



مروری بر خواص و کاربردهای رنگ طبیعی قرمذانه در صنایع مختلف

سمیه میرزاد^۱، سیامک صفایپور^{۲*}، موسی صادقی کیاخانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷

۲- استادیار، دانشکده فرش، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۸۵-۴۵۶۷

۳- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۳/۱۴ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۶/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۵ در دسترس بهصورت الکترونیک: ۹۴/۸/۶

چکیده

قرمزانه یکی از مهم‌ترین رنگزاهای طبیعی است که منشا حیوانی دارد و از حشره‌ای به همین نام تولید می‌شود. این رنگزا قدمتی طولانی دارد و علاوه بر استفاده از آن در صنعت رنگرزی الیاف طبیعی مورد استفاده در فرش دستباف ایرانی، در صنایع دارویی، غذایی، آرایشی و بهداشتی نیز مصارف گوناگونی دارد و باعث اهمیت قرمذانه به عنوان یک رنگزای طبیعی FDC (Food, Drug, Cosmetic) گردیده است. همچنین از آن به عنوان معرف برای شناسایی فلزات استفاده می‌شود و این رنگزا از طریق کمپلکس با فلزات مختلف خاصیت فلورسانس و لومینسانس از خود نشان می‌دهد. در این مقاله خصوصیات فیزیکی و شیمیایی قرمذانه بررسی می‌شود و همچنین به کاربردهای آن در صنایع مختلف اشاره می‌گردد.

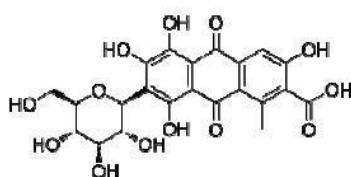
واژه‌های کلیدی

قرمزانه، رنگ طبیعی، کاربرد، رنگرزی.

چکیده تصویری



اسید کارمنیک (رنگزای قرمذانه)



کاربردهای آرایشی و بهداشتی



کاربردهای دارویی



*این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد فرش- مواد اولیه و رنگرزی می باشد

*نوبنده مسئول: s.safapour@tabriziau.ac.ir



Review on the properties and application of cochineal natural colorant in different industries

Somayeh Mirnezhad¹, Siyamak Safapour^{2*}, Mousa Sadeghi-Kiakhani³

1- Carpet Faculty, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box: 51385-4567, Tabriz, Iran.

2- Assistant Professor, Carpet Faculty, Tabriz Islamic Art University, P.O. Box: 51385-4567, Tabriz, Iran.

3- Assistant Professor, Institute for Color Science and Technology, Department of Organic Colorants, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

Abstract

Cochineal is one of the most important natural dyes of animal origin obtained from the insect of the same name. Cochineal has a long history with numerous applications in different industries. Besides its use in dyeing of natural fibers used in the Iranian hand-knotted Carpet, it is widely used in pharmaceutical, food, cosmetic, etc., and thus, it is considered as a FDC (Food, Drug, Cosmetic) natural colorant. It is also used as a reagent for identification of different metals through the formation of dye-metal complexes showing fluorescent and luminescent properties. In this paper, physical and chemical properties of cochineal as a natural dye as well as its extensive application in different industries have been reviewed.

Keywords

Cochineal, Natural colorant, Application, Dyeing.

Graphical abstract

Cochineal (*Dactylopius coccus costa*)



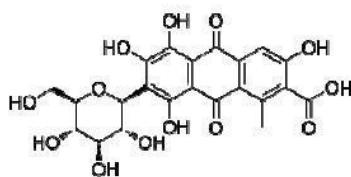
Textiles Dyeing and Printing



Food Colorant



Carminic Acid (Cochineal dye)



Cosmectic Applications



Pharmaceutical Applications



**This paper has been extracted from the Carpet-Materials and Dyeing Master Thesis

۱- مقدمه

جا افتاده‌تر می‌شوند، در حالی که رنگزهای مصنوعی با گذر زمان نامطلوب می‌گردد. رنگزهای طبیعی معمولاً خواص مزادر بر خاصیت رنگی نظری ضدباکتری، ضدمیکروب، ضدبید، جذب فرابینفس و غیره دارند و می‌توانند جایگزین رنگزهای مصنوعی در پوشاك کودکان و مواد غذایی برای حفظ ایمنی و سلامت انسان شوند [۶، ۷]. علاوه بر گیاهان، جانورانی نیز هستند که از آنها می‌توان رنگ‌های طبیعی به دست آورد. به طور کلی منشاء حیوانی رنگزهای طبیعی محدود می‌باشد، اما کاربردهای حایز اهمیتی در صنایع مختلف دارند که در این زمینه می‌توان به اسید لاکائیک^۱، اسید کرمزیک^۲، صدف ارغوانی^۳ و قرمزانه^۴ اشاره کرد [۸] که در ادامه به طور خلاصه به آنها اشاره می‌شود.

صدف ارغوان به ارغوان شاهانه، ارغوان سخت پوست و ارغوان باستانی نیز معروف است که حدود ۳۵۰۰ سال پیش کشف شد و در واقع نوعی صدف دریایی می‌باشد که برای تهیه رنگ قرمز و ارغوانی استفاده می‌شود. این رنگزای طبیعی از ثبات و شفافیت بسیار عالی برخوردار است. صد ارغوانی بیشتر در سواحل مدیترانه یافت می‌شود و از غدد نرم تنان دریایی به دست می‌آید و گونه‌های مختلفی دارد، به طوری که از زمان‌های قدیم برای رنگرزی منسوجات، رنگ‌آمیزی سرامیک و نقاشی مورد استفاده قرار می‌گرفته است. همچنین از این رنگزا برای رنگ‌کردن لباس کاهنان اعظم نیز استفاده می‌شده و دارای اهمیت اجتماعی، سیاسی، مذهبی و سلطنتی بوده و از لحاظ اقتصادی ۲۰-۱۰ برابر وزن طلا ارزش داشت [۹]. اجزای اصلی آن ایندیگو^۵، ایندیروبین^۶ و ترکیبات برمدار^۷ می‌باشند که با حللاهای مناسب استخراج می‌شوند و به عنوان یک رنگزای طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰].

اسید کرمزیک یکی دیگر از رنگزهای طبیعی با منشا حیوانی می‌باشد که دارای رنگ قرمز مایل به زرد است و تقریباً از قرون وسطی از این رنگ استفاده شده است. این رنگزای طبیعی از حشره کرمز^۸ به دست می‌آید که روی نوعی درخت بلوط در جنوب اسپانیا و یونان زندگی می‌کند. حشره در روی شاخه‌های این درخت به صورت یکپارچه و جمعی زندگی می‌کند، کرم آن بیضی شکل و قرمز رنگ و رشد آن سریع است که از زمان‌های قدیم در رنگرزی الیاف و منسوجات و همچنین در صنایع غذایی، دارویی و آثار هنری مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱].

اسید لاکائیک یک جز مشتق شده از رنگ قرمز لاک^۹، یک آنتراکینون با گروه هیدروکسی چندتایی^{۱۰} است که از حشره لاک استخراج می‌شود. این حشره بر روی شاخه‌های بومی درختان جنوب شرقی آسیا زندگی می‌کند. ماده رنگی اسید لاکائیک به رنگ قرمز و صورتی است که در محلول آبی به

رنگ در دنیا امروز نقش بسیار مهمی در پرورش ذوق و قرایب بشری و اراضی نیازهای زیبا شناختی وی ایفا می‌کند. بدین جهت است که احساس رنگ را به تعابیری حس هفتم می‌گویند. انسان در پنهانه تولید، تزئین خانه‌ها، پوشاك، حتی رنگ‌کردن مواد غذایی، دارویی، صنایع دستی، چرم، اسباب بازی، امور ارتباطات، محصولات مصرفی در صنایع مختلف و خلاصه در اغلب موارد از زمان‌های پیش از تاریخ تاکنون با رنگ سر و کار داشته است [۱]. رنگ‌ها دارای منابع طبیعی و شیمیایی هستند. اولین رنگزای شیمیایی در سال ۱۸۵۶ توسط ویلیام پرکینز سنتز شد. هم‌زمان با عرضه رنگزاهای شیمیایی به بازار، استفاده از رنگزهای طبیعی به مقدار زیادی کاهش یافت. رنگزهای شیمیایی به دلیل قابلیت آنها در دستیابی آسان به رنگ مورد علاقه، تنوع، خلوص بالا، مقرون به صرفه بودن و فرآیند آسان‌تر تولید نسبت به مواد رنگزای طبیعی ترجیح داده شدند [۲]. با این وجود، تقریباً همه رنگزهای مصنوعی که از منابع نفتی و پتروشیمی سنتز می‌شوند، از طریق فرآیندهای شیمیایی خطرناک به دست می‌آیند و تهدیدی برای محیط زیست و سلامتی انسان می‌باشند [۳، ۴]. به طوری که مقررات جهانی تولید و استفاده از رنگزهای مصنوعی را محدود کرده و بعضی از کشورهای اروپایی و کشور آلمان مصرف منسوجاتی که شامل رنگ‌های بنزیدین بودند را منع کردند [۵]. از این رو در سراسر جهان با رشد آگاهی در مورد ارزش مواد و محصولات سازگار با محیط زیست، گرایش مشتریان (صرف‌کنندگان) به سمت استفاده از محصولات رنگ شده با مواد رنگزای طبیعی و سازگار با محیط زیست سوق پیدا کرده است و تلاش‌های فراوانی در جهت جایگزینی مواد رنگزای شیمیایی با رنگزای طبیعی در حال انجام است [۶]. رنگزهای طبیعی سازگار با محیط زیست بوده، تجدیدپذیر و زیست‌تخربی‌پذیر هستند و امروزه به طور گسترده برای رنگزای منسوجات استفاده می‌شوند. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که از این رنگزاهای برای رنگ‌کردن برخی از الیاف مصنوعی نیز استفاده می‌شود. علاوه بر این رنگزاهای طبیعی کاربردهای مختلفی در صنایع مواد غذایی، دارویی، صنایع دستی و آرایشی و بهداشتی دارند [۱]. ویژگی‌ها و کاربردهای منحصر به فرد و جدیدی که از رنگزهای طبیعی شناخته شده است، باعث شده این مواد بیش از پیش مورد توجه پژوهشگران قرار گیرند.

از مزایای این رنگ‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

به طور کلی تمام رنگ‌های طبیعی از گیاهان، حیوانات و مواد معدنی به دست می‌آیند. رنگزهای طبیعی معمولاً تجدیدپذیر و زیست‌تخربی‌پذیر هستند، بسیاری از گیاهان در زمین‌های باир رشد می‌کنند، بنابراین استفاده از زمین‌های بایر برای کشت رنگزهای طبیعی از قابلیت دیگر رنگزاهای طبیعی است. کشت، استخراج و فراوری رنگزهای طبیعی می‌تواند فرستادهای شغلی متعددی برای تمامی افرادی که در زمینه نساجی، مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی فعالیت می‌کنند، فراهم آورد. رنگزهای طبیعی قابلیت جذب کربن را دارند و دوستدار محیط‌زیست هستند. بیشتر رنگزهای طبیعی ضد آلرژی هستند و در نتیجه به پوست آسیب نمی‌زنند و عمدها برای سلامتی انسان مضر نیستند. رنگزهای طبیعی با گذر زمان دلیزدیرتر، چشم نوازتر و پر رنگ‌تر شده و به اصطلاح

¹ Laccic acid

² Kermesic acid

³ Ancient Purple (Tyrian Purple)

⁴ Cochineal

⁵ Indigotin

⁶ Indirubin

⁷ Brominated

⁸ Kermes

⁹ Lac

¹⁰ Multi hydroxyl anthraquinone

مقالات

گاهی اوقات به آن کفش دوزک هم می‌گویند. غذای این حشره، شیره گیاهانی است که روی آنها زندگی می‌کنند، اما پس از مکیدن شیره گیاه از خود صمغی ترشح می‌کند که همان باعث مرگ حشره می‌شود. این حشره در گروههایی در حدود ۳۰۰ حشره با هم بر روی یک کاکتوس زندگی می‌کنند که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- زندگی جمعی قرمزدانه بر روی کاکتوس [۱۹].

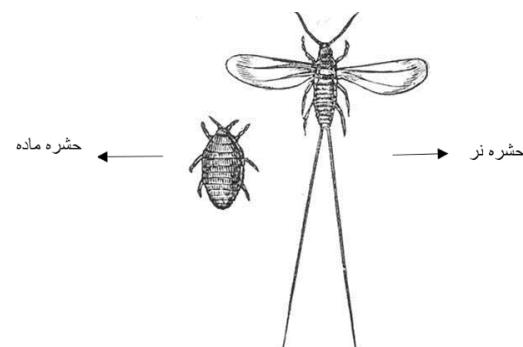
۱-۱- تاریخچه قرمزدانه

از گذشته‌های دور بشر با حشره قرمزدانه آشنایی داشته و از ماده رنگی آن استفاده می‌کرده است. ماده رنگی این حشره اسید کارمینیک^۵ است که توسط پلتیر^۶ و کاورتون^۷ کشف گردید [۱۹، ۲۰]. زیستگاه اصلی قرمزدانه مکزیک است که در ابتدا برای رنگ کردن لباس به رنگ قرمز درخشان مورد استفاده قرار گرفت. در سال ۱۵۶۱ حدود ۶۵۰۰ کیلوگرم قرمزدانه خشک از حشره‌ها به دست آمد و انتقال آن از مکزیک به اسپانیا باعث شد فرهنگ استفاده از این حشره به سایر کشورها بیشتر معرفی شود و کشورهای آمریکا، آسیا و آفریقا نیز از آن استفاده کنند. معروف‌ترین نوع قرمزدانه به نام قرمزدانه نپال می‌باشد که در منطقه‌ای به نام کاسیل در مکزیک رشد می‌کند که در اوایل قرن نوزدهم از آنجا به اروپا برده شد. تا پیش از قرن نوزدهم، اسپانیایی‌ها آن را در مکزیک پرورش می‌دادند و به نقاط دیگر صادر می‌کردند [۲۱]. استفاده از قرمزدانه به عنوان مواد رنگی و رنگرزی پارچه در مکزیک و پرو تقریباً ۳۰۰۰ سال قدمت دارد. امروزه پرو تامین‌کننده عمدۀ حشرات خشک با تولید سالیانه حدود ۴۰۰ تن نزدیک به ۸۵٪ از تولید جهان را در اختیار دارد و بعد از آن مکزیک و جزایر قناری در رتبه‌های بعدی قرار می‌گیرند. تجارت قرمزدانه به سرعت توسط اسپانیایی‌ها به رسمیت شناخته شد که آن را به نام کوچینیلا گرانا^۸، کوکینوس^۹ (به معنی قرمز مایل به زرد رنگ)، در زبان فرانسوی به نام کوچنیل^{۱۰} و در زبان انگلیسی به نام

رنگ صورتی تا بنفش در می‌آید. رنگ لاک از نظر فیزیکی و شیمیابی بسیار پایدار است که در رنگ غذا نیز استفاده می‌شود. همچنین می‌تواند به عنوان رنگ طبیعی در رنگرزی الیاف پشم، ابریشم، پنبه و غیره استفاده شود. علاوه بر این، این رنگرا ثبات و مقاومت بالایی در برابر اکسیداسیون دارد که از آن برای تولید لوازم آرایشی و بهداشتی و همچنین به عنوان مکمل‌های غذایی نیز استفاده می‌شود [۱۴-۱۲].

۲- قرمزدانه

مواد رنگرا آنتراکینونی بعد از مواد رنگزای آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگرا را تشکیل می‌دهند. در مقایسه با مواد رنگزای آزو که هیچ همتای طبیعی ندارند، بیشتر مواد رنگزای قرمز طبیعی شناخته شده و مهم، بر پایه آنتراکینون می‌باشند. این دسته از مواد رنگرا به خاطر خواص ثباتی خوب، مخصوصاً ثبات نوری مناسب بسیار مورد توجه می‌باشند. یکی از مواد رنگزای طبیعی مهم و پرکاربرد آنتراکینونی قرمزدانه است [۱۶، ۱۵]. قرمزدانه از نوعی حشره با نام داکتیلوبیوس کوکوس کوستا^۱ به دست می‌آید و معادل لاتین آن کوچینیال^۲ می‌باشد. حشره قرمزدانه از دسته همیپترا^۳ بوده و روی یک نوع کاکتوس وحشی^۴ و بیشتر در مناطق آسیا، اروپا و آمریکای جنوبی زندگی می‌کند. مکزیک، جزایر قناری و پرو مراکز عمده برای پرورش و رشد قرمزدانه می‌باشند [۱۷]. این ماده رنگی فقط از منبع اصلی اجساد خشک شده حشره ماده به دست می‌آید که به مدت ۱۵ روز عمر می‌کند [۱۰]. جنس ماده به صورت دسته‌ای به داخل کاکتوس هجوم برده و در این مدت از گیاه تغذیه می‌کند [۱۸]. در شکل ۱، حشره نر و حشره ماده نشان داده شده است که حشره نر پرواز می‌کند و ارزش اقتصادی ندارد و رنگ قرمزدانه تنها از حشره ماده به دست می‌آید.



شکل ۱- حشره قرمزدانه [۱۹].

شکل ظاهری این حشره تقریباً شبیه به نخود فشرده است که به اشتباه

⁵ Carminic acid

⁶ Pelletier

⁷ Caverton

⁸ Cochinilla grana

⁹ Coccinus

¹⁰ Cochenille

¹ Dactylopius coccus costa

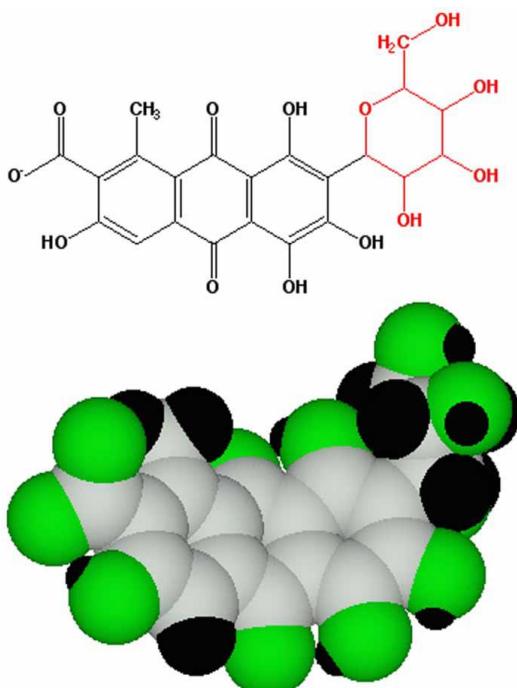
² Cochineal

³ Hemiptera

⁴ Opuntia fiscus India

۱-۲- ساختمان شیمیایی قرمزدانه

اجزای سازنده قرمزدانه شامل اسید کارمینیک و اسید کرمزیک^۴ است. بخش اصلی و قسمت عمده رنگزای قرمزدانه، اسید کارمینیک می‌باشد که بر پایه آنتراکینون است. عمدتاً غلظت اسید کارمینیک در قرمزدانه خیلی بیشتر از غلظت اسید کرمزیک است [۱۰]. سرخپوستان از اسید کارمینیک به عنوان رنگ بدنه و از رنگ قرمز درخشان آن برای رنگرزی پارچه استفاده می‌کردد که باعث ایجاد رنگ قوهای مایل به قرمز تیره و یا قرمز روشن می‌شود. ساختار شیمیایی اسید کارمینیک شامل یک واحد بزرگ قند می‌باشد که از طریق کربن قند به آنتراکینون متصل شده است [۲۶، ۲۸]. شکل ۳ ساختار اسید کارمینیک و حالت فضایی گروههای موجود بر روی آن را نشان می‌دهد.



شکل ۳- ساختار شیمیایی اسید کارمینیک. گروه قند به رنگ قرمز نشان داده شده است. در مدل سه بعدی، خاکستری: کربن؛ سیاه: هیدروژن و سبز: اکسیژن می‌باشد [۲۱].

فرمول شیمیایی اسید کارمینیک $C_{22}H_{20}O_{13}$ و وزن مولکولی آن $492/4$ گرم بر مول می‌باشد که در آب، الکل، استر، اسید محلول بوده اما در اتر، نفت، بنزن و کلروفرم نامحلول می‌باشد و نقطه ذوب آن 135°C است. اسید کارمینیک زمانی که در معرض دمای بالا (دماهای بیشتر از 80°C) قرار می‌گیرد، در بیشتر از یک ساعت ممکن است رنگ و خواص آن تغییر کند [۲۹]. این رنگ پایداری خوبی در برابر نور، حرارت و اکسیژن دارد. قرمزدانه خشک حاوی $17\text{--}24\%$ اسید کارمینیک است که حلایت خوبی در آب دارد [۳۰] رنگ و طول موج جذبی این ماده به شدت به pH محلول واپسته است، چون که گروههای فلئی نسبتاً خاصیت

کوچینیال^۱ می‌شناشد [۲۲]. در نیمه دوم قرن نوزدهم در بریتانیا از قرمزدانه برای رنگ کردن لباس نیروهای نظامی استفاده می‌شد. فتح اسپانیا و استعمار آمریکای جنوبی و مرکزی، نوید بخش عصر جدید در استفاده از رنگزای حشره قرمزدانه بود. اروپا اولین واردات قرمزدانه آمریکایی را آغاز کرد و قرمزدانه به طور گسترش در کنار طلا و نقره داده شد. پس از اروپا، آمریکا و ژاپن عمدۀ واردکننده قرمزدانه برای پرورش‌های محلی شدند [۲۳]. علاوه بر جزایر قناری، شیلی، بولیوی و اکوادور بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ تن قرمزدانه در سال تولید و صادر می‌کنند. برخی معتقدند که ایرانیان بیش از دو هزار سال است که از این رنگرا استفاده می‌کنند. در کارگاه‌های رنگرزی سنتی ایران، قرمزدانه را به نام شراب‌کش و گچ‌کش می‌شناسند. پرورش این حشره در گذشته در جنوب ایران، اهواز، کناره‌های خلیج فارس و بلوچستان مرسوم بوده است [۲۴]. ماده اصلی در رنگزای قرمزدانه اسید کارمینیک است [۲۱] (شکل ۳). حشره قرمزدانه بر حسب محل رشد به قرمزدانه هندی، قرمزدانه لهستانی، قرمزدانه مکزیکی، قرمزدانه ارمنی و قرمزدانه حشره ورمیلو^۲ (یونان و اسپانیا) تقسیم می‌شود. قرمزدانه ارمنی حاوی بالاترین نسبت اسید کارمینیک (تا 95% درصد) است [۱۵]. از نمونه‌های خشک شده داکتیلوبیوس کوکوس، مقدار رنگ بیشتری در مقایسه با قرمزدانه ارمنی و لهستانی به دست می‌آید (15% تا 20%). استخراج اسید کارمینیک به طور سنتی با آب و الکل در دمای $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد. با توجه به فرآیند خشک کردن، قرمزدانه به لحاظ تجاری به دو صورت به کار گرفته می‌شود. قرمزدانه نقره‌ای که در مجاورت با نور خورشید خشک می‌شود و حشرات به دست آمده کیفیت پایین (درجه دوم) دارد و قرمزدانه سیاه که با خشک کردن سریع و یا از طریق استخراج با حلal تولید می‌شود [۲۶]. برای تولید یک کیلو کارمین^۳ (ترکیب نمک الومینیم با اسید کارمینیک) 50 درصد، تقریباً 4 کیلو قرمزدانه خشک شده مورد نیاز است و برای تولید 1 کیلوگرم قرمزدانه خشک شده بین 8000 تا 100000 حشره مورد نیاز است. قیمت این رنگزا نسبت به سایر رنگزاهای طبیعی بسیار بیشتر می‌باشد. در حال حاضر تولید قرمزدانه در جهان به شرایط جغرافیایی مورد نیاز برای رشد و حفظ گیاه وابسته می‌باشد. تبع در کیفیت قرمزدانه زیاد است و این به علت تنوع در اقلیم، آب و هوا، نوع خاک، رطوبت، فصل و جغرافیا می‌باشد که کیفیت و ترکیب قرمزدانه را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۷]. قرمزدانه ساختمان شیمیایی منحصر به فردی دارد که باعث شده است این رنگزا نسبت به رنگزاهای طبیعی دیگر از اهمیت بیشتری برخوردار گردد و نه تنها در صنایع رنگرزی و نساجی، بلکه در سایر صنایع نیز به صورت گسترشده برای تولید محصولات متنوع مورد استفاده قرار گیرد.

¹ Cochineal

² Vermilio

³ Carmine

⁴ Kermesic acid

مقالات

اجزا جداسازی و شناسایی می‌شوند [۳۳]. همچنین اسید کارمینیک در pH مختلف، طول موج‌های جذبی مختلفی دارد. به طوری که طول موج اسید کارمینیک در محیط آبی در 490 nm در $pH\ 5/5$ نانومتر، در 530 nm در $pH\ 4/5$ نانومتر و در محیط‌های خنثی 560 nm نانومتر می‌باشد [۳۴]. اسید کرمزیک، جزء دیگر قرمزدانه، نیز در قرن ۱۹ برای رنگرزی کلاه‌های ترکیه، چرم بز در مراکش و جنوب روسیه استفاده می‌شد. اسید کرمزیک نیز با فلزات پیوند برقرار می‌کند. یک نمک شناخته شده از قرمزدانه به نام کارمین از ترکیب اسید کارمینیک با نمک الومینیم حاصل می‌شود که این عمل با افزودن نمک کلسیم تسريع می‌شود. کارمین هم مانند اسید کارمینیک مقاومت خوبی در برای حرارت و نور دارد و در محلول‌های قلیایی، فام رنگی آبی تا قرمز تولید می‌کند. کارمین در $\text{pH}=3$ غیرقابل حل است. حل کردن آن با نمک‌های قلع، فام رنگی سرخ درخشانی تولید می‌کند که بسیار پرکاربرد و مورد توجه می‌باشد. امروزه از اسید کارمینیک در صنایع مختلف برای تولید محصولات با تنوع فراوان استفاده می‌شود [۳۵].

۱-۳- کاربردهای قرمزدانه

قرمزدانه مصارف گوناگونی در صنایع آرایشی، غذایی، رنگرزی، دارویی، نساجی و پلاستیک دارد. در صنعت فرش دستیاف نیز قرمزدانه به تنهایی و یا در ترکیب با سایر رنگرهای طبیعی، برای تولید انواع سایه روشن‌های رنگی استفاده می‌شود که برای نمونه در شکل ۴ نخ پشمی رنگرزی شده با این رنگرا نشان داده شده است (رنگ لاکی معروف در قالی ایران از این جمله است).

اسیدی داشته و با تغییرات pH یونیزه شده و تغییر رنگ می‌دهند. بنابراین، رنگ قرمزدانه در محلول اسیدی قوی از نارنجی کم رنگ، به قرمز در محلول اسیدی ضعیف تا بنفش در محیط بازی تغییر می‌بابد. به طور کلی اسید کارمینیک در مقادیر pH مختلف رنگ‌های مختلفی ایجاد می‌کند که در جدول ۱ آورده شده است [۳۱].

قرمزدانه به طور ذاتی در $\text{pH} < 7$ ، که در آن حلقه کوئینون^۱ تشکیل می‌گردد، بیشترین ثبات نوری را نشان می‌دهد. همچنین بیشترین تغییر رنگ در $\text{pH}=4$ اتفاق می‌افتد. موقعیت کربونیل و گروه‌های هیدروکسیل اسید کارمینیک به صورت ایده‌آل برای اتصال با فلزات مناسب می‌باشد. اسید کارمینیک می‌تواند به عنوان رنگ دندانه‌ای در کمپلکس لیف-دندانه-رنگ شرکت کند [۱۵]. اسید کارمینیک توانایی کمپلکس با الومینیم (کمتر) و آهن و قلع (بیشتر) را دارد. همچنین این رنگرا با اتم‌های اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند [۲۱]. در واقع، یون‌های فلزی کاتیونیک به عنوان گیرنده الکترون با مولکول رنگ پیوند کوردنیانس برقرار کرده و لیک^۲ ایجاد می‌کند [۳۲]. ترکیبات شیمیایی موجود در قرمزدانه‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. در استخراج رنگرا از قرمزدانه به وسیله استر، اتانول و اسید استیک، اسید کرمزیک که رنگ نارنجی دارد، به فاز آلبی منتقل می‌شود. اما اسید کارمینیک در فاز آبی به رنگ قرمز باقی می‌ماند که این خود به شناسایی آنها کمک می‌کند. با استفاده از روش کروماتوگرافی نیز این

¹ Quinone ring

² Lake

جدول ۱- تغییر رنگ اسید کارمینیک در مقادیر مختلف pH [۳۱].

۴/۵	۵/۵	۶/۵	۷/۷-۷	۱۱-۹	۱۱/۵	۱۲	pH
نارنجی روشن	نارنجی	نارنجی-قرمز	قرمز تا قرمز روشن	بنفش روشن تا بنفش تیره	بنفش	سرخابی قرمز	رنگ

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی در قرمزدانه [(+) کامل‌شناختی نشده است] [۳۳].

اجزای رنگی		
C	B	A
(+)	+	-
+	+	+

A=قرمزدانه آمریکایی (*Dactylopius coccus costa*), B=قرمزدانه لهستانی (*Porphyrophora hameli* Brandt), C=قرمزدانه ارمنی (*Porphyrophora polonica* I.).



شکل ۴- برخی از فام‌های رنگی به دست آمده بر روی کلاف پشمی رنگرزی شده با قرمزدانه [۳۶].

رنگرزی پشم با قرمزدانه با استفاده از نمک قلع به عنوان دندانه، به رنگ قرمز مایل به زرد دست یافت [۳۸]. در فرآیند رنگرزی با استفاده از قرمزدانه می‌توان طیف وسیعی از فامها مثل قرمز مایل به زرد، صورتی و دیگر شیدهای رنگی قرمز را با استفاده از دندانه‌های مختلف به دست آورد. به عنوان مثال، از دندانه آهن معمولاً برای رنگ‌های تیره استفاده می‌شود، سولفات‌مس نیز باعث تیره‌تر شدن فام‌های رنگی می‌گردد. از نمک قلع به عنوان دندانه برای رنگ روشن و از دندانه کرم می‌توان فام زرد خوبی به دست آورد [۲۴, ۳۹]. با تغییر pH در حمام رنگرزی حاوی قرمزدانه با دندانه آلوم^۱ بیشتر فام بنفش و کمتر قرمز ایجاد می‌شود، اما دندانه قلع اثر عکس دندانه آلوم را دارد. جدول ۳ طیف رنگی ایجاد شده روی پشم با استفاده از مقادیر مختلف قرمزدانه، دندانه‌های فلزی و اسیدهای آلی و معدنی مختلف را نشان می‌دهد.

² Alum

۱-۳-۱- کاربرد قرمزدانه در صنعت رنگرزی منسوجات

در رنگرزی منسوجات با رنگزای قرمزدانه برای بهبود جذب رنگ و افزایش تنوع در فام رنگی بیشتر از اسیدهای آلی استفاده می‌شود [۲۴]. ثبات نوری این رنگزا بسیار عالی است و از ثبات شستشویی قابل قبولی برخوردار است. در صورت استفاده از اسید معدنی نظیر اسید سولفوریک ثبات نوری و شستشویی رنگزا کاهش می‌یابد. به طور کلی، دندانه‌ها بین مولکول‌های رنگ و الیاف، پیوندهای شیمیایی برقرار می‌کنند. معمولاً دندانه‌دادن به منظور افزایش مقدار جذب، تثبیت و جلوگیری از رنگ‌پریدگی در برابر شستشو و قرار گرفتن در معرض نور انجام می‌شود. در رنگرزی با قرمزدانه نیز از دندانه‌های مختلف فلزی استفاده می‌شود که نه تنها در جذب و ثبات این رنگرا طبیعی موثرند، بلکه نحوه استفاده از آن در سیری، روشنی و تنوع فام حاصله نیز تاثیرگذار است [۳۷]. سابقه استفاده از نمک‌های فلزی در رنگرزی طبیعی به خیلی وقت پیش بر می‌گردد. برای اولین بار، در قرن ۱۷ فیزیکدان هلندی، دربل^۱ در

¹ Drebble

جدول ۳- فام‌های مختلف قرمزدانه بر روی کالای پشمی [۲۴].

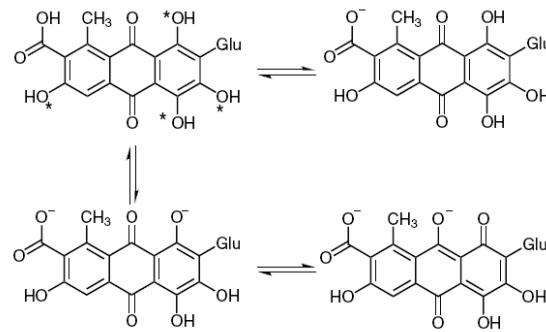
فام رنگ	نوع و مقدار اسید	نوع و مقدار دندانه	نوع و مقدار رنگ (%)	مقدار رنگ (%)
ارغانی کمرنگ	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۰/۵
ارغانی متوسط	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۱
قرمز مات	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۴
قرمز شفاف	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۸
بنفسنجیر	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۴۰
بنفسنجیر کمرنگ	اسید سولفوریک٪۵	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۵
قهوه‌ای مایل به بنفسنجیر	اسید سولفوریک٪۱	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۵
قرمز سیر	اسید اگزالیک٪۳	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۱۰
ارغانی	بدون اسید	زانج سفید٪۱۰	زانج سفید٪۱۰	۵
خاکی روشن	اسید اگزالیک٪۳	سولفات‌مس٪۴	سولفات‌مس٪۴	۵
قرمز	اسید اگزالیک٪۳	سولفات‌مس٪۴	سولفات‌مس٪۴	۱
گلی تیره	اسید اگزالیک٪۳	سولفات‌مس٪۴	سولفات‌مس٪۴	۲
بنفسنجیر	اسید اگزالیک٪۳	بی کرومات٪۳	بی کرومات٪۳	۵
ارغانی	اسید اگزالیک٪۳	بی کرومات٪۳	بی کرومات٪۳	۲
بنفسنجیر سیر	اسید اگزالیک٪۳	بی کرومات٪۳	بی کرومات٪۳	۱۰
خاکستری روشن	اسید اگزالیک٪۳	سولفات آهن٪۴	سولفات آهن٪۴	۲
خاکستری سیر	اسید اگزالیک٪۳	سولفات آهن٪۴	سولفات آهن٪۴	۵
مشکی	اسید اگزالیک٪۳	سولفات آهن٪۴	سولفات آهن٪۴	۱۰
قرمز مایل به زرد	اسید سولفوریک٪۳	کلرید قلع٪۴	کلرید قلع٪۴	۵
قرمز متوسط	اسید اگزالیک٪۳	کلرید قلع٪۴	کلرید قلع٪۴	۵
قرمز سیر	اسید اگزالیک٪۳	کلرید قلع٪۴	کلرید قلع٪۴	۱۰

مقاله

در مقاله‌ای دیگر اثر کیتوسان^۱ و دندانه‌ها با روش‌های همزممان، پیش‌دندانه و پس دندانه با رنگزای قرمزدانه روی پارچه پنبه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا کیتوسان روی پارچه پنبه‌ای اعمال شد و فرآیند رنگرزی به دو روش انجام گرفت. در روش اول دندانه آلومینیم، آهن، قلع، کرم و مس روی پارچه پنبه‌ای انجام شد. در روش دوم پارچه پنبه‌ای با کیتوسان اصلاح شد با دندانه‌های آلومینیم، قلع، کرم و آهن دندانه داده شده و سپس رنگرزی انجام گرفت. در روش دوم جذب رنگ بیشتر شد و فام‌های تیره‌تری به دست آمد. همچنین پارچه‌ای که با کیتوسان اعمال شده بود، دارای فام‌های تیره‌تری نسبت به پارچه عمل شده با کیتوسان و دندانه (به روش پیش دندانه) بود. نتایج نشان داد که پارچه عمل شده با کیتوسان بدون دندانه دارای افزایش جذب بیشتری نسبت به دندانه‌ها بود [۴۲].

در مطالعه‌ای دیگر لیف ابریشم با رنگزای استخراج شده از قرمزدانه با استفاده از دندانه‌های مختلف فلزی سولفات‌پتاسیم آلومینیم، کلرید مس، کلرید قلع، سولفات‌آهن و دی‌کرومات‌پتاسیم رنگرزی شد. جذب رنگ روی کالای ابریشمی با افزایش غلظت رنگزای استخراج شده و دندانه بیشتر شد. حداقل جذب رنگ روی ابریشم دندانه دار در pH=۳ و بدون دندانه در pH=۴-۵ بود. رنگ پارچه ابریشمی از قرمز مایل به بنفش تا بنفش با دندانه آلومینیم و کرم، از بنفش تا بنفش آبی با دندانه آهن و بنفش مایل به قرمز با دندانه قلع تغییر رنگ داد. همچنین تغییر pH نیز باعث تغییر رنگ شد و پارچه ابریشمی رنگ شده ثبات نوری متوسطی داشت، اما ثبات شستشویی، ثبات در برابر عرق بدن و ثبات مالشی بالا بود [۴۳]. در مطالعه‌ای دیگر پارچه‌های طبیعی (پنبه و ابریشم) و مصنوعی (نایلون و پلی استر) با کیتوسان عمل شده و با رنگزای قرمزدانه رنگرزی شدند. نتایج نشان داد کیتوسان باعث افزایش جذب رنگزا روی الیاف طبیعی و مصنوعی می‌شود و فام‌های تیره‌تری را حاصل می‌سازد [۴۴]. در پژوهشی دیگر با استفاده از رنگزای طبیعی قرمزدانه، قابلیت رنگ‌پذیری و فعالیت ضدبacterی لیف پشمی رنگرزی شده با این رنگزا بررسی شد و تاثیر دندانه‌های مختلف مانند کرم، آهن، مس و قلع در میزان جذب رنگزا مورد بررسی قرار گرفت. پشم در شرایط بهینه (غلظت رنگزا ۰.۲٪ نسبت به وزن کالا، دمای ۳۰°C، pH=۳ و زمان ۳۰ دقیقه) رنگرزی شد. قدرت رنگی^۲ در رنگرزی با روش پیش دندانه، برای دندانه‌های آلومینیم و کرم و در روش پس دندانه برای دندانه‌های قلع، مس و آهن بیشتر بود. پارچه پشمی رنگ شده با قرمزدانه فعالیت ضدبacterی کمی نشان داد که با دندانه قلع فعالیت ضدبacterی افزایش یافت. همچنین ثبات در برابر عرق بدن لیف پشمی با دندانه‌ها بهبود یافت [۴۵].

به طور کلی رنگزاهای طبیعی و مخصوصاً قرمزدانه به تغییرات pH حساس می‌باشند و فام نهایی رنگ تحت تاثیر تغییرات pH می‌باشد. در شرایط قلیایی، گروه اسید کربوکسیلیک از اسید کارمینیک به یون کربوکسیلات تبدیل می‌شود و این بر سطح انرژی π به^{*} π و اوربیتال مولکولی n در سیستم مزدوج مجاور تاثیر می‌گذارد که به طور قابل توجهی باعث تغییر رنگ می‌شود. در شرایط قلیایی قوی، گروه‌های هیدروکسیل در موقعیت‌های ساختارهار (شکل ۵) در ساختار اسید کارمینیک نیز ممکن است انواع رزونانس‌ها را داشته باشند که باعث تغییر رنگ بیشتر می‌شود [۳۷].



شکل ۵- چهار موقعیت رزونانس ساختار اسید کارمینیک [۳۷].

قرمزدانه در موارد متعددی برای رنگرزی منسوجات مختلف طبیعی و مصنوعی مورد استفاده قرار گرفته است [۴۵-۴۷]. در مطالعه‌ای در خصوص بررسی حساسیت رنگزای قرمزدانه به pH و دندانه‌های مختلف مشاهده شد که با استفاده از مقادیر مختلف pH و دندانه‌های فلزی طیف وسیعی از شیدهای متنوع در رنگرزی با پشم حاصل می‌گردد. بررسی نتایج ثبات رنگی در شرایط مختلف نشان داد که ثبات شستشوی در نمونه‌های پیش دندانه در رنگرزی با دندانه آلومینیم به ویژه در شرایط اسیدی کمترین ثبات را داشت، در حالی که بقیه دندانه‌ها ثبات خوبی بین ۴-۵ داشتند. با دندانه کرم (دی‌کرومات‌پتاسیم) بهترین ثبات مالشی، با دندانه آهن (سولفات‌آهن) کمترین ثبات نوری و با دندانه مس (سولفات‌مس) بیشترین ثبات نوری به دست آمد [۳۷]. در مطالعه دیگر پنبه با رنگزای قرمزدانه با استفاده از دندانه‌های قلع، آلومینیم، کرم، مس، منگنز و آهن به روش پیش دندانه در pHهای مختلف ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ رنگرزی شد. دندانه‌های قلع، کرم و آلومینیم جذب رنگ بالایی در pHهای ۵ و ۴ داشتند. همچنین کمترین جذب رنگزای قرمزدانه برای دندانه قلع و آهن در pH ۶ مس مشاهده شد. بیشترین تغییرات رنگی با تغییرات pH با دندانه‌های مس و آهن و کمترین تغییرات رنگی با دندانه‌های قلع و آلومینیم مشاهده شد. همچنین بیشترین طول موج جذب برای دندانه قلع و کرم به سمت طول موج‌های کمتر و برای آهن به سمت طول موج‌های بیشتر انتقال پیدا کرد [۴۱].

¹ Chitosan

² Color strength (K/S)

۴/۵ ماده رنگزای قرمز مصنوعی اریتروزین^۳ انجام گرفت، مشخص شد که رنگ گوشت خوک عمل شده با قرمذانه به طور قابل توجهی دارای پایداری بهتری نسبت به ماده رنگزای مصنوعی اریتروزین در برابر اکسیداسیون بوده و هیچ اثری از تغییر رنگ روی گوشت خوک در طول ذخیره‌سازی در شرایط سرد مشاهده نشد. کارمین دارای رنگ قرمز بوده و در پوشش‌ها و محصولات پرتوئینی در موقعی که مواد رنگزای مصنوعی پایدار نیستند، استفاده می‌شود [۵۳].

۱-۳-۲- کاربرد قرمذانه در صنایع دارویی

در صنعت دارویی نیز قرمذانه کاربردهای متنوعی پیدا کرده است. عصاره قرمذانه آمریکایی برای اولین بار در اروپا توسط یک پزشک اسپانیایی تا اواسط قرن ۱۹ به عنوان دارو برای از بین بردن بیماری‌های سیاه سرفه، سر، قلب و معده مورد استفاده قرار گرفت. تردیدی وجود ندارد که مصرف دارویی قرمذانه در گذشته در دستورالعمل‌های سرخ پوستان آمریکا وجود داشته است. با این حال، امروزه، اسید کارمینیک به مقدار زیادی برای تهیه روکش قرص‌ها استفاده می‌شود [۳۵، ۵۴]. به طور کلی رنگ‌هایی که در فرمولاسیون‌های دارویی استفاده می‌شوند عبارتند از: مواد رنگزای محلول مانند لیک‌های آلومینیمی، رنگدانه‌های غیرمحلول، مواد رنگزای طبیعی مانند اسید کارمینیک، آنتوسیانین و غیره. یکی از دلایل روکش دادن قرص‌ها، پوشاندن طعم و بوی نامطبوع دارو، حفاظت مواد فعال ناپایدار دارو در هسته قرص، بهبود شکل ظاهری قرص، جدا نمودن مواد ناسازگار از یکدیگر با قرار دادن یکی در هسته و دیگری در روکش، تسهیل بعیدن قرص و اصلاح خواص آزادسازی دارو می‌باشد. روکش‌های رنگی موجب رنگی شدن قرص‌ها می‌شود و معمولاً جهت زیبایشدن و پذیرش بهتر مصرف کنندگان کاربرد دارند. استفاده از مواد رنگزا از سال ۱۹۵۰ در روکش قرص مرسوم بوده و معمولاً از مواد رنگزای محلول در آب استفاده می‌شود که این مواد رنگزا به صورت تک رنگ و یا از ترکیب دو یا سه رنگ مختلف تشکیل می‌شوند.

^۳ Erythrosine

۱-۳-۲- کاربرد قرمذانه در صنایع غذایی

در صنایع غذایی از قرمذانه می‌توان به عنوان افزودنی و جایگزین مواد رنگزای آلی مصنوعی استفاده نمود. رنگزای اصلی قرمذانه (اسید کارمینیک) معمولاً در بیشتر نوشابه‌ها و شیرینی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. کارمین رنگ قرمز درخشانی دارد که می‌توان محلول رقیق شده‌ای از آن را در بسیاری از محصولات از جمله شیرینی‌پزی، فرآورده‌های میوه‌ای، محصولات گوشتی و لبنی و مواد غذایی کنسرو شده استفاده کرد. رب، ماهی دودی، آب پرتقال و نوشیدنی‌های غیرالکلی، نوشابه، ماست، بستنی، سس گوجه فرنگی، مریا، ژله از دیگر محصولات غذایی می‌باشند که از قرمذانه در تهیه آنها می‌توان استفاده کرد [۴۶]. هر انسان به طور متوسط ممکن است سالانه ۱-۲ قطره از قرمذانه را از طریق غذایی که برای ایجاد رنگ در آنها استفاده شده است، مصرف نماید. برخی از استفاده‌های قرمذانه در صنایع غذایی در شکل ۶ نشان داده شده است. به طور کلی مصرف کنندگان ترجیح می‌دهند محصولاتی را مصرف کنند که در آنها از رنگ‌های طبیعی که بی ضرر و حتی سالم‌تر هستند، استفاده کنند. قرمذانه به دلیل ساختار شیمیایی طبیعی آن، بهترین گزینه برای جایگزینی با رنگ‌های اسیدی مصنوعی می‌باشد [۴۹]. علاوه بر این، اتحادیه اروپا و ایالات متحده استفاده از مواد رنگزای مصنوعی به عنوان مکمل‌های غذایی را محدود کرده‌اند و به دنبال جایگزین کردن آنها با مواد رنگزای طبیعی هستند. استفاده از یک رنگ در صورت داشتن کد FDC^۱، در صنایع غذایی، دارویی، مواد آرایشی و بهداشتی مجاز می‌باشد که قرمذانه در این گروه جای دارد و این باعث اهمیت و توجه صنایع مختلف به این رنگزا شده است [۱۵۰]. در کشورهای مختلف از اسید کارمینیک با کد شناسایی ای-۱۲۰^۲ به عنوان افزودنی در صنایع غذایی استفاده می‌شود و یک جایگزین خوب برای مواد رنگزای مصنوعی قرمز است [۲۶، ۵۱]. قرمذانه در حال حاضر، در محصولاتی مثل سوسیس و کالباس در بریتانیا و دانمارک استفاده می‌شود [۵۲]. در مطالعه‌ای که در سال ۱۹۹۳ توسط محققین بر روی عمل آوری گوشت خوک با ۴۰ ppm رنگ قرمذانه در مقایسه با ppm

^۱ FDC; (F)ood, (D)rug, (C)osmetic

^۲ E-120



شکل ۶- قرمذانه به عنوان افزودنی طبیعی در صنایع غذایی [۴۸].

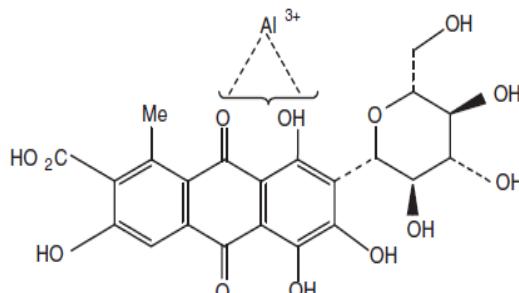


مقالات

جلوگیری از فاسدشدن زود هنگام، کاربرد فراوانی در این صنعت دارد. همه این عوامل باعث شده تا این ماده رنگزا نسبت به دیگر مواد رنگزای مصنوعی برتری پیدا کند و برای تهیه رژلب، خمیردنдан، دهانشویه، سایه چشم و سرخاب استفاده شود [۳۸].

۱-۳-۵- کاربرد قرمزدانه در شناسایی فلزات

قرمزدانه از محدود آنتراکینون‌های طبیعی است که برای تعیین و تشخیص فلزات به عنوان یک رنگزای طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است که این خود باعث اهمیت بیش از پیش این رنگزا شده است. همچنین قرمزدانه بهدلیل حضور اسید کارمینیک در ساختار شیمیایی اش از خود خاصیت فلورسنستی نیز منشر می‌کند. مطالعات متعددی درباره رفتار لومینسانسی قرمزدانه با نمک‌های فلزی مختلف انجام شده است که نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد. بررسی‌ها حاکی از آن است زمانی که قرمزدانه در برهم‌کنش با کاتیون‌های فلزی مختلف مانند Zn^{2+} , Al^{3+} , Gd^{3+} , Th^{4+} در محلول آبی قرار می‌گیرد، خاصیت فلورسنستی به رنگ قرمز از خود نشان می‌دهد (شکل ۸) [۵۶]. همچنین در جدول ۴ حداکثر طول موج جذب و لومینسانس اسید کارمینیک در آب در حضور نمک‌های فلزی مختلف نشان داده شده است.



شکل ۸- کمپلکس اسید کارمینیک و فلز آلومینیم [۵۶].

جدول ۴- طول موج بیشینه جذب و لومینسانس اسید کارمینیک در آب در حضور نمک فلزات مختلف [۵۶].

نمک‌های فلزی	لومینسانس / نانومتر	جذب / نانومتر
اسید کارمینیک	۵۹۳	۴۹۳
$Zn(ClO_4)_2$	۶۱۰	۵۱۹
$KAl(SO_4)_2$	۵۸۲	۵۱۷
$Ni(ClO_4)_2$	---	۵۲۳
$Gd(NO_3)_3$	۶۴۱	۵۸۰
$Th(NO_3)_4$	۶۶۰	۵۶۰

به عنوان یک معرف، از اسید کارمینیک در تعیین و تشخیص عنصر بور (B) استفاده شده است. همچنین مشخصه‌های شیمی فیزیکی کمپلکس اسید کارمینیک با بور نیز اندازه‌گیری شده است. شرایط بهینه در تعیین و تشخیص بور، در محیط اسیدی با مقدار $0.25\text{ میکروگرم اسید کارمینیک و }25\text{ میکروگرم بور در زمان }2\text{ ساعت بوده و طول موج بهینه}$

در صورتی که به صورت مناسب استفاده نشوند، رنگ قرص‌های تهیه شده به لحاظ ظاهری نایکنواخت بوده و بر روی آنها لکه ایجاد می‌شود. امروزه لیکه‌های نامحلول در آب تقریباً جایگزین مواد رنگزای محلول در آب برای تهیه روکش‌های قرص‌های خوارکی در صنایع داروسازی شده‌اند (شکل ۷). اسید کارمینیک با برخی از فلزات کاتیونیک می‌تواند کمپلکس برقرار نموده و تشکیل لیک دهد و به عنوان یک ماده رنگزای طبیعی که نسبت به مواد رنگزای مصنوعی مفیدتر است، در این صنعت استفاده شود. مزایای این لیک‌ها عبارت اند از: نامحلول بودن، عدم تجمع در سطح قرص و در نتیجه کمتر لکه‌دارشدن آن، پایداری بیشتر در مقابل نور و حرارت، شفافتر بودن لیک‌ها که با افزایش ضخامت روکش رنگی به کار رفته، بر شدت رنگ نیز افزوده می‌شود [۵۵].

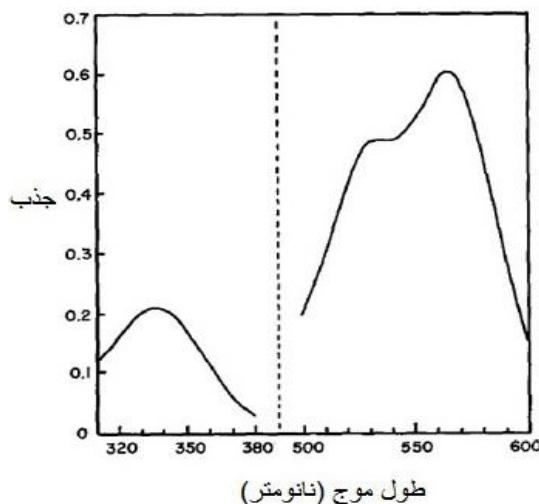


شکل ۷- مصرف قرمزدانه در روکش دارو [۱۹].

۱-۳-۴- کاربرد قرمزدانه در صنایع آرایشی و بهداشتی

قرمزدانه به عنوان یک ماده رنگزا در مقایسه با سایر مواد رنگزای طبیعی از ثبات و پایداری خوبی برخوردار است. همچنین شبدهای رنگی که تولید می‌کند به برخی از مواد رنگزای مصنوعی شبیه می‌باشد و به طور گسترده در سراسر جهان شناخته شده است. سرخ‌پوستان اولین کسانی بودند که از قرمزدانه برای رنگ بدن خود استفاده می‌کردند. رنگ، نقش مهمی در فرآورده‌های آرایشی و بهداشتی ارائه شده به بازار ایفا می‌کند. مواد رنگزایی که در تهیه و ساخت وسایل آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شود هم به صورت محلول در آب می‌باشند. رژلب به عنوان اولین و مهم‌ترین ابزار آرایشی بهداشتی شناخته شده است که مورد استفاده بانوان قرار می‌گیرد. رژلب شامل رنگ قرمزدانه است و مواد تشکیل دهنده آن موم، روغن پارافین، سریسین، استیل الكل، روغن کرچک و روغن‌های هیدروژنه و چربی می‌باشد که ابتدا رنگ در بخش محلول حل می‌شود و اجزای مذاب در آسیاب سرد شده و در نهایت در قالب رژلب ریخته می‌شوند. سابقه استفاده از رژلب به مصر باستان بر می‌گردد، زمانی که قرمزی رژها را از حنا و یا لاهکردن سوسکها و یا حشرات کوچکی به نام قرمزدانه و کارمین به دست می‌آوردند. امروزه در صنایع آرایشی و بهداشتی نیز قرمزدانه به عنوان یک رنگ طبیعی سازگار با پوست انسان می‌باشد که از پایداری بالایی در برابر حرارت و اکسیژن برخوردار است، به گونه‌ای که امروزه همه به دنبال ماندگاری و پایداری محصولات آرایشی و بهداشتی خود بر پوست و سلامت آن از نظر طبیعی بودن هستند. همچنین این رنگزا، به علت حلالیت، ثبات بالا در ماندگاری و خاصیت ضد اکسیدکنندگی و نگهدارنده به منظور تازه نگهداشتن و

۶۰۰ نانومتر می‌شود [۶۳]. همچنین اسید کارمینیک به عنوان یک شاخص اسید و باز برای تجزیه و تحلیل برخی از مواد غذایی مانند ماست و تعیین فسفات نیز کاربرد دارد [۳۴]. مقادیر طیف جذبی اسید کارمینیک با فلزات مختلف در جدول ۵ به طور خلاصه آورده شده است.

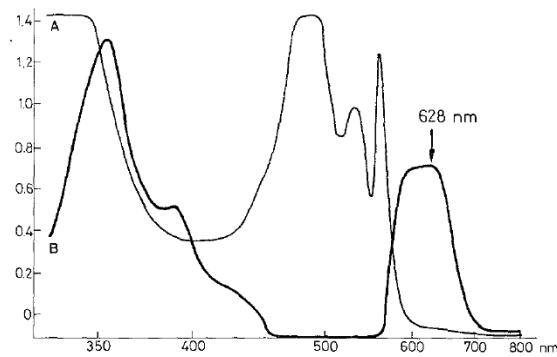


شکل ۱۰- مقایسه بیشینه جذب مولیبدن و اسید کارمینیک در نور فرابنفش و مرئی [۵۹].

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که اسید کارمینیک در هشت شکل توتومری کینوید^۱ می‌تواند وجود داشته باشد و می‌تواند آتبیون در حالت‌های توتومری مختلف تشکیل دهد که البته تعداد آتیون‌های شناخته شده واقعی کمتر از این مقدار است، در نتیجه امکان تشکیل کمپلکس با فلزات گوناگون در شرایط مختلف فراهم می‌گردد. مقادیر مختلف طول موج جذب بیشینه در شرایط مختلف نشان دهنده آن است که می‌توان از این رنگرا برای شناسایی فلزات مختلف استفاده نمود [۶۴].

^۱ Quinoid

آن ۶۲۸ نانومتر می‌باشد. شکل ۹ طیف جذبی اسید کارمینیک و بور را نشان می‌دهد [۵۷, ۵۸].



شکل ۹- طیف جذبی ۲۵٪ میکروگرم اسید کارمینیک (A) و ۲۵٪ میکروگرم بور (B).

اسید کارمینیک به عنوان یک معرف در تشخیص و تعیین سرب، زیرکونیم، ژرمانیم و سریم استفاده می‌شود. واکنش اسید کارمینیک با مولیبدن و فسفر توسط پرتو فرابنفش و مرأی با طیف‌سنجی جذبی انداره‌گیری شد که بیشینه جذب در ۵۶۵ نانومتر برای مولیبدن و ۳۳۶ نانومتر برای فسفر به دست آمد [۵۹] (شکل ۱۰).

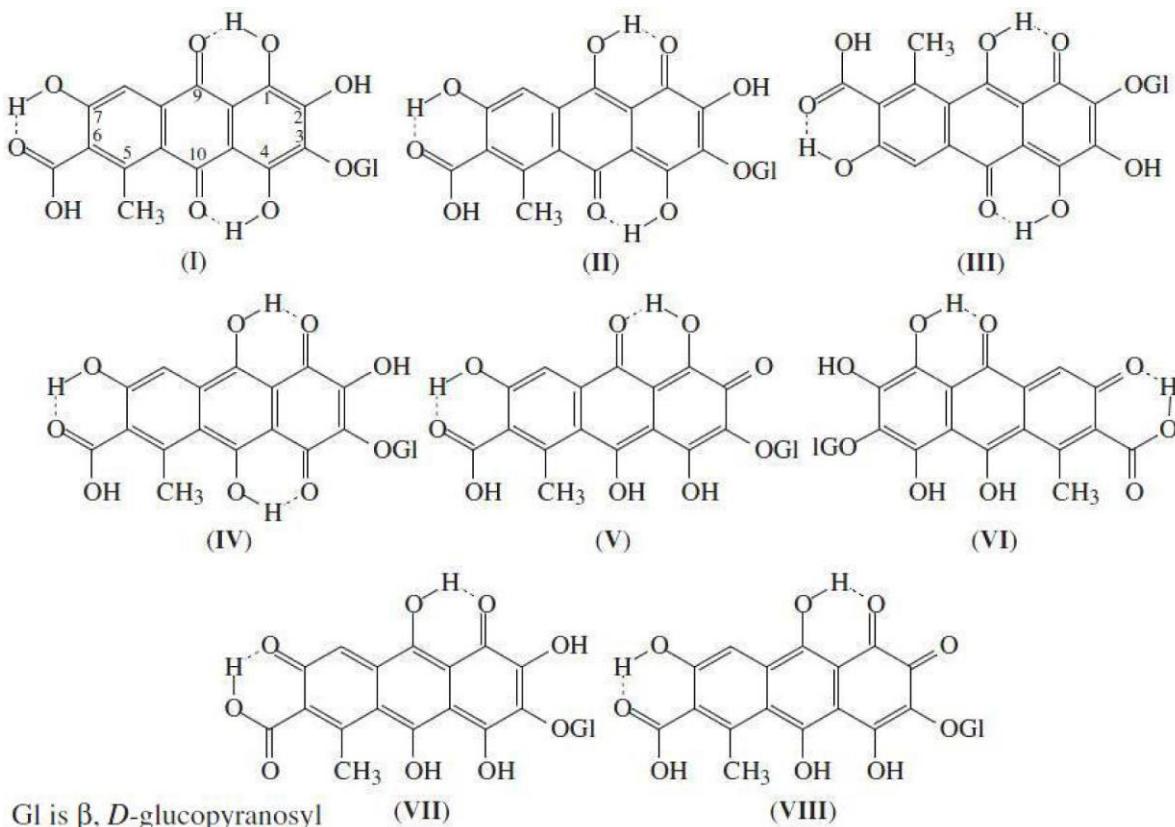
کمپلکس مولیبدن با اسید کارمینیک یک فلورسنت قرمز می‌دهد که بیشینه فلورسنتی آن در محلول آبی pH=۵ ۵۶۰-۵۹۰ نانومتر می‌باشد [۵۹, ۶۰]. بر اثر واکنش بین بریلیم و اسید کارمینیک نیز، یک کمپلکس در شرایط اسیدی (pH=۴) تشکیل می‌شود که بیشینه جذب آن ۵۸۰ نانومتر است [۶۱].

یک روش بسیار حساس برای تعیین نیتریت با اکسیداسیون اسید کارمینیک توسط برمات مشاهده شد. برخی از اکسیدکننده‌ها مانند برمات می‌توانند اسید کارمینیک را به صورت برگشت‌ناپذیر در شرایط اسیدی و آهسته اکسید کنند. این اکسیداسیون در حضور مقدار زیاد نیتریت افزایش پیدا می‌کند [۶۲].

کمپلکس اسید کارمینیک با مس نیز باعث شیفت طول موج بیشینه به

جدول ۵- مقادیر طیف جذبی اسید کارمینیک با فلزات مختلف [۶۰-۶۳].

مس	بریلم	مولیبدن	ژرمانیم	فسفر	بور	کمپلکس فلزات + اسید کارمینیک جذب (نانومتر)
۶۰۰	۵۸۰	۳۳۶-۵۶۵	۶۰۲-۵۴۰	۵۶۵	۶۲۴	



شکل ۱۱ - حالت های توتومری مختلف کارمینیک [۶۴].

طبیعی بودن نسبت به بسیاری از مواد رنگزای مصنوعی اولویت دارد. در صنایع آرایشی و بهداشتی نیز به علت حلایت و ماندگاری بالایی که دارد توجه بسیاری را در بازار جهانی به خود جلب کرده است. این عوامل باعث شده است قرمزدانه با داشتن کد FDC کاربرد آن در صنایع غذایی، دارویی و مواد آرایشی و بهداشتی مجاز باشد. همچنین به عنوان یک معرف و شناساگر در تشخیص فلزات از آن استفاده می‌شود. با توجه به اینکه مواد رنگزای مصنوعی خطرات بسیاری را برای محیط زیست و سلامت انسان باعث می‌شوند، لذا شناسایی رنگزاهای طبیعی و جایگزینی آنها با مواد رنگزای مصنوعی حائز اهمیت است.

۳- تقدیر و تشکر

از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه هنر اسلامی تبریز و موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش در طول انجام این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد.

۲- نتیجه‌گیری

قرمزدانه یکی از رنگزاهای حیوانی پرکاربرد و گران قیمت است که بشر از ابتدای تاریخ از این رنگزا استفاده می‌کرده است. قرمزدانه به علت کاربردهای گوناگونی که در صنایع مختلف دارد، اهمیت فراوانی پیدا کرده است. این رنگرا در صنعت رنگرزی کاربرد فراوانی در رنگرزی خامه فرش‌های دستباف نفیس دارد و با توجه به ساختمان شیمیایی خود تحت تاثیر مواد کمکی برهمنکش‌های متفاوتی نشان می‌دهد که از نظر اقتصادی و هنری اهمیت دارد. این رنگزا قابلیت رنگرزی منسوجات مختلف را دارد و دندانه‌ها و اسیدهای مختلف رنگ قرمزدانه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. در صنعت غذایی به عنوان افروزنی استفاده می‌شود و در بسیاری از مواد غذایی مانند نوشیدنی‌ها، محصولات گوشتی، لبنی و غیره استفاده می‌شود و به علت پایداری در برابر حرارت نور و اکسیژن اهمیت زیادی در این صنعت دارد و به عنوان افروزنی مواد غذایی در بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صنایع دارویی نیز کاربرد عمده آن برای تهیه رنگ و روکش قرص‌های خوارکی می‌باشد که به علت

۴- مراجع

1. S. Saxena, A. S. M. Raja, "Natural dyes: sources, chemistry, application and sustainability issues", Res. Cotton Technol., 37-46, 2014.
2. S. Adeel, S. Ali, I. A. Bhatti, F. Zsila, "Dyeing of cotton fabric using pomegranate (*punica granatum*) aqueous extract", Asian J. Chem., 21 (5), 3493-3499, 2009.
3. S. Ali, N. Nisar, T. Hussain, "Dyeing properties of natural dyes extracted from eucalyptus", J. Text. Inst., 98(6), 559-562, 2007.
4. M. B. Kasiri, S. Safapour, "Natural dyes and antimicrobials using plant extracts", Asian J. Chem., 21 (5), 3493-3499, 2009.

- for green treatments of textiles", Environ. Chem. Lett., 12(1), 1-13, **2014**.
5. P. D. Sinha, S. Datta, "Extraction of natural dye from petals of Flame of forest (*Butea Monosp Erma*) flower: process optimization using response surface methodology (RSM)", Dyes Pigm., 94, 212-216, **2012**.
 6. S. V. Singh, M. C. Purohit, "Applications of eco-friendly natural dye on wool fibers using combination of natural and chemical mordants", Universal J. Environ. Res. Technol., 2, 48-55, **2012**.
 7. A. K. Samanta, A. Konar, "Dyeing of textiles with natural dyes", Department of Jute and Fibre Technology, Institute of Jute Technology, University of Calcutta India, 30-34, **2011**.
 8. T. Bechtold, R. Mussak, "Handbook of natural colorants", John Wiley and Sons, United Kingdom, **2009**.
 9. I. Surowiec, W. Nowik, T. Moritz, "Mass spectrometric identification of new minor indigoids in shellfish purple dye from *Hexaplex trunculus*", Dyes Pigm., 94, 363-369, **2012**.
 10. P. E. McGovern, R. H. Michel, "Royal purple dye: the chemical reconstruction of the ancient mediterranean industry", American Chem. Soc., 23, 252-253, **1990**.
 11. L. Vert-Bouzons, "Kermes, a dying dye dominique cardon", Lasalle, France, 106, 191-192, **1990**.
 12. M. M. Kamel, R. M. El-Shishtawy, B. M. Youssef, H. Mashaly, "Ultrasonic assisted dyeing. IV. Dyeing of cationised cotton with Lac natural", Dyes Pigm., 65, 103-110, **2005**.
 13. P. Kongkachuchay, A. Shitangkoon, N. Chinwongamorn, "Thermodynamics of adsorption of laccaic acid on silk", Dyes Pigm., 53, 179-185, **2002**.
 14. H. Zhang, G. g. Fang, H. Zheng, Y. H. Guo, K. Li, "Study on the Antioxidation of Lac Dye", Appl. Mech. Mater., 140, 451-458, **2012**.
 15. E. S. B. Ferreira, A. N. Hulme, H. McNab, and A. Quye, "The natural constituents of historical textile dyes", Chem. Soc. Rev., 33, 329-336, **2004**.
 16. G. W. Taylor, "Natural dyes in textile applications", Rev. Prog. Color. Relat. Top., 16, 53-61, **1986**.
 17. J. M. Chimenos, A. I. Fernandez, G. Villalba, M. Segarra, A. Urruticoechea, B. Artaza, F. Espiell, "Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product", Water Res., 37(7), 1601-1607, **2003**.
 18. H. L. Madsen, H. Stapelfeldt, G. Bertelsen, L. H. Skibsted, "Cochineal as a colorant in processed pork meat. Colour matching and oxidative stability", Food Chem., 46, 265-271, **1993**.
 19. <https://en.wikipedia.org/wiki/Cochineal>; accessed **2015-10-27**.
 20. E. Nagar, "The complete technology book on dye", Dye Intermed., 421-481, **2003**.
 21. R. W. Dapson, "The history, chemistry and modes of action of Carmine and related dyes", Biotech. Histochem., 82(4-5), 173-187, **2007**.
 22. F. Delgado-Vargas, O. Paredes-López, "Natural colorants for food and nutraceutical uses", CRC Press London New York Washington, D.C., pp. 243-343, **2003**.
 23. C. L. Green, "Natural colourants and dyestuffs - A review of production, markets and development potential", Food and Agriculture Organization of the United Nations, 73-78, **1995**.
 - م. حیاتی، "رنگریزی الیاف با رنگ های طبیعی"، تهران، انتشارات علمی کاربردی جهاد دانشگاهی، **۱۳۸۴**.
 25. O. N. Irobi, M. Moo-Young, W. A. Anderson, "Antimicrobial activity of annatto (*Bixa orellana*) extract", Int. J. Pharmacogn., 34(2), 87-90, **1996**.
 26. A. Lloyd, "Extraction and chemistry of cochineal", Food Chem., 5, 91-107, **1980**.
 27. J. Mendez, M. Gonzalez, M. G Lobo, A. Carnero, "Color quality of pigments in cochineals (*Dactylopius coccus Costa*)", **۴۵**.....
 - Geographical origin characterization using multivariate statistical analysis", J. Agric. Food Chem., 52, 1331-1337, **2004**.
 28. P. Allevi, M. Anastasia, S. Bingham, P. Ciuffreda, A. Fiechi, G. Cighetti, M. Muir, A. Scala, J. Tyman, "Synthesis of carminic acid, the colourant principle of cochineal", J. Chem. Soc., Perkins Transactions 1, 575-582, **1998**.
 29. M. González, J. Méndez, A. Carnero, M. G. Lobo, A. Afonso, "Optimizing conditions for the extraction of pigments in cochineals (*Dactylopius coccus Costa*) using response surface methodology", J. Agric. Food Chem., 50, 6968-6974, **2002**.
 30. F. Samaria, B. Hemmateenejad, M. Shamsipur, "Spectrophotometric determination of carminic acid in human plasma and fruit juices by second order calibration of the absorbance spectra-pH data matrices coupled with standard addition method", Analytica Chimica Acta, 667(1-2), 49-56, **2010**.
 31. R.W. Dapson, "Method for determining identity and relative purity of carmine, carminic acid and aminocarmine acid", Biotech. Histochem, 80(5-6), 201-205, **2005**.
 32. A. Mortensen, "Carotenoids and other pigments as natural colorants", Pure Appl. Chem. 78(8), 1477-1491, **2006**.
 - ویکتوریا جهانشاهی افشار، "فرآیند و روش‌های رنگریزی الیاف با مواد طبیعی"، تهران، دانشگاه هنر تهران، **۱۳۸۰**.
 34. V. Y. Fain, B. E. Zaitsev, M. A. Ryabov, "Tautomerism and ionization of carminic acid", Russ. J. Gen. Chem., 2007, 77(10), 1769-1774, **2007**.
 35. A. C. Dweck, "Natural ingredients for colouring and styling", Int. J. Cosmet. Sci., 24, 287-302, **2002**.
 36. <http://www.cochinealdye.com/index.html>; accessed **2015-10-27**.
 37. P. Valipour, E. Ekrami, A. Shams-Nateri, "Colorimetric properties of wool dyed with cochineal: effect of dye-bath pH", Prog. Color, Colorants & Coat, 7, 129-138, **2014**.
 38. H. S. Freeman, A. T. Peters, "Colorants for non textile applications", Text. Eng., Chem. & Sci. North Carolina State University USA, 382-450, **2000**.
 39. S. M. Mortazavi, M. K. Moghaddam, S. Safi, R. Salehi, "Saffron petals, a by-product for dyeing of wool fibers", Prog. Color, Colorants & Coat., 5, 75-84, **2012**.
 40. M. M. Kamel, M. M. El Zawahry, N. S. E. Ahmed, F. Abdelghaffar, "Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part 1: cationization of cotton using Solfix E", Ultrason. Sonochem, 16, 243-249, **2009**.
 41. K. N. Kim, I. R. Choi, D. W. Jeon, J. J. Kim, "A Study on cochineal dyeing by various mordants and pH conditions I-treatment on cotton fabric", Res. J. Costume Culture, 4, 240-247, **2005**.
 42. D. W. Jeon, J. J. Kim, H. J. Kwon, "A study on the dyeing characteristics in cochineal dyeing of chitosan-treated fabrics according to the sequence of mordanting procedure", J. Fashion Bus., 7, 83-91, **2003**.
 43. H. M. Yeong Hee, "Dyeing of silk fabrics by cochineal extracts", J. Korean Soc. Dyers and Finishers, 12, 51-59, **2000**.
 44. D. W. Jeon, J. J. Kim, S. H. Kim, "The effect of chitosan-pretreatment on the cochineal dyeing of cotton, silk, nylon, and polyester fabrics", J. Fashion Bus., 7, 57-66, **2003**.
 45. J. S. Bae, M. W. Huh, "The dyeability and antibacterial activity of wool fabric dyed with cochineal", J. Korean Soc. Dyers and Finishers, 18, 22-29, **2006**.
 46. F. E. Lancaster, J. F. Lawrence, "High-performance liquid chromatographic separation of carminic acid, α - and β -bixin, and α - and β -norbixin, and the determination of carminic acid in foods", J. Chromatogr. A, 732, 394-398, **1996**.
 47. C. Delgado-Vargas, O.P. López, "Natural colorants for food

- and nutraceutical uses", Boca Raton London New York Washington, D.C., 394-398, **2002**.
48. <http://www.thedaringkitchen.com/food-talk/cochineal>; accessed **2015-10-27**.
49. H. M. C. Azeredo, "Betalains: properties, sources, applications, and stability-a review", *Int. J. Food Sci. Technol.*, 44, 2365-2376, **2009**.
۵۰. ع. خسروی، "شیمی رنگ"، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، **۱۳۹۱**.
51. S. Yamada, N. Noda, E. Mikami, J. Hayakawa, "Analysis of natural coloring matters in food. Methylation of cochineal color with diazomethane for the analysis of food products", *J. Agric & Food*, 41, 1071-1075, **1993**.
52. M. E. Borges, R. L. Tejera, L. Díaz, P. Esparza, E. Ibáñez, "Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods", *Food Chem.*, 132, 1855-1860, **2012**.
53. P. N. Marshall, R. W. Horobin, "A simple assay procedure for carmin and carminic acid samples", *Stain technol.*, 49(1), 19-28, **1974**.
54. H. L. Madsen, H. Stapelfeldt, G. Bertelsen, L. H. Skibsted, "Cochineal as a colorant in processed pork meat. Colour matching and oxidative stability", *Food Chem.*, 265-271, **1993**.
55. E. A. González, E. M. García, M. A. Nazareno, "Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of cochineal (*Dactylopius coccus c.*) Extracts", *Food chemistry*, 119, 358-362, **2010**.
۵۶. ح. اکبرزاده پاشا، "فرهنگ جامع کلینیکی داروهای ایران و جهان"، گلستان نشر، **۱۳۸۸**.
57. H. Kunkely, A. Vogler, "Absorption and luminescence spectra of cochineal", *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 1153-1155, **2011**.
58. Z. Samsoni, A. Szeleczky M., "Examination of factors influencing the sensitivity and accuracy of boron determination by carminic acid", *Mikrochimical Acta*, 1, 445-453, **1980**.
59. R. S. Brown, "Complex formation in concentrated sulfuric acid between carminic acid and germanium (IV) or boric acid", *Analytica Chimica Acta*, 50, 157-160, **1970**.
60. G. F. Kirkbright, T. S. West, C. Woodward, "Carminic acid as a reagent for the spectrofluorimetric determination of molybdenum and tungsten-I Development of procedures", *Talana*, 13, 1637-1644, **1966**.
61. A. Lee, D. F. Boltz, "The spectrophotometric determination of molybdenum and phosphorus by carminic acid method", *Microchem. J.*, 17, 380-387, **1972**.
62. P. Kaur, V. K. Gupta, "The spectrophotometric determination of beryllium with carminic acid", *Fresenius Zeitschrift fur analytische chemie*, 334, 447-449, **1989**.
63. J. L. Manzoori, M. H. Sorouraddin, A. M. Haji-Shabani, "Spectrophotometric determination of nitrite based on its catalytic effect on the oxidation of carminic acid by bromated", *Talanta*, 46, 1379-1386, **1998**.
64. R. Reisfeld, S. Levi, E. Greenberg, W.J. Levene, "The determination of small amounts of copper as its carminic acid complex by reflectance spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 79, 326-329, **1975**.
65. V. Ya. Fain, B. E. Zaitsev, M. A. Ryabov, "Tautomerism of metal complexes with carminic acid", *Russ. J. Coord. Chem.*, 34(4), 310-314, **2008**.