



مروری بر خواص و کاربردهای رنگ طبیعی قرمزدانه در صنایع مختلف

سمیه میرزاد^۱، سیامک صفاپور^{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 بصورت الکترونیک: ۹۴/۸/۶

چکیده

قرمزدانه یکی از مهم ترین رنگزاهای طبیعی است که منشأ 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 قرمزدانه به عنوان یک رنگزای طبیعی (Food, Drug, Cosmetic) FDC 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 قرمزدانه بررسی می‌شود و همچنین به کاربردهای آن در صنایع مختلف اشاره می‌گردد.

واژه‌های کلیدی

قرمزدانه، رنگ طبیعی، کاربرد، رنگرزی.

چکیده تصویری



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

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*)



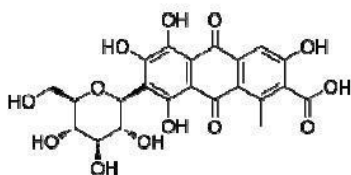
Textiles Dyeing and Printing



Food Colorant



Carminic Acid (Cochineal dye)



Cosmetic Applications



Pharmaceutical Applications



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

*Corresponding author: s.safapour@tabriziau.ac.ir

۱- مقدمه

رنگ در دنیای امروز نقش بسیار مهمی در پرورش ذوق و قریح بشری و ارضای نیازهای زیبا شناختی وی ایفا می‌کند. بدین جهت است که احساس رنگ را به تعبیری حس هفتم می‌گویند. انسان در پهنه تولید، تزئین خانه‌ها، پوشاک، حتی رنگ کردن مواد غذایی، دارویی، صنایع دستی، چرم، اسباب‌بازی، 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 رنگزاهای طبیعی به مقدار زیادی کاهش یافت. رنگزاهای 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 رنگزاهای 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 رنگزاهای مصنوعی را محدود کرده و بعضی از کشورهای اروپایی و کشور آلمان مصرف منسوجاتی که شامل رنگ‌های بنزیدین بودند را ممنوع کردند [۵]. از این رو در سراسر جهان با رشد آگاهی در مورد ارزش مواد و محصولات سازگار با محیط زیست، گرایش مشتریان (مصرف کنندگان) 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]. رنگزاهای طبیعی سازگار با محیط زیست بوده، تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر هستند و امروزه به طور گسترده برای رنگرزی منسوجات استفاده می‌شوند. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که از این رنگزاهای طبیعی برای رنگ کردن 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 رنگزاهای 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. رنگزاهای طبیعی معمولاً تجدیدپذیر و زیست تخریب پذیر هستند، بسیاری از گیاهان در زمین‌های بایر رشد می‌کنند، بنابراین استفاده از زمین‌های بایر برای کشت رنگزاهای طبیعی از قابلیت دیگر رنگزاهای طبیعی است. کشت، استخراج و فراوری رنگزاهای طبیعی می‌تواند فرصت‌های شغلی متعددی برای تمامی افرادی که در زمینه نساجی، مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی فعالیت می‌کنند، فراهم آورد. رنگزاهای طبیعی قابلیت جذب کربن را دارند و دوست‌دار محیط زیست هستند. بیشتر رنگزاهای طبیعی ضد آلرژی هستند و در نتیجه به پوست آسیب نمی‌زنند و عمده‌تاً برای سلامتی انسان مضر نیستند. رنگزاهای طبیعی با گذر زمان دلپذیرتر، چشم نوازتر و پر رنگ‌تر شده و به اصطلاح

جا افتاده‌تر می‌شوند، در حالی که رنگزاهای مصنوعی با گذر زمان نامطلوب می‌گردند. رنگزاهای طبیعی معمولاً خواص مازاد بر خاصیت رنگی نظیر ضدباکتری، ضد میکروب، ضدبید، جذب فرابنفش و غیره دارند و می‌توانند جایگزین رنگزاهای مصنوعی در پوشاک 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 منشأ حیوانی رنگزاهای طبیعی محدود می‌باشند، اما کاربردهای حایز اهمیتی در صنایع مختلف دارند که در این زمینه می‌توان به اسید لاکتیک^۱، اسید کرمزیک^۲، صدف ارغوانی^۳ و قرمزخانه^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. صدف ارغوانی بیشتر در سواحل مدیترانه یافت می‌شود و از غدد نرم‌تنان دریایی به دست می‌آید و گونه‌های مختلفی دارد، به طوری که از زمان‌های قدیم برای رنگرزی منسوجات، رنگ آمیزی سرامیک و نقاشی مورد استفاده قرار می‌گرفته است. همچنین از این رنگزای برای رنگ کردن 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 حلال‌های مناسب استخراج می‌شوند و به عنوان یک رنگزای طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰].

اسید کرمزیک یکی دیگر از رنگزاهای طبیعی با منشأ 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 لاکتیک 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 لاکتیک به رنگ قرمز و صورتی است که در محلول آبی به

^۱ Laccic acid^۲ Kermesic acid^۳ Ancient Purple (Tyrian Purple)^۴ Cochineal^۵ Indigotin^۶ Indirubin^۷ Brominated^۸ Kermes^۹ Lac^{۱۰} Multi hydroxyl anthraquinone

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].

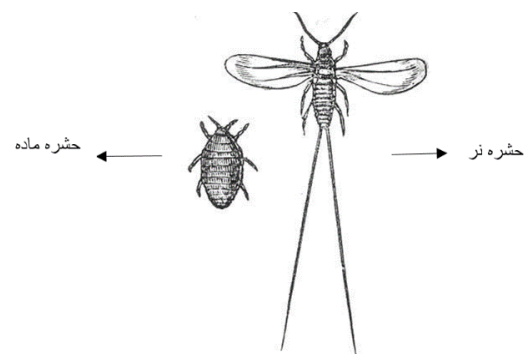
۱-۱- تاریخچه قرمزدانه

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 نیال 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 رنگریزی پارچه در مکزیک و پرو تقریباً ۳۰۰۰ سال قدمت دارد. امروزه پرو تامین‌کننده عمده 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 کوچینیل گرانادا^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 شیمیایی بسیار پایدار است که در رنگ غذا نیز استفاده می‌شود. همچنین می‌تواند به عنوان رنگ طبیعی در رنگریزی الیاف پشم، ابریشم، پنبه و غیره استفاده شود. علاوه بر این، این رنگزا 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 رنگزای آنتراکینونی بعد از مواد رنگزای آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا 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 رنگزا به خاطر خواص ثباتی خوب، مخصوصاً ثبات نوری مناسب بسیار مورد توجه می‌باشند. یکی از مواد رنگزای طبیعی مهم و پرکاربرد آنتراکینونی قرمزدانه است [۱۵، ۱۶]. قرمزدانه از نوعی حشره با نام داکتیلوپوس کوکوس کوستا^۱ به دست می‌آید و معادل لاتین آن کوچینیل^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 Pelltier

⁷ Caverton

⁸ Cochinilla grana

⁹ Coccinus

¹⁰ Cochenille

¹ Dactylopius coccus costa

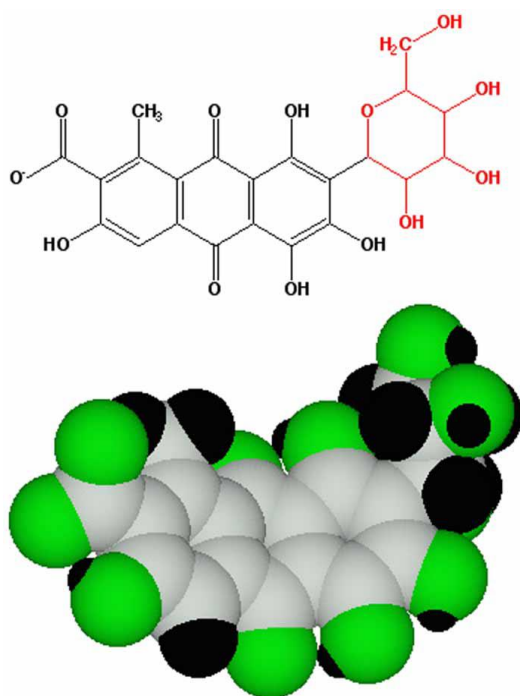
² Cochineal

³ Hemiptera

⁴ Opuntia fiscus India

۲-۱- 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 بدن و از رنگ قرمز درخشان آن برای رنگرزی پارچه استفاده می‌کردند که باعث ایجاد رنگ قهوه‌ای 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 ۴۹۲/۴ 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 $135^{\circ}C$ است. اسید کارمینیک زمانی که در معرض دمای بالا (دماهای بیشتر از $80^{\circ}C$) 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 ۱۷ تا ۲۴٪ اسید کارمینیک است که حلالیت خوبی در آب دارد [۳۰] رنگ و طول موج جذبی این ماده به شدت به pH محلول وابسته است، چون که گروه‌های فنلی نسبتاً خاصیت

کوچینیل^۱ می‌شناسند [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 گسترده در کنار طلا و نقره دادوستد می‌شد. پس از اروپا، آمریکا و ژاپن عمده 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 رنگزا استفاده می‌کنند. در کارگاه‌های رنگرزی سنتی ایران، قرمزدانه را به نام شراب کش و گچ کش 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 ۹۵ درصد) است [۱۵]. از نمونه‌های خشک‌شده داکتیلوپپوس کوکوس، مقدار رنگ بیشتری در مقایسه با قرمزدانه ارمنی و لهستانی به دست می‌آید (۱۵ تا ۲۰٪) [۲۵]. استخراج اسید کارمینیک به طور سنتی با آب و الکل در دمای $90-100^{\circ}C$ 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) دارند و قرمزدانه سیاه که با خشک کردن سریع و یا از طریق استخراج با حلال تولید می‌شود [۲۶]. برای تولید یک کیلو کارمین^۳ (ترکیب نمک آلومینیم با اسید کارمینیک) ۵۰ درصد، تقریباً ۴ کیلو قرمزدانه خشک شده مورد نیاز است و برای تولید ۱ کیلوگرم قرمزدانه خشک‌شده بین ۸۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ 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. تنوع 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 گسترده برای تولید محصولات متنوع مورد استفاده قرار گیرد.

¹ Cochineal

² Vermilio

³ Carmine

⁴ Kermesic acid

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 pH ۴۹۰ نانومتر، در pH ۵/۵ ۵۳۰ نانومتر و در محیط‌های خنثی ۵۶۰ نانومتر می‌باشد [۳۴]. اسید کرمزیک، جزء دیگر قرمز دانه، 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 قرمز دانه به نام کارمین از ترکیب اسید کارمینیک با نمک آلومینیم حاصل می‌شود که این عمل با افزودن نمک کلسیم تسریع می‌شود. کارمین هم مانند اسید کارمینیک مقاومت خوبی در برابر حرارت و نور دارد و در محلول‌های قلیایی، فام رنگی آبی تا قرمز تولید می‌کند. کارمین در pH=۳، غیر قابل 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 قرمز دانه

قرمز دانه مصارف گوناگونی در صنایع آرایشی، غذایی، رنگرزی، دارویی، نساجی و پلاستیک دارد. در صنعت فرش دستباف نیز قرمز دانه به تنهایی و یا در ترکیب با سایر رنگزاهای طبیعی، برای تولید انواع سایه روشن‌های رنگی استفاده می‌شود که برای نمونه در شکل ۴ نخ پشمی رنگرزی شده با این رنگزا 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 قرمز دانه در محلول اسیدی قوی از نارنجی کم رنگ، به قرمز در محلول اسیدی ضعیف تا بنفش در محیط بازی تغییر می‌یابد. به طور کلی اسید کارمینیک در مقادیر pH مختلف رنگ‌های مختلفی ایجاد می‌کند که در جدول ۱ آورده شده است [۳۱].

قرمز دانه به طور ذاتی در pH < ۷، که در آن حلقه کوئینون^۱ تشکیل می‌گردد، بیشترین ثبات نوری را نشان می‌دهد. همچنین بیشترین تغییر رنگ در pH=۴ 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-دندان -رنگ شرکت کند [۱۵]. اسید کارمینیک توانایی کمپلکس با آلومینیم (کمتر) و آهن و قلع (بیشتر) را دارد. همچنین این رنگزا با اتم‌های اکسیژن و گروه‌های هیدروکسیل، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند [۲۱]. در واقع، یون‌های فلزی کاتیونیک به عنوان گیرنده الکترون با مولکول رنگ پیوند کوردینانس برقرار کرده و لیک^۲ ایجاد می‌کند که نامحلول در آب می‌باشد و رسوبات رنگی مختلفی را ایجاد می‌کند [۳۲]. ترکیبات شیمیایی موجود در قرمز دانه‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. در استخراج رنگزای قرمز دانه به وسیله استر، اتانل و اسید استیک، اسید کرمزیک که رنگ نارنجی دارد، به فاز آلی 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

^۱ Quinone ring
^۲ Lake

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

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

جدول ۲- ترکیبات شیمیایی در قرمز دانه [(+) کاملاً شناسایی نشده است] [۳۳].

اجزای رنگی	A	B	C
اسید کرمزیک	-	+	(+)
اسید کارمینیک	+	+	+

A= قرمز دانه آمریکایی (Dactylopius coccus costa)، B= قرمز دانه لهستانی (Porphyrophora polonica l.)، C= قرمز دانه ارمنی (Porphyrophora hameli Brandt)



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

۱-۳-۱- کاربرد قرمز دانه در صنعت رنگرزی منسوجات

در رنگرزی منسوجات با رنگزای قرمز دانه 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، دندانها بین مولکولهای رنگ و الیاف، پیوندهای شیمیایی برقرار می‌کنند. معمولاً دندانها را به منظور افزایش مقدار جذب، تثبیت و جلوگیری از رنگ پریدگی در برابر شستشو و قرار گرفتن در معرض نور انجام می‌شود. در رنگرزی با قرمز دانه نیز از دندانهای مختلف فلزی استفاده می‌شود که نه تنها در جذب و ثبات این رنگزای 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 برمی‌گردد. برای اولین بار، در قرن ۱۷ فیزیکدان هلندی، درِبل^۱ در

رنگرزی پشم با قرمز دانه با استفاده از نمک قلع به عنوان دندان، به رنگ قرمز مایل به زرد دست یافت [۳۸]. در فرآیند رنگرزی با استفاده از قرمز دانه می‌توان طیف وسیعی از فامها مثل قرمز مایل به زرد، صورتی و دیگر شیدهای رنگی قرمز را با استفاده از دندانهای مختلف به دست آورد. به عنوان مثال، از دندان آهن معمولاً برای رنگهای تیره استفاده می‌شود، سولفات مس نیز باعث تیره تر شدن فامهای رنگی می‌گردد. از نمک قلع به عنوان دندان برای رنگ روشن و از دندان کرم می‌توان فام زرد خوبی به دست آورد [۲۴، ۳۹]. با تغییر pH در حمام رنگرزی حاوی قرمز دانه با دندان آلوم^۲ بیشتر فام بنفش و کمتر قرمز ایجاد می‌شود، اما دندان قلع اثر عکس دندان آلوم را دارد. جدول ۳ طیف رنگی ایجاد شده روی پشم با استفاده از مقادیر مختلف قرمز دانه، دندانهای فلزی و اسیدهای آلی و معدنی مختلف را نشان می‌دهد.

² Alum¹ Drebbel

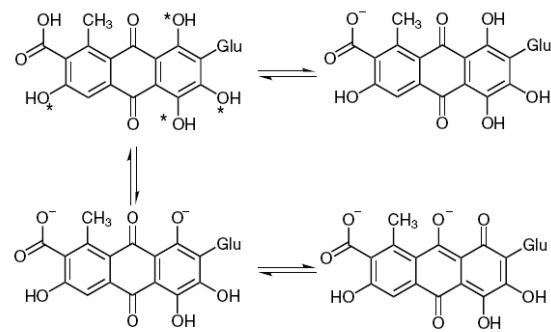
جدول ۳- فامهای مختلف قرمز دانه بر روی کالای پشمی [۲۴].

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

در مقاله‌ای دیگر اثر کیتوسان^۱ و دندانه‌ها با روش‌های هم‌زمان، پیش دندانه و پس دندانه با رنگزای قرمزدانه روی پارچه پنبه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا کیتوسان روی پارچه پنبه‌ای اعمال شد و فرآیند رنگریزی 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 رنگریزی 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 عمل‌شده با کیتوسان و دندانه (به روش پیش دندانه) بود. نتایج نشان داد که پارچه عمل‌شده 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 سولفات پتاسیم آلومینیم، کلرید مس، کلرید قلع، سولفات آهن و دی کرومات پتاسیم رنگریزی شد. جذب رنگ روی کالای ابریشمی با افزایش غلظت رنگزای استخراج شده و دندانه بیشتر شد. حداکثر 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 عمل‌شده و با رنگزای قرمزدانه رنگریزی شدند. نتایج نشان داد کیتوسان باعث افزایش جذب رنگزای 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 ضدباکتری لیف پشمی رنگریزی 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 ۲٪ نسبت به وزن کالا، دمای ۶۰ °C، pH=۳ و زمان ۳۰ دقیقه) رنگریزی شد. قدرت رنگی^۲ در رنگریزی 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 ضدباکتری کمی نشان داد که با دندانه قلع فعالیت ضدباکتری 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 ستاره‌دار (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 رنگریزی 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 رنگریزی با پشم حاصل می‌گردد. بررسی نتایج ثبات رنگی در شرایط مختلف نشان داد که ثبات شستشویی در نمونه‌های پیش دندانه در رنگریزی 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 (دی کرومات پتاسیم) بهترین ثبات مالشی، با دندانه آهن (سولفات آهن) کمترین ثبات نوری و با دندانه مس (سولفات مس) 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، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ رنگریزی شد. دندانه‌های قلع، کرم و آلومینیم جذب رنگ بالایی در pHهای ۴ و ۵ داشتند. همچنین کمترین جذب رنگزای قرمزدانه برای دندانه قلع و آهن در pH ۶ 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].

^۱ Chitosan

^۲ Color strength (K/S)

۱-۳-۲- کاربرد قرمزدانه در صنایع غذایی

در صنایع غذایی از قرمزدانه می‌توان به عنوان افزودنی و جایگزین مواد رنگزای آلی مصنوعی استفاده نمود. رنگزای اصلی قرمزدانه (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، مربا، ژله از دیگر محصولات غذایی می‌باشند که از قرمزدانه در تهیه آنها می‌توان استفاده کرد [۴۶]. هر انسان به طور متوسط ممکن است سالانه ۲-۱ قطره از قرمزدانه را از طریق غذاهایی که برای ایجاد رنگ در آنها استفاده شده است، مصرف نماید. برخی از استفاده‌های قرمزدانه 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 بی‌ضرر و حتی سالم‌تر هستند، استفاده کنند. قرمزدانه 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 قرمزدانه در این گروه جای دارد و این باعث اهمیت و توجه صنایع مختلف به این رنگزا شده است [۵۰]. 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 [۵۱، ۲۶]. قرمزدانه 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 قرمزدانه در مقایسه با ppm

۵/۴ ماده رنگزای قرمز مصنوعی اریتروزین^۳ انجام گرفت، مشخص شد که رنگ گوشت خوک عمل‌شده با قرمزدانه 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 پروتئینی در مواقعی که مواد رنگزای مصنوعی پایدار نیستند، استفاده می‌شود [۵۳].

۱-۳-۳- کاربرد قرمزدانه در صنایع دارویی

در صنعت دارویی نیز قرمزدانه کاربردهای متنوعی پیدا کرده است. عصاره قرمزدانه 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 قرمزدانه در گذشته در دستورالعمل‌های سرخ‌پوستان آمریکا وجود داشته است. با این حال، امروزه، اسید کارمینیک به مقدار زیادی برای تهیه روکش قرص‌ها استفاده می‌شود [۵۴، ۳۵]. به طور کلی رنگ‌هایی که در فرمولاسیون‌های دارویی استفاده می‌شوند عبارتند از: مواد رنگزای محلول مانند لیک‌های آلومینیومی، 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 بلعیدن قرص و اصلاح خواص آزادسازی دارو می‌باشد. روکش‌های رنگی موجب رنگی شدن قرص‌ها می‌شود و معمولاً جهت زیباشدن 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 به‌صورت تک رنگ و یا از ترکیب دو یا سه رنگ مختلف تشکیل می‌شوند.

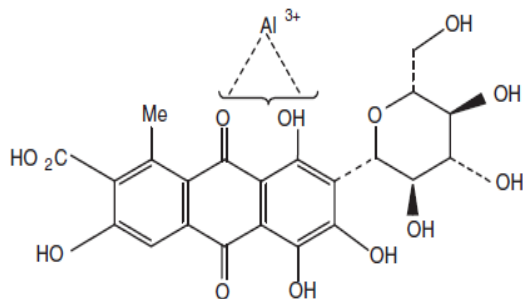
^۳ Erythrosine^۱ FDC; (F)ood, (D)rug, (C)osmetic^۲ E-120

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

جولوگیری 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، خمیردندان، دهان‌شویه، سایه چشم و سرخاب استفاده شود [۳۸].

۱-۳-۵- کاربرد قرمز دانه در شناسایی فلزات

قرمز دانه 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 قرمز دانه به دلیل حضور اسید کارمینیک در ساختار شیمیایی‌اش از خود خاصیت فلورسنتی نیز منتشر می‌کند. مطالعات متعددی درباره رفتار لومینسانسی قرمز دانه با نمک‌های فلزی مختلف انجام شده است که نیاز به بررسی‌های بیشتری دارد. بررسی‌ها حاکی از آن است زمانی که قرمز دانه در برهم‌کنش با کاتیون‌های فلزی مختلف مانند Zn^{2+} , Al^{3+} , Gd^{3+} , Th^{4+} در محلول آبی قرار می‌گیرد، خاصیت فلورسنتی 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 ۰/۰۲۵ میکروگرم اسید کارمینیک و ۲۵ میکروگرم بور در زمان ۲ ساعت بوده و طول موج بهینه

در صورتی که به صورت مناسب استفاده نشوند، رنگ قرص‌های تهیه شده به لحاظ ظاهری ناپیکنواخت بوده و بر روی آنها لکه ایجاد می‌شود. امروزه لیک‌های نامحلول در آب تقریباً جایگزین مواد رنگزای محلول در آب برای تهیه روکش‌های قرص‌های خوراکی 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 عبارت‌اند از: نامحلول بودن، عدم تجمع در سطح قرص و در نتیجه کمتر لکه‌دار شدن 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].

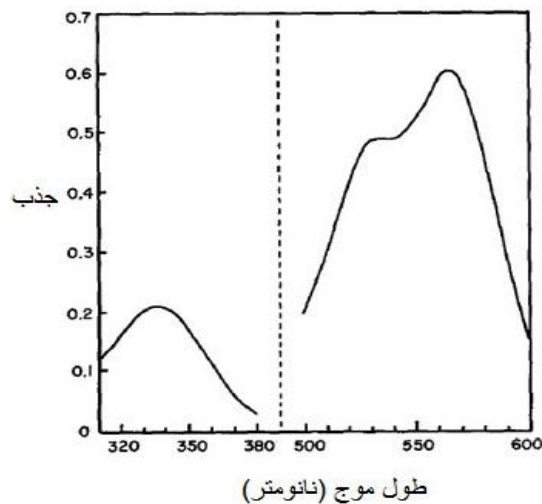


شکل ۷- مصرف قرمز دانه در روکش دارو [۱۹].

۱-۳-۴- کاربرد قرمز دانه در صنایع آرایشی و بهداشتی

قرمز دانه به عنوان یک ماده رنگزا در مقایسه با سایر مواد رنگزای طبیعی از ثبات و پایداری خوبی برخوردار است. همچنین شیده‌های 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 قرمز دانه 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 و هم نامحلول در آب می‌باشند. رژلب به عنوان اولین و مهم‌ترین ابزار آرایشی بهداشتی شناخته شده است که مورد استفاده بانوان قرار می‌گیرد. رژلب شامل رنگ قرمز دانه است و مواد تشکیل دهنده آن موم، روغن پارافین، سربیسین، استیل الکل، 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 رژه‌ها را از حنا و یا له کردن سوسک‌ها و یا حشرات کوچکی به نام قرمز دانه و کارمین به دست می‌آوردند. امروزه در صنایع آرایشی و بهداشتی نیز قرمز دانه 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 نگهدارندگی 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.

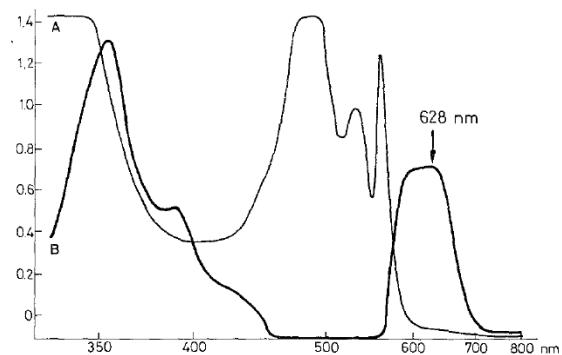


شکل ۱۰ - مقایسه بیشینه جذب مولیبدن و اسید کارمینیک در نور فرابنفش و مرئی [۵۹].

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که اسید کارمینیک در هشت شکل توتومری کینوید^۱ می‌تواند وجود داشته باشد و می‌تواند ۱۲۸ آنیون در حالت‌های توتومری مختلف تشکیل دهد که البته تعداد آنیون‌های 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 رنگزا 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 ۰/۰۲۵ میکروگرم/اسید کارمینیک (A) و ۲۵ میکروگرم بور (B) [۵۷].

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

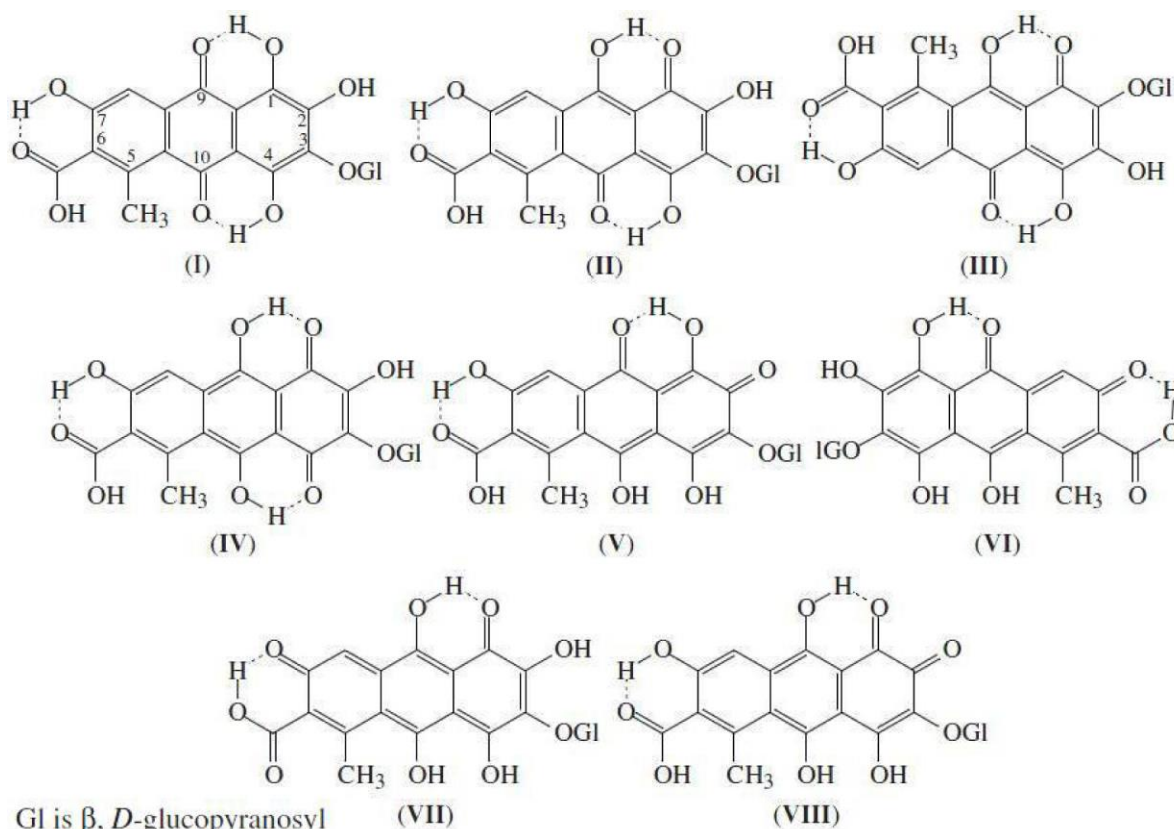
کمپلکس مولیبدن با اسید کارمینیک یک فلورسنت قرمز می‌دهد که بیشینه فلورسنتی آن در محلول آبی pH=۵، ۵۹۰-۵۶۰ نانومتر می‌باشد [۵۹، ۶۰]. بر اثر واکنش بین بریلیم و اسید کارمینیک نیز، یک کمپلکس در شرایط اسیدی (pH=۴) تشکیل می‌شود که بیشینه جذب آن ۵۸۰ نانومتر است [۶۱].

یک روش بسیار حساس برای تعیین نیتريت 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 نیتريت 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 [۶۳-۶۰].

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



شکل ۱۱- حالت‌های توتومری مختلف اسید کارمینیک [۶۴].

۲- نتیجه‌گیری

طبیعی بودن نسبت به بسیاری از مواد رنگزای مصنوعی اولویت دارد. در صنایع آرایشی و بهداشتی نیز به علت حلالیت و ماندگاری بالایی که دارد توجه بسیاری را در بازار جهانی به خود جلب کرده است. این عوامل باعث شده است قرمز دانه 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.

قرمز دانه یکی از رنگزاهای حیوانی پر کاربرد و گران قیمت است که بشر از ابتدای تاریخ از این رنگزا استفاده می‌کرده است. قرمز دانه به علت کاربردهای گوناگونی که در صنایع مختلف دارد، اهمیت فراوانی پیدا کرده است. این رنگزا در صنعت رنگرزی کاربرد فراوانی در رنگرزی خامه فرش‌های دستباف نفیس دارد و با توجه به ساختمان شیمیایی خود تحت تاثیر مواد کمکی برهم‌کنش‌های 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 قرمز دانه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. در صنعت غذایی به عنوان افزودنی 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 افزودنی مواد غذایی در بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در صنایع دارویی نیز کاربرد عمده آن برای تهیه رنگ و روکش قرص‌های خوراکی 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

- 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 dyeing 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. Kongkachuichay, A. Shitangkoon, N. Chinwongamorn, "Thermodynamics of adsorption of laccic 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**.
 24. م. حیاتی، "رنگرزی 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). 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. Fiecchi, 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 aminocarminic 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**.
 ۳۳. ویکتوریا جهانشاهی افشار، "فرآیند و روش های رنگرزی 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"، گلبانگ 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", *Talanta*, **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**.