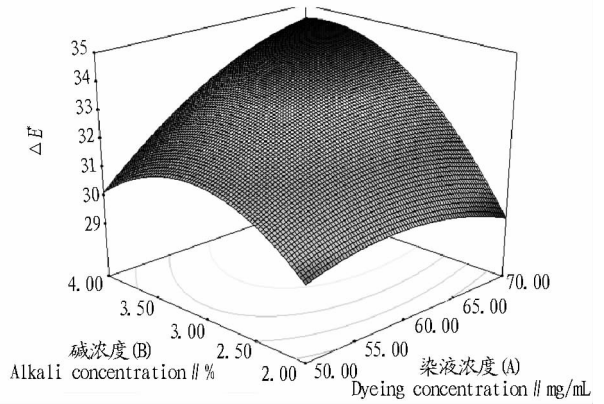


图2 染液浓度和碱浓度对 ΔE 交互影响的响应曲面

Fig.2 Response surface of the interactive effect of dye concentration and alkali concentration on ΔE

出现缺口,断节现象,结构完好,说明染色工艺对棉织物表面形貌未产生破坏作用。



图3 不同放大倍数下未染色和染色棉织物的 SEM 图

Fig.3 SEM photos of unstained and stained cotton fabric under different Mag(magnifications)

2.6 色牢度试验结果 对染色后的棉织物进行耐摩擦牢

度、皂洗色牢度和耐日晒色牢度测试,结果如表 4 所示。直接染色各项色牢度比较低,媒染后,各项色牢度普遍提高 1~2 级,其中预媒染工艺提高效果最为明显。主要是因为核桃青皮天然染料直接染色后,染料与纤维主要以离子键结合,

结合力较弱,而预媒染色后,染料分子与纤维除了离子键之外,染料上的羟基、纤维上的氨基等还与金属离子通过络合键结合,使得棉织物染色后的色牢度明显提高,均达到 4 级以上,符合国家标准。

表 4 核桃青皮天然染料染色牢度

Table 4 Influence of different processes on color fastness of silk fabrics dyed with natural pigments of walnut green husks

染色工艺 Dyeing process	耐摩擦色牢度 Color fastness to rubbing			耐洗色牢度 Color fastness to washing		耐日晒色牢度 Color fastness to daylight exposure
	棉(沾色) Cotton staining	毛(沾色) Fur staining	褪色 Fading	干 Dry	湿 Wet	
无媒染 Mordant-free	2	3	2	2~3	3	3
预媒染 Bottom chrome	4	4	4	4	4	4
同媒染 One-bath mordant	3	3~4	3	3	3	3
后媒染 Afterchrome	3~4	3	3	3	4	4

3 结论

该研究通过热稳定性试验表明,核桃青皮色素染液 100 ℃ 内稳定。响应面回归模型优化所得染色工艺条件为:染液浓度 70 mg/mL,碱浓度 3.91%,时间 102.44 min,温度 100 ℃,此条件下,ΔE 为 35.301。修正试验条件染液浓度 70 mg/mL,碱浓度 3.90%,时间 102 min,温度 100 ℃,验证试验得 ΔE 为 35.292,与理论预测值基本吻合,证明响应面法可有效优化青皮染液的棉织物染色工艺。扫描电镜图显示,染色工艺对棉织物表面形貌未产生破坏作用。核桃青皮天然染料预媒染色工艺使棉织物的耐摩擦、耐洗和耐日晒色牢度较直接染色工艺普遍高 1~2 级,均达到 4 级。因此,采用响应面法可有效优化核桃青皮色素染液的棉织物染色工艺,可为其在染料行业的应用提供参考。

参考文献

- [1] 郜世博,吴赞敏,张著桂. 涤纶织物的黄芩染色[J]. 纺织学报,2015,36(1):98-102.
- [2] 吴赞敏. 天然染料的应用性能及发展趋势[J]. 纺织导报,2014(4):33-37.
- [3] 韩海霞,包晓玮,傅力,等. 核桃外果皮棕色素的提取纯化及其稳定性研究[J]. 中国农学通报,2009,25(22):83-87.
- [4] GUO L,ZHANG R, GUO X Y, et al. Identification of new naphthalenones from *Juglans mandshurica* and evaluation of their anticancer activities[J]. Chinese journal of natural medicines,2015,13(9):707-710.
- [5] 俞文婕,王添敏,翟延君. 胡桃楸抗肿瘤作用及其机制研究概况[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(20):329-331.
- [6] 李忠新,杨莉玲,阿布力孜·巴斯提,等. 中国核桃产业发展研究[J]. 中国农机化学报,2013(4):23-28.
- [7] VIOLETA N, ION T, SINA C. HPLC determination of phenolic acids, fla-

vonoids and juglone in walnut leaves[J]. Journal of chromatographic science,2012,51(9):883-890.

- [8] LI C, LIU J X, ZHAO L, et al. Capillary zone electrophoresis for separation and analysis of four diarylheptanoids and an alpha-tetralone derivative in the green walnut husks (*Juglans regia* L.) [J]. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis,2008,48(3):749-753.
- [9] NEGI A S, LUQMAN S, SRIVASTAVA S, et al. Antiproliferative and antioxidant activities of *Juglans regia* fruit extracts [J]. Pharmaceutical biology,2011,49(6):669-673.
- [10] XU H L, YU X F, QU S C, et al. Juglone isolated from *Juglans mandshurica* Maxim, induces apoptosis via down-regulation of AR expression in human prostate cancer LNCaP cells [J]. Bioorganic and medicinal chemistry letters,2013,23(12):3631-3634.
- [11] FERNÁNDEZ-AGULLÓ A, PEREIRAB E, FREIREA M S, et al. Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extracts [J]. Industrial crops and products,2013,42(1):126-132.
- [12] AKHTAR Y, ISMAN M B, LEE C H, et al. Toxicity of quinones against two-spotted spider mite and three species of aphids in laboratory and greenhouse conditions [J]. Industrial crops and products,2012,37(1):536-541.
- [13] 吕丽华,叶方,李鹏. 青核桃皮在毛织物染色中的应用[J]. 毛纺科技,2011,39(3):14-17.
- [14] 杨麦萍,程雨昕,李琪超,等. 槐米染色棉织物工艺及其抗紫外性能研究[J]. 染料与染色,2014,51(1):40-44.
- [15] 仲军梅. 核桃青皮色素活性成分提取及其应用研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2014.
- [16] 黄甜,严成,黄业传,等. 高压结合热处理对猪肉色泽的影响[J]. 食品工业科技,2015,36(2):85-89.
- [17] GHAHEH F S, NATERI A S, MORTAZAVI S M, et al. The effect of mordant salts on antibacterial activity of wool fabric dyed with pomegranate and walnut shell extracts [J]. Coloration technology,2012,128(6):473-478.

(上接第 29 页)

二次开发、闲置建设用地清理、降低工业用地比例等措施来增加盘活存量土地;同时逐步推进城乡建设用地增减挂钩、工矿废弃地复垦利用试点工作,有序增加建设用地流量,缓解新增建设用地减少的压力。双管齐下,多措并举,以存量和流量作为切入点,推动城镇建设用地减量增长工作,既保障经济发展用地,又实现城镇建设用地“近期减增量、远期减总量”的总目标,控制建设用地规模,提升城镇土地利用结构和布局,以土地利用方式转变促进经济发展方式转变,推动生态文明建设和新型城镇化发展。

参考文献

- [1] 刘红梅,孟鹏,马克星,等. 经济发达地区建设用地减量研究[J]. 中国土地科学,2015,29(12):11-17.
- [2] 方帅. “减量规划”求解城市土地饥渴症[J]. 中国房地产业,2013(12):72-75.
- [3] 林坚. 实施建设用地量化的几点思考[J/OL]. [2015-12-15]. <http://zgtkx.ijournal.org.cn/81/zgtkx/UserFiles/File/20150603.pdf>.
- [4] 迈克尔·波特. 国家竞争优势[M]. 北京:华夏出版社,2012:531-532.
- [5] 蒋南平,曾伟. 土地资源与城市化发展:理论分析与中国实证研究[J]. 经济学家,2012(12):52-62.
- [6] 胡泽昆. 浙江省存量建设用地潜力及实现途径研究[J]. 黑龙江科技信息,2015(34):239-240.
- [7] 周克昊,谭荣辉,刘艳芳,等. 基于人均建设用地标准的区域土地利用节地潜力评估[J]. 农业工程学报,2012,28(19):222-231.