Higher Education and Scientific Research
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kassdi Merbah Ouargla
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Material Sciences
قسم الكيمياء
Chemistry department

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

تخصص: كيمياء تحليلية

من إعداد: لزول أمينة ياسمين – السبع رغدة

بعنوان:

دراسة الأصباغ وسميتها

نوقشت علنا يوم:

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

أ. بالفار محمد الأخضر	أستاذ محاضر – أ–	جامعة ورقلة	رئيسا
أ.دقموش مسعودة	أستاذ محاضر – أ–	جامعة ورقلة	مناقشا
أ.سمارة ونيسة	أستاذ محاضر – أ–	جامعة ورقلة	مشرفا

الموسم الجامعي: 2020-2021

الإهداء

بعد سنوات من الكد والعمل والاجتهاد.....وفقني الله بحوله وقوته إلى إتمام عملي هذا الذي نتقدم بإهدائه لكل من كان له فضل في إنجازه ولو بكلمة طيبة

أهدي هذا العمل إلى أمي التي قدمت سعادتي وراحتي على سعادتها التي أثرتني على نفسها وسخرت لي ما احتاج من دعم مادي ومعنوي لأصل لمقامي هذا.

إلى أبي العزيز تاجي ومعلمي في الحياة رزقه الله الصحة والعافية. فلهم علي فضل كبير قد يبلغ عنان السماء، فقد كان وجودهم سبب في فلاحي ونجاحي بهذه الدنيا وبالآخرة أيضا.

إلى عائلتي, إخوتي الذين كان لهم الفضل في إزالة الكثير من العقبات و الصعوبات من طريقي.

إلى رفقائي, وزملاء الدراسة, من زين الله طريقي بهم وخصني بقربهم والذين كانوا لي بمثابة العضد والسند.

أساتذتي الذين وجهوني نحو طريق الحق، الذين لم يبخلوني من علم نافع ولا من جهد وافر.

إلى جنود الخفاء الذين قدموا لي يد العون ولو بالقليل أثناء انجاز هذا العمل.

شُكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين المبعوث رحمة للعالمين يوم الدين.

كما نتوجه بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى الأستاذة "سماره ونيسة" على قبولها الإشراف على هذا البحث رغم انشغالاتها الكثيرة وعلى ما قدمته لنا من توجيهات قيمة سواء من ناحية المنهجية أو من ناحية المضمون العلمي.

أتقدم بشكري وامتناني لأعضاء اللجنة المناقشة كل من:

الأستاذ "بالفار محمد الأخضر" على قبوله ترأس اللجنة والأستاذة "دقموش مسعودة" على قبولها مناقشة المذكرة ، شكرا لكما على إثراء وتقييم عملنا هذا نسال الله العلي القدير أن يجزيهم خير الجزاء ويجعل هذا في ميزان حسناتكم.

وفي الأخير الشكر الجزيل لكل من كانت له يد المساعدة من قريب أو بعيد في إتمام هذا العمل.

فهرس

الموضوع	الصّفحة
➢ إهداء	I
➢ شكر وتقدير	II
➢ الفهرس	III
➢ قائمة الأشكال	V
➢ قائمة الجداول	VI
➢ قائمة الاختصارات	VII
➢ الملخص	VIII
➢ المقدمة العامة	/
الفصل الأول: دراسات عامّة عن الملونات	
❖ **تمهيد**	4
أولا– تعريف الأصباغ	4
ثانيا– نبذة عن تاريخ الملونات.	5
ثالثا– أنواع الأصباغ	7
أ– الأصباغ الطبيعية	7
ب– الأصباغ الاصطناعية	14
رابعا– تصنيف الملونات	15
خامسا– التحليل الطيفي للأشعة المرئية / فوق البنفسجية وكيمياء الكم للملونات العضوية	20
الفصـــل الثّـــاني: أصبـــــاغ الآزو	
أولا–أصباغ الآزو	22
ثانيا– تسمية وتصنيف أصباغ الآزو	22
ثالثا– تحضير أصباغ الآزو	23
رابعا– أهم استخدامات أصباغ الآزو	25
خامسا– ألوان أصباغ الآزو	26
سادسا– تأثير أصباغ الآزو	27
الفصل الثالث: أصباغ الألبسة	
أولا– الأصباغ الطبيعية للألبسة	30
ثانيا– تعريف الأصباغ الطبيعية للألبسة	31

ثالثا– تصنيف الأصباغ الطبيعية حسب طريقة التطبيق **31**
رابعا– طرق استخلاص الأصباغ الطبيعية **33**
خامسا– مزايا وعيوب الأصباغ الطبيعية **34**
سادسا– القيود المفروضة على استخدام الأصباغ الطبيعية على المنسوجات..... **35**

الفصل الرابع: أصباغ الغذائية وسميتها

أولا– الأصباغ (ملونات) الغذائية **38**
ثانيا– الفئات الرئيسية لأصباغ الأغذية **38**
1– أصباغ طبيعية **38**
2– أصباغ اصطناعية **49**
ثالثا– أصباغ مشابهة للأصباغ الطبيعة **49**
رابعا– مثبتات اللون ومساعدات التلوين **51**
خامسا– سمية الأصباغ الغذائية **52**
خاتمة **58**
المراجع **60**

قائمة الأشكال:

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
1	ألوان الأصباغ	4
2	الشكل الصلب للصبغة	4
3	الموقع الجغرافي لكهف لاسكو و استخدام الإنسان البدائي للأصباغ في العصور الأولى.....	5
4	الصيغ الكيميائية للموفين	6
5	الشكل الصلب للأصباغ	7
6	البنية الكيميائية لبعض الأصباغ اللاعضوية.....	9
7	الصيغة الكيميائية لبعض الأصباغ الحمضية	9
8	الروابط المزدوجة المترافقة	11
9	بعض المجموعات الكروموفورية.....	11
10	تغير اللون بتغير المجموعات الفعالة في المركب.....	12
11	ألوان الدائرة اللونية.	13
12	الصيغة الكيميائيةلأصباغ الانثراكينون.	17
13	معادلة تفاعل الآزوية	24
14	الصيغة الكيميائية ل [b-Naphthol Orange]	25
15	الصيغة الكيميائية لمركب التانين	25
16	الصيغة الكيميائية لنوع من الاصباغ المباشرة.....	26
17	بعض ألوان اصباغ الآزو	27
18	الصيغة التركيبية للأنثوسيانين	39
19	الصيغ التركيبية لبعض الكاروتينات	44-43
20	الصيغة التركيبية لكلوروفيلي A، B	45
21	الصيغة التركيبية لأحمر البنجر	46
22	الصيغة التركيبية للكيركومين	48

قائمة الجداول:

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
1	الملونات الطبيعية.....	18
2	الأصباغالمعدنية.....	19
3	الأصباغ الاصطناعية.....	19
4	مقارنة بين خصائص بعض الأنثوسيانينات.....	42-41
5	المواد الملونة الطبيعية أو الشبيهة بالطبيعية التي يسمح بإضافتها للأغذية وكما وردت في القائمة الدولية.....	51-50-49
6	المواد المثبتة للون المسموح باستخدامها وكما جاء في القائمة الدولية (FAC /WHO)	52-51

قائمة الاختصارات:

الرمز	اسم الرمز
B.A.S.F	شركة ألمانية (مصنع بادن للالينينوالصودا) Badisch Anilin-und Soda-fabrik
D.J.A	الجرعة اليومية المقبولة . Dose journalière acceptable
C.E.E	المجمع الاقتصادي الأوروبي Communauté Economique Européenn
S.C.F	اللجنة العلمية للأغذية Scientific committe food
E.F.S.A	الهيئة الأوروبية للرقابة المالية Autorité européenne de surveillance financière
W.H.O	منظمة الصحة العالمية World Health Organization

الملخص:

كانت الصباغة بالملونات الطبيعة من أقدم التقنيات التي مارسها القدامى، ويتم الحصول على الملونات من المصادر الطبيعية حيث تستخرج من الحيوانات والنباتات، وتنقسم الأصباغ إلى قسمين: أصباغ طبيعية وأصباغ اصطناعية نذكر منها صبغة الزعفران وصبغة الآزو حيث تعتبر هذه الأخيرة من أكبر أصناف المركبات العضوية المحضرة صناعيا. تستعمل الأصباغ في صباغة الألبسة والأطعمة الغذائية، حيث تتم صباغة الأنسجة بصباغات مختلفة لأنواع مختلفة من الألياف، كما أن الصوف والحرير يصبغان بأصباغ حمضية، اصطناعيةٍ و مباشرة. إن المضافات الغذائية التي نتعرض لها بشكل يومي تقريبا تولد سموما في أجسامنا، من ناحية أخرى أصبح المستهلك أكثر اهتماما بطعامه لإدراكه المخاطر الناجمة عن هذه المضافات وسميتها.

الكلمات الدالة :

الأصباغ ، الأصباغ الطبيعية ، أصباغ الآزو ، سمية الأصباغ .

Abstract:

Dyeing with natural colorants was one of the oldest techniques practiced by the ancients. Colorants are obtained from natural sources, where they are extracted from animals and plants. The dyes are divided into two parts: natural dyes and artificial dyes, including saffron dyes and azo dyes, where the latter is one of the largest types of industrially prepared organic compounds. The dyes are used in the dyeing of clothes and foodstuffs, where the fabrics are dyed with different dyes for different types of fibers, and wool and silk are dyed with acidic and synthetic, dyes directly. The food additives that we are exposed to almost on a daily basis generate toxins in our bodies, on the other hand, the consumer has become more interested in his food due to his awareness of the risks posed by these additives and their toxicity.

Key words:
Dyes, natural dyes, azo dyes, toxicity dyes

Résumé :

La teinture avec les colorants naturels était l'une des plus anciennes techniques pratiquées par les anciens. Les colorants sont obtenus à partir de sources naturelles, où ils sont extraits des animaux et des plantes. Les colorants sont divisés en deux parties : les colorants naturels et les colorants artificiels, y compris les colorants au safran et les colorants azoïques, où ce dernier est l'un des plus grands types de composés organiques préparés industriellement. Les colorants sont utilisés dans la teinture de vêtements et de produits alimentaires, où les tissus sont teintés avec différents colorants pour différents types de fibres, la laine et la soie sont teintes directement avec des colorants acides et synthétisés. Les additifs alimentaires auxquels nous sommes exposés quasi quotidiennement génèrent les toxines dans notre organisme, en revanche, le consommateur s'est davantage intéressé à son alimentation du fait de sa conscience des risques posés par ces additifs et de leur toxicité.

Mots clés :

Colorants, colorants naturels, colorants azoïques, colorants de toxicité

المقدّمة العامّة

مقدمة عامة:

الصبغة هي مادة كيميائية قادرة على الارتباط بمواد أخرى، ويرتبط التلوين المكثف إلى حد ما للمواد المختلفة بتركيبها الكيميائي. كانت مواد التلوين الأولى من أصل نباتي (فوه، نيلي...) وأصل حيواني مثل الدودة القرمزية. في الوقت الحالي، تم تطوير الصبغة بشكل خاص الأصباغ التي لها طابع حمضي وقاعدي، كما استخدمت الأصباغ في اللباس والأطعمة الغذائية. وتقسم الصبغ إلى أصباغ طبيعية وأصباغ اصطناعية التي تصنف إلى عدة أنواع نذكر منها: الزعفران، الكرمن و الآزو...الخ. تشكل هذه الأخيرة واحدة من أكبر أصناف المركبات العضوية المحضرة صناعيا، تعتبر إصباغ الآزو ذات مدى أوسع للاستعمال لأنها سهلة التحضير. طبقا لمعطيات إحصائية، نجد أن مليون طن من هذه الأصباغ تنتج سنويا حول العالم. حيث تصنف إصباغ الآزو من وجهة نظر علمية إلى: إصباغ قاعدية، أصباغ حمضية وأصباغ مباشرة.

افتتن الإنسان منذ نشأته بجمال الطبيعة فحاول تقليدها، فلون جلود الحيوانات والخامات التي يتخذ منها ملبسا بملونات طبيعية. استخدمت الصباغة لتزيين الملابس والأقمشة، حيث يتم الحصول على الملونات العضوية من المصادر الطبيعية، تستعمل فئات مختلفة من الأصباغ لأنواع مختلفة من الألياف وفق مراحل مختلفة من عملية إنتاج المنسوجات، بدءا من الألياف السائبة عبر الغزل والقماش إلى ملابس مكتملة حيث يصبغ الصوف والحرير بأصباغ حمضية وخيوط البوليستر مصبوغة بأصباغ متفرقة. يتم صبغ القطن بمجموعة من أنواع الصباغات، بما في ذلك أصباغ الحوض، الأصباغ الاصطناعية، الأصباغ المباشرة.

في الواقع أدى التعديل العميق لطبيعة وتكوين الطعام وعاداتنا الغذائية إلى تعطيل عملية التمثيل الغذائي لدينا، إضافة إلى ذلك المضافات الغذائية التي نتعرض لها بشكل يومي تقريبا تولد سموما في أجسامنا يصعب القضاء عليها في حالة عدم احترام الجرعة اليومية المقبولة. من ناحية أخرى أصبح المستهلك اليوم أكثر دراية واهتماما بطعامه لإدراكه المخاطر الناجمة عن هذه المضافات الصناعية منها أو الطبيعية. كان تلوين الطعام بملونات طبيعية يمارس منذ القدم في عصر الإمبراطورية الرومانية وفراعنة مصر والعصور الوسطى، من اجل علاج رتابة نظامهم الغذائي باستعمال كل ما هو طبيعي مثل الكركم...الخ.

بناء على أهمية الملونات (الأصباغ) ارتأينا أن نسلط الضوء ولو بشكل مبسط حيث تناولنا في هذه المذكرة التعريف بالأصباغ، أنواعها، سميتها ومجالات استخدامها. إذ تشمل المذكرة أربع فصول:

- **الفصل الأول:** دراسة عامة عن الملونات أو الأصباغ.
- **الفصل الثاني:** أصباغ الآزو.
- **الفصل الثالث:** أصباغ الألبسة.
- **الفصل الرابع:** الأصباغ الغذائية وسميتها.

الفصل الأول

دراسات عامة عن الملورات

تمهيد:

الصبغة (أو الملون) هي نوع كيميائي صلب أو سائل يذوب في الوسط الذي يتم إدخاله فيه بحيث يشكل خليطًا متجانسًا ويغير لونه، وهي موجودة، على سبيل المثال، في الأحبار والأطعمة (مثل المضافات الغذائية) والبلاستيك...الخ(شكل1) **[1]**.

شكل1: يمثل ألوان الأصباغ

أولا- تعريف الأصباغ:

هي مادة تغير لون الوسط الذي تدخل فيه وتكون قابلة للذوبان فيه. يمكن أن تكون الصبغة من أصل طبيعي (حيواني، نباتي أو معدني) في هذه الحالة من الضروري استخدام طرق الفصل (الاستخلاص بالمذيبات، التقطير) من الممكن أيضا إنتاجها عن طريق التخليق الكيميائي، الصبغة موجودة في الطعام وعلى وجه الخصوص في المشروبات والحلويات كما أنها تستخدم في صبغ الملابس وهي المكون الرئيسي للأحبار(شكل2) **[1]**.

شكل 2: يمثل الشكل الصلب للصبغة

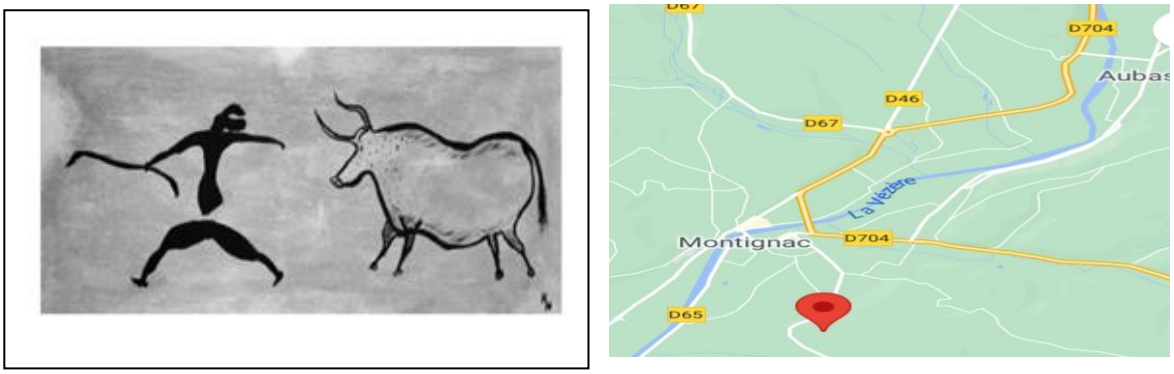
ثانيا- نبذة عن تاريخ الملونات:

استخدام الأصباغ خلال عصور ما قبل التاريخ:

منذ عصور ما قبل التاريخ، بدأ البشر في استخدام الألوان لتمثيل العالم الذي عاشوا فيه. وهكذا، من بين الأمثلة الأولى لاستخدام الألوان، يمكن الاستشهاد بكهف Lascaux.يعود تاريخ اللوحات الجدارية الموجودة في هذا التجويف إلى العصر الحجري القديم، 15000 قبل الميلاد (شكل-3)**[1]**.

كهف لاسكو Lascaux : يقع في فرنسا ببلدة Montignac بمحافظة دوردوني في بيريجور جنوب غرب فرنسا على الضفة اليسرى من نهر فيريز ، ويعد الكهف الذي يبلغ طوله 100 قدما تقريبا واحد من أهم الكهوف الأثرية الزاخرة بالصور و الرسوم الجدارية المختلفة الأكثر قدما في العالم**[1]**.

في العصور الأولى كانت الألوان من أصل معدني. استخدم الإنسان البدائي الطباشير، الفحم أو الكبريت. هذه المواد الملونة غير قابلة للذوبان في الماء، إذا فهي عبارة عن الأصباغ.



-أ- -ب-

شكل-3-أ- يمثل الموقع الجغرافي لكهف لاسكو و-ب-يمثل استخدام الإنسان البدائي للأصباغ في العصور الأولى

استخدام المواد النباتية والحيوانية خلال العصور القديمة والوسطى:

في العصور القديمة تعدد استخدام الأصباغ فأصبح لا يعتمد على الأصباغ ذات الأصل المعدني بل بدأ يبحث عن مصادر أخرى، حيث استخدم المصريون القدامى الأصباغ من أصل نباتي أو حيواني لصبغ الأقمشة وهي مركبات قابلة للذوبان في الماء. ولصعوبة استخلاص هذه الأصباغ ظل استخدامها فقط للطبقة الغنية لأنها مكلفة وتستغرق وقتا طويلا. ومن بين الأصباغ الطبيعية الأكثر شهرة والأكثر استخدامًا في ذلك العصر**[1]**:

- ✓ **<u>الفوة:</u>**

نبات يُطلق عليه أيضًا "فوة الصباغين"، فيُستخرج من جذوره لون أحمر ساطع مميز جدًا.

✓ **الباستيل للصباغة** Guède :

تستخرج الصبغة الزرقاء من أوراقها فكان هذا النبات لفترة طويلة المصدرة الوحيدة لهذا اللون ولا يوجد منافس له **[1]**.

✓ **الزعفران La carthame:**

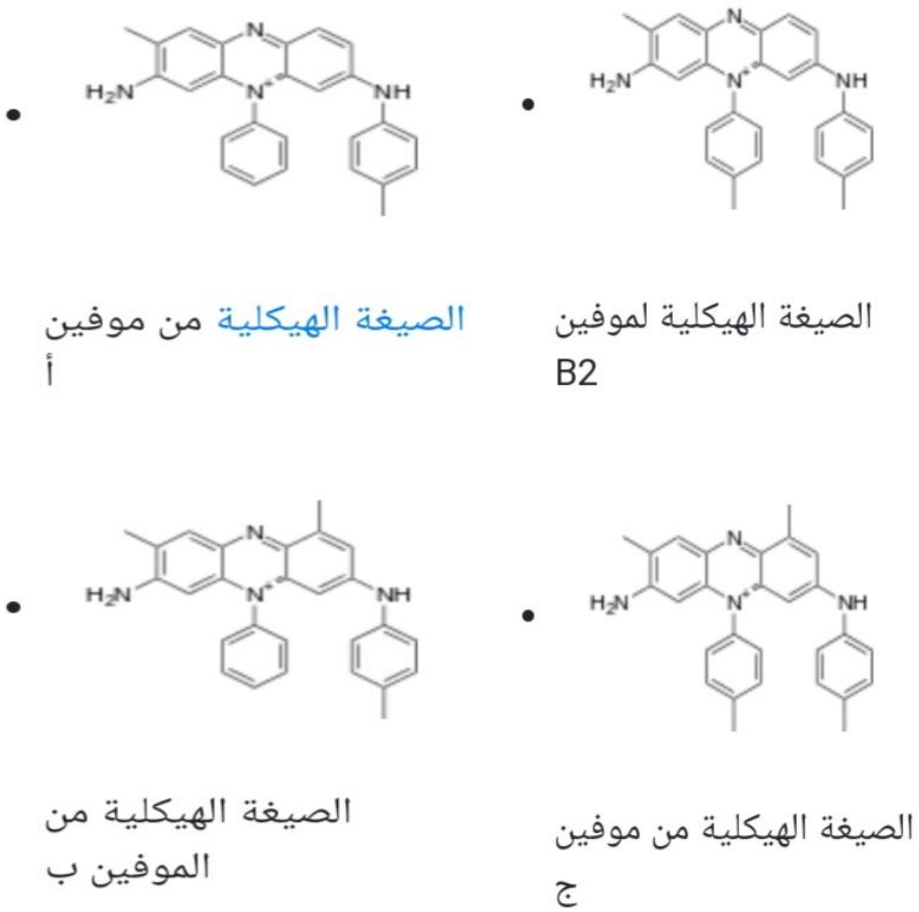
كان هذا النبات يستخدم بشكل كبير من قبل المصريين لأصباغهم حيث تم العثور على أكاليل مصنوعة من القرطم في مقبرة توتانخآمون **[1]**.

الكرمنLe kermes:

الكرمن ينتج من حشرة صغيرة من نوع القرمزي التي تجفف وتسحق لتعطي لونًا أحمر قرمزي**[1]**.

تخليق الأصباغ في القرن التاسع عشر:

خلال القرن التاسع عشر، بدأ التخليق أو التركيب الكيميائي للأصباغ مع اكتشاف الموفين بكل أنواعه (أ، ب، جو B_2)من قبل وليام هنري بيركين في عام 1856 (شكل 2). فنجح الكيميائيون في تصنيع الأصباغ في ذلك الحين من النباتات أو الحيوانات. وأصبحت الأصباغ بأسعار معقولة أكثر لأن التخليق الكيميائي يكلف أموالاً أقل بكثير من استخلاصها.



شكل-4- الصيغ الكيميائية للموفين

في عام 1897قامتالشركة الألمانية.**B.A.S.F**(مصنع بادن للالينين والصودا) بتصنيع الإنتاج عن طريق تخليق النيلي الذي اكتشفه باير في عام 1880. وفي عام 1882، كانت صبغة الكينولين الأصفر الذي لها المكون الرئيسي $C_{18}H_9NNa_2O_8S_2$هو أول صبغة أو ملون غذائي تم تصنيعه الذي أصبح يسمى الآن E104.

في الكيمياء العضوية تعتبر هذه الصبغة أنها أكبر مركب يحتوي على أكبر عدد من عنصر الكربونC والهيدروجين H في السلاسل الكربونية.

ثالثا- أنواع الأصباغ

أ- الأصباغ الطبيعية:

الأصباغ الطبيعية تعدل لون الوسط الذي يستقبلها، ولكنها تكون فقط على شكل مسحوق (شكل 5) غير قابل للذوبان (خضاب) لذا من الضروري اختيار وسيط يمكنه إذابتها والحفاظ عليها دون ترسيب، يسمى هذا الوسيط مادة رابطة،وقد يكون هذا الوسيط من النفط. يمكن أن تكون الأصباغ

الطبيعية من أصل عضوي سوءا كان نباتي أو حيواني وغالبا ما تكون ذات طبيعة معدنية.يمكن العثور على هذه الأصباغ في مستحضرات التجميل وتوجد أيضا بشكل أساسي في الدهانات المختلفة**[1-59]**.

شكل -5- يمثل الشكل الصلب للأصباغ

- التمييز بين الأصباغ الطبيعية وبقية الأصباغ:

يجب عدم الخلط بين الأصباغ الطبيعية والصبغة. نجد أن الأصباغ الطبيعية تغير لون المواد التي تختلط به أولا تذوب فيه لذلك فهي تشكل مخاليط غير متجانسة وغالبًا ما تتشتت في شكل جزيئات دقيقة (أحيانًا جزيئات نانوية) في السوائل أو المواد صلبة(المذيبات)، وتستخدم هذه الأصباغ في تلوين معظم الدهانات.أما الصبغة هي التي تكون إذابتها جيدة في المحاليل بشكل عام ولها العديد من الاستعمالات**[2]**.

2- أنواع الأصباغ الطبيعية:

الأصباغ العضوية:

يمكن أن تكون المركبات الكيميائية العضوية أصباغًا لأنها تمتص الضوء الملون من الطيف المرئي ويصبح هذا الامتصاص ممكنًا عندما تكون لدينا مجموعات كروموفورية مثل الروابط المزدوجة المترافقة حيث يعتمد مدى الطول الموجي للإشعاع الممتص (لون المركب) على عدد الروابط المزدوجة

المترافقة التي تعطي تأثير اوكزوكرومي أيما يسمى بمجموعات الاقتران.كلما كان عدد الروابط المزدوجة المترافقة كبير نتيجة لوجود التأثير الرنين الالكتروني كلما كان الطول الموجي أكبر **[2]**.

الأصباغ اللاعضوية:

مقسمة إلى أربع فئات (شكل 6):

1. أبيض **2.** أسود **3.** ملون

4. متفرقات:

–تأثير معدني –رقائق / جسيمات على شكل صفيحة من معادن ناعمة مطلية.

–صدفي. –تجنب مشاكل الجزيئات العضوية التي تعيق اللحام البارد

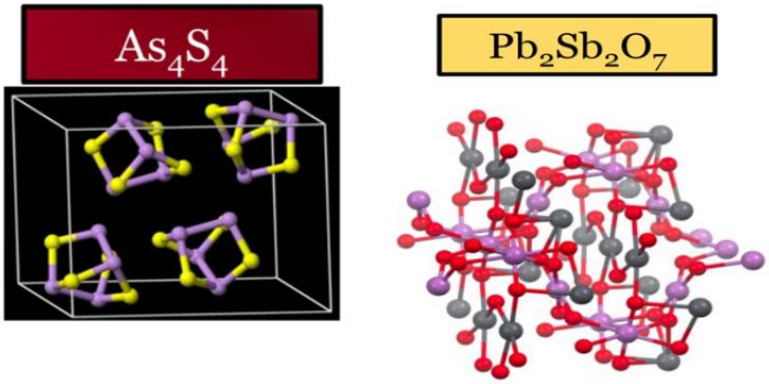
–قشور السمك (الجوانين). –اللؤلؤ بسبب انعكاسات جزئية متعددة.

–شفاف. –يستخدم في الحماية كرنيش

–الإنارة. –يحجب الأشعة فوق البنفسجية بجزيئات صغيرة.

–الجسيمات الصلبة الدقيقة. –يمتص طاقة كضوء أبيض

–الاعتماد على اللون الضوئي البراق أو الفسفور **[5.6]**.

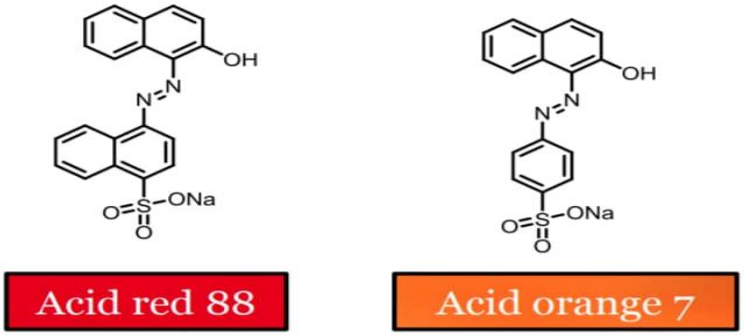


شكل 6(أ، ب): يمثل البنية الكيميائية لبعض الأصباغ اللاعضوية

الأصباغ الحمضية(شكل 7):

- ✓ تتكون بشكل عام من أحماض السلفونيك العضوية.
- ✓ متوفر تجاريا كأملاح الصوديوم. (ذوبان ممتاز في الماء).
- ✓ يحتوي على الآزو، انثرا كينون، ثلاثي فينيل ميثان، نيترو، ونتروسو المجموعات الملونة.
- ✓ يستخدم لصبغ أنواع كثيرة من الالياف:

– قطن – البوليستر – رايون – صوف – حرير **[7]**



شكل –7– يمثل الصيغة الكيميائية لبعض الاصباغ الحمضية

الأصباغ القاعدية:

- ✓ تسمى أيضا الأصباغ الموجبة لوجود موجبة الشحنة، التي تحدث غالبا بسبب كاتيون الامونيوم.
- ✓ كونها قابلة للذوبان في الماء، كانت تستخدم في الأصل للورق والحرير والصوف.
- ✓ ثبات اللون منخفض بشكل عام.
- ✓ تكوين روابط تساهمية بألياف الاكريليك. **[8]**.

الأصباغ المباشرة:

–قابل للذوبان في الماء ويمكن وضعه بسهولة على –غير لاذع. –يسمى أيضا صبغة جوهرية. –يتم تطبيقه من خليط مائي يحتوي على الكتروليت.

السيليلوز.

– تشكل روابط مع الياف السيليلوز. –يعزز تراكم الصبغة. –يعزز الألياف بشكل جوهري. –بشكل عام ذات كتل جزيئية عالية **[10.11.9]**.

الأصباغ المتفرقة:

- ✓ غالبا ما تحتوي على مجموعات الآزو الانثراكينون والنيتروز.
- ✓ إصباغ غير قابلة للذوبان في الماء مع انجذاب للألياف الكارهة للماء.

نايلون، السيليلوز، اكريليك**[12]**

3- أصل الأصباغ:

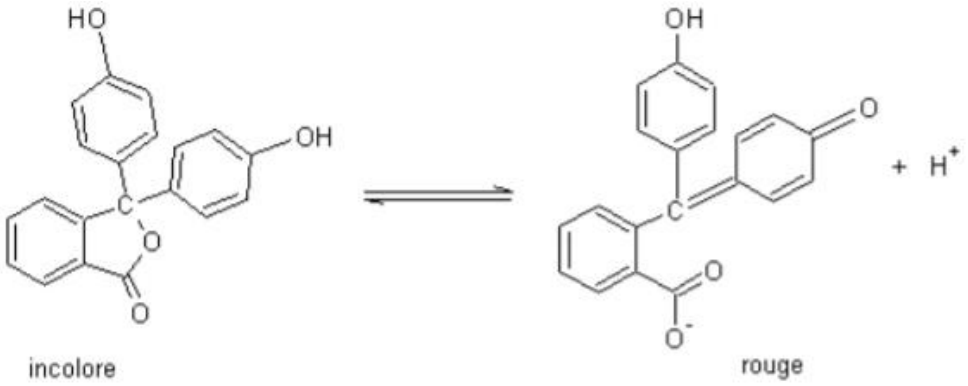
بما أن الأصباغ توجد بشكل نباتي وحيواني،لذا من الممكن عزلها باستخدام طرق الاستخلاص العادية (خاصة الاستخلاص بالمذيبات). كما يمكن أيضًا الحصول على الأصباغ عن طريق التخليق الكيميائي وهذه الطريقة تمكننا من الحصول على الأصباغ الصناعية**[2]**.

تحليل أصل اللون:

الروابط المزدوجة المترافقة:

تكمن خصوصية هذه الأنظمة في زيادة الامتصاص وبالتالي زيادة الإشعاع وخاصة الإشعاع الضوئي. وهذا ما يجعل المركبات التي تحمل هذا النوع من الروابط تكون ملونة وذلك نتيجة لوجود الترافق أو الرنين الالكتروني (خاصة إذا كان عدد الروابط يفوق 7 روابط مزدوجة) **[1 .2]**.

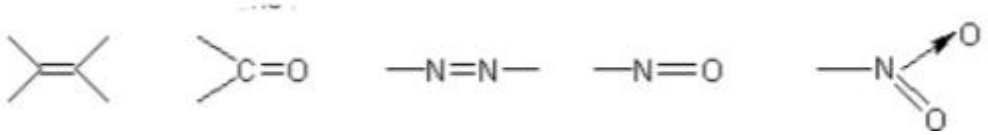
أمثلة:–C– , –N=N– , CN–



شكل 8: يمثل الروابط المزدوجة المترافقة

المجموعات الكروموفورية (المجموعات الفعالة) Chromophores:

هذه المجموعات مسؤولة عن امتصاص الإشعاع خاصة الضوء المرئي او فوق البنفسجي**[1] (شكل 9)**.



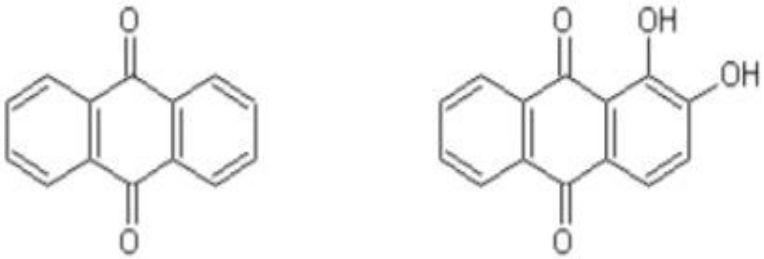
شكل 9: يمثل بعض المجموعات الكروموفورية [3].

مجموعات Auxochromes:

هذه المجموعات المميزة ترتبط بمجموعة كروموفورية حيث يتم تحويل اللون،ينزاح الامتصاص إما

يولد تعديلا أو يظهر لونا، مثال على مجموعات الفعالة مثل:

مجموعة الأمين و كل مشتقاتها $-NH_2$، OR^-, $-x$, $-R$مجموعة الهيدروكسيد، وكذلك OH^-



ومجموعة الهالوجينات وعلى وجه الخصوص الكلور والبروم (شكل 6)**[1]**.

شكل 10: يوضح تغير اللون بتغير المجموعات الفعالة في المركب[3].

4- المتغيرات الفيزيائية الكيميائية التي تؤثر على اللون:

تأثير الرقم الهيدروجيني pH:

تتكون بعض الأصباغ من المركبات الكيميائية الحساسة لدرجة الحموضة ويكون شكلها الحمضي له لون يختلف عن شكلها الأساسي مثل الانثوسيانين التي يكون لونها وردي محمر أما في الوسط الأساسي يكون لها لون اصفر مخضر وفي المحلول المعتدل تكون ذات لون أرجواني، نتيجة لتغير ألوانها بتغير الوسط الموضوعة فيه فالأنثوسيانين تستخدم كمؤشر ملون لدرجة الحموضة**[1]**.

تأثير المذيب:

يمكن أن يعتمد لون الصبغة على المذيب الذي تذاب فيه، فاليود مثلا ذو اللون البني فإذا وضع في محلول مائي يصبح لونه أصفر برتقالي، ولكن إذا تغير المذيب يتغير لونه فعند استخدام الهكسين الحلقي يعطي اللونَ البنفسجي**[2]**.

تأثير درجة الحرارة:

تسمى المواد التي يعتمد لونها على درجة الحرارة بالكرومات الحرارية مثل البلورات السائلة أو الأحبار المستخدمة في مكافحة تزوير الأوراق النقدية،فعندما ترتفع حرارة الحبر المستخدم يتغير اللون **[1]**.

تأثير التركيز:

تركيز الصبغة المذابة في مذيب ما لا تؤثر على لون المحلول ولكن تؤثر على الصبغة في حد ذاتها أي كلما كان تركيزها كبير يكون لون الصبغة غامق.على العموم لابد من اختيار قيمة معينة للمحلول والصبغة ولذا اتفق بشكل عام إن يكون تركيز الأصباغ ضعيف في المحاليل حتى نستطيع تغيير الخصائص الفيزيوكيميائة للمحاليل**[2]**.

التوكيب الكيميائي:

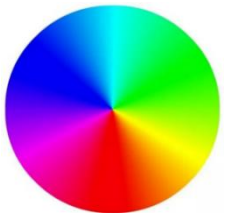
الأصباغ الناجمة من التوكيب الكيميائي تمتص لون من الضوء الأبيض وبقية الألوان ترتد فمثلا عند امتصاص اللون الأحمر فعلى حسب دائرة الألوان يظهر لنا لون المحلول الصبغي اخضر **[1]**.

خليط من الأصباغ:

من خلال مزج أصباغ مختلفة تتراكم مناطق امتصاص الضوء الملون، يمكن التنبؤ بلون الخليط من خلال تطبيق مبادئ الت ركيب الكيميائي الذي تكون ألوانه الأساسية هي الأصفر والأزرق الفاتح والأرجواني**[1]**.

الدائرة اللونية:

إذا كانت الأنواع تمتص لونا واحدا فقط، فإن اللون الظاهر هو اللون المكمل للون الممتص. للعثور على اللون المرئي، يكون إسقاط اللون على ما يقابله مثلا امتصاص اللون الأزرق يظهر لنا لون المحلول بالأصفر وهو اللون المقابل للأزرق**[1]**.



شكل 11: يوضح ألوان الدائرة اللونية. [1]

5- سمية الأصباغ:

بشكل عام فان السمية للأصباغ تظهر بشكل مباشر أوعلى المدى الطويل حيث ترتبط سميتها بشكل أساسي بالمواد الفعالة النشطة والشوائب الاصطناعية [4](Les metabolites actifs).

سمية الأصباغ الطبيعية:

تعتبر الأصباغ الطبيعية ذات سمية قليلة خاصة إذا احترمت الجرعة اليوميةDJA [4].

صبغة الكاروتينات:

مسؤولة عن تأخر النمو عند الأطفال، انقطاع الطمث عند الإناث، تشوهات كريات الدم الحمراء،الاضطرابات، السموم التحليلية، الجلد والصداع والغثيان واليرقان**[4]**.

صبغة الكارمين:

لها تأثير الحساسية خاصة في اللونE 160 b الناتج من روكو الزعفران **[4]**.

ب- الأصباغ الاصطناعية:

1- العامل المحفز:

بعض أصباغ الآزو هي ملينات وهي مسؤولة عن الإسهال، خاصة عند الأطفال (الحلويات الملونة أو الذرة المشوية المتفتقة السكرية والمالحة منها **[4]**.

2- تأثير الطفرات:

لم يلاحظ أي تأثير على المنتجات المصرح بها ومع ذلك نجد أن الإريثروزين مسؤول عن تأثير الطفرات الوراثية،فمثلا نبات القطيفة الذي يستعمل في الأصبغة له تأثير على الحمض النووي الريبي فيكون له تأثير مباشر في الطفرات (تكوين كروماتين خلايا الكبد) **[4]**.

3- التأثير المسرطن:

هناك علاقة بين النشاط والبنية، وجود مجموعة أساسية ومجموعة أمينية وظيفية، يجعل هذه الجزيئات ضعيفة الذوبان في الماء، والقضاء على نواتجها المسرطنة بطيء.

أصباغ الآزو المصرح بها كمضافات غذائية هي مركبات كبريتية قابلة للذوبان في الماء.وتنقسم الأصباغ المسرطنة إلى 4 مجموعات:

1) أصباغ آزو E125احمر قرمزي .
2) Orthoaminozotoluéne E123 المستخرج من نبات القطيفة.
3) Raradimethylaminobenzeneالذي يعطي اللون الأصفر للزبدة الذي يؤثر على الكبد والمثانة.
4) مشتقات تراي فينيلE142حمض اخضر لامع، ازرق لامع، بنفسجي حمضي: على الرغم من كونه مسلفن وقابل للذوبان في الماء.

مشتقات ديفينيل ميثان: أورامين سرطان الكبد

مشتقات الفيثالين: يوزين، فلورسين، رودامين**[4]**.

رابعا- تصنيف الملونات:

يوجد حالياً نظامان لتصنيف الأصباغ الاصطناعية هما كيميائي وتقني:

- التصنيف الكيميائي للأصباغ يعتمد على التركيب، والخصائص الكيميائية، والى وجود مجموعات كروموفورية مشتركة مثل أصباغazo والأصباغ الأصلية.
- أما التصنيف التقني يقسم الأصباغ على حسب استعمالها وطريقة استعمالها والتي جمعت في صنف الأصباغ الحمضية التي تصبغ الصوف في الحمام الحمضي،فمن وجهة النظر الكيميائية فهي مواد مختلفة للغاية (أصباغ azo، اصباغ triphénylméthaneوأصباغanthraquinone...إلخ).**[13]**

طبقاً لهذا التصنيف، فإننا نميز:

أصباغ الحوض:

هي مواد غير قابلة للذوبان في الماء ولكن عن طريق الاختزال تعطي مشتقات " leuco"عديمة اللون،قابلة للذوبان في المحاليل القلوية. النسيج المراد صبغه في هذا المحلول يتم تعريضه للهواء لأكسدة مادة مشتقات leuco، و التي تستخدم في القطن، و لا تستخدم في الصوف والحرير و أصباغ الحوض تتحلل في القلويات، وهي على العموم لها بنيةquinonic(على سبيل المثال النيلي) **[14]**.

الأصباغ المباشرة هناك نوعان:

الأصباغ ذات الطابع الحمضي أو الأساسي الذي يسمح لها بان تكون مثبتة على الصوف أو الحرير: تلك التي تشكل محاليل غروية، والتي تمتز على جزيئات السيليلوز. والتي تسمح بالصباغة مباشرة دون المرور الى (Azo, dérivés sulfonès…)**[13]**.

الأصباغ اللاذعةSur mordant:

هذه أصباغ غير قابلة للذوبان. تسمح بصبغ القطن والصوف والحري ر، بعد تحضير الألياف. وهناك طريقة شائعة جدًا وهي معالجة النسيج المراد صبغه بمعدن الهيدروكسيد (المادة اللاذعة)، في

محلول حمضي خفيف (أو قاعدي)؛ يترسب هيدروكسيد المعدن عن طريق امتصاص الصبغة.

الهيدروكسيدات الأكثر استخدامًا هي $Al(OH)_3$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$. الأخيرين كونهما ملونين يسمحان بتغيير الظل النهائي للغزل والنسيج. باستخدام مواد مختلفة، يمكنك صبغ القماش بألوان مختلفة بنفس الصبغة **[13]**.

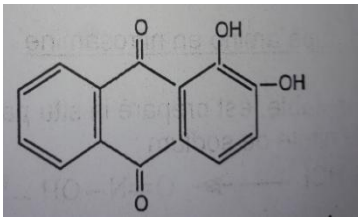
الأصباغ القابلة للتطوير:

تتشكل الصبغة مباشرة على الألياف وخير مثال هو صبغات اللأزو التي تسمى أيضا الصبغات الجليدية. يتم تشريب النسيج بمحلول أساسي من الفينول (على سبيل المثال B-naphtol). يجفف ثم يغمر في محلول يتم تبريده اختياريا بالثلج من ملح الديازونيوم (بنزين كلوريد الديازونيوم). للأقمشة المطبوعة**[13]**.

من وجهة نظر كيميائية، يمكن تصنيف أهم الأصباغ إلى مجموعات مختلفة:

1 -أصباغ الآزو كثيرة الاستعمال، يمكن أن تكون حمضية أو قاعدية، ومواد خاصة للقطن، أصباغ المواد، أو في الجليد. يتم تحضيرها عن طريق تفاعل اقتران بين أملاح الديازونيوم والفينولات أوالأمينات (برتقالي II، ميثيل احمر، احمر الكونغو).

2 -أصباغ الانثراكينون: يتم تصنيع هذه الأصباغ عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين بمجموعات الهيدروكسيل (OH-)آو الأمين ($-NH_2$)ليتم الحصول على مركبات بجميع الألوان. أهمالأصباغ في هذه الفئة هو احمر الايزارين، صبغة على المادة التي يتم الحصول عليها عن طريق استبدال 2 من الهيدروجين بواسطة مجموعتي OH**[13]**.



شكل 12: يوضح الصيغة الكيميائية لأصباغ الانثراكينون. [13]

أصباغ الكبريتيدات:

غالبا ما تكون ذات بنية كيميائية غير معروفة. يتم الحصول عليها عن طريق تسخين مركب عضوي مع متعدد الكبريتللقلوي **[13]**.

أصباغ الاستيلبان Stilbenes:

هذه الأصباغ تتكون من مجموعة الايثيلين(**-CH = CH-**).

أصباغ النيلي:

الأصباغ النيلية هي أصباغ مقاومة. بنيتها الأساسية هي الاندول (النيلي).

مشتقات ثنائي وثلاثي فينيل ميثان:

الفيثالين مشتق من ثلاثي فينيل ميثان، لكن الفيثالين ليس سوى مؤشر ملون وليس صبغة، نقتبس منه اللون الأخضر اللامع، ثم الأرامين(ملون) الذي يشتق من ثنائي فينيل ميثان**[13]**.

أصبغة الرايون:

إن رايون الفسكوز وحرير أكسيد النحاس النشادري يمكن صباغته بالطريقة العادية بينما رايون الأستيات يتطلب أصبغة وتقنيات خاصة أيضا **[14]**.

5- الأصبغة العضوية:

هذه الأصبغة ليست أصبغة من حيث أنها تصبغ الأنسجة ولكنها مواد صلبة التي عادة ما تكون غير ذوابة في الماء وتستعمل من أجل تلوين الدهان والورنيش، بعض الأصبغة حضرت لتكون ذوابة في الماء وبعد ذلك تستعمل كأصبغة مثل الـPhthalo cyanine **[14]**.

- تصنيف الأصباغ العضوية:

- ✓ يتم بواسطة الرموز من E-100 الى E-199.

1. الخاصية الرئيسية هي لونها و التي اعتمدت من طرف Communauté Economique Européenne(C.E.E.).
2. الطبيعة الكيميائية (متعدد الفينول والآزو).

3. الترتيب الزمني لمظهرها الطبيعي Nآو التركيب S.

الصبغة الطبيعية تكون من أصل معدني، نباتي آو حيواني(جدول 1).

جدول 1 يوضح الملونات الطبيعية: [4]

Organiques Colorant	**Utilisation**	**DJA**
E100 curcumine Orange jaunâtre	Beurres, fromages, moutarde	0-0.1 mg /kg
E120 : cochenille (Accaraminique) rouge vif.	Charcuterie, produits laitiers	0-2.5 mg /kg
E140 -E141 : chlorophylles	Conserve, bonbons, crèmes glacées.	Sans D.J.A
E150 : caramel	Vinaigre, bières, cidres, vins.	0-100 mg /kg
E160 : caroténoïdes Jaune et orange	Condiments, produits laitiers, dessert.	0-5 mg / kg
E162 : betanine	Pâtisserie, chewing-gums, Yogourt, sauces	0-2.5 mg / kg

E161 Xanthophylles / E153 Charbon végétal médicinal / E163 Anthocyanes.

جدول 2:يوضح الأصباغالمعدنية[4]:

Colorant	**Utilisation**	**DJA**
E170 carbonate de calcium	Rare	Admis sans DJA
E171 bioxyde de titane	Rare	Admis sans DJA
E172 oxydes et hydroxydes de fer E173 aluminium	Rare	0.5 mg / kg

- ✓ الأصباغ الاصطناعية ذات ألوان أكثر كثافة، واقل تكلفة، واقل ثباتا ولا تدوملفترة طويلة(تتأثر بالضوء، درجة الحموضة، الأكسجين، والبكتيريا) **[4]**.

جدول 3: يوضح الأصباغ الاصطناعية [4]:

Colorant		**DJA (mg /kg)**
Azoïques	E102 tartrazine	7.5
	E110 jaune orange S	2.5
	E123 Amarante	2
	E124 rouge cochenille A	0.75
Dérivés du Triphénylméthane	E131 : bleu patente V E142 : vert acide brillant	
Indigoïdes	E132 indigotine	
Quinoléine	E104 jaune de quinoléine	0.75
Anthraqunonique	E104 jaune de quinoléine	
Dérivés du xanthine iode	E127 : érythrosine	0.15

خامسا- التحليل الطيفي للأشعة المرئية / فوق البنفسجية وكيمياء الكم للملونات العضوية:

من المعروف أن اللون المرئي للمركبات العضوية ناتج عن امتصاص الضوء في منطقة 350 إلى750نانومتر. على الرغم من أن الاستجابة الطيفية للعين البشرية هي تشارك في إدراك اللون، إلا أن قياس الامتصاص الطيفي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (UV) والمنطقة المرئية (VIS) له أهمية أساسية لمناقشة علاقات بنية اللون.

يتم الحصول على أطياف الامتصاص في الغالب من الملونات أو الملونات المذابة المدمجة في المواد الصلبة. في الغالب تتميز بالامتصاص A، طول موجة الامتصاصλ ومعامل الامتصاص المولي ε عند أكبر طول موجي λmax **[15]**.

تم نشر أول امتصاص طيفي للأصباغ التجارية في بداية هذا القرن **[21]** وجمعت المنحنيات الطيفية للأصباغ اللاحقة **[22، 23]**.

أثبتت كيمياء الكم أن امتصاص الضوء للملونات العضوية في منطقة UV-VISينشأ من الإثارة الإلكترونية حيث تحدد طاقة الإثارة الإلكترونية ويحدد احتمال الانتقال، الاهتزاز الجزيئي في الحالة المثارة هو المسؤول عن شكل الامتصاص.

الفصل الثّاني

أصباغ الآزو

أولا- أصباغ الآزو:

هي عبارة عن مواد ذات ألوان قاتمة تستخدم لتلوين مركبات أخرى، من خلال ارتباطها مع المادة المراد صبغها اذ تكسبها الوانا متباينة لا تتأثر بالغسل والضوء والأكسجين والحوامض والقواعد.

تعد أصباغ الآزو أكبر مجموعة من ضمن الملونات العضوية المحضرة صناعيا. حيث ترتبط الأصباغ بالمواد المراد تلوينها مباشرة او بمساعدة مواد تسمى المثبتات اذ تحدث عملية الارتباط بميكانيكيات مختلفة منها الامتزاز الفيزيائي أو الاحتفاظ الميكانيكي بالصبغة آو قد ترتبط معها بوساطة روابط تساهمية او عن طريق تكوين معقدات مع الفلزات أو الأملاح او بوساطة تكوين محاليل معها **[24]**.

تمتاز أصباغ الآزو باحتوائها على مجموعة كروموفورية وتختلف في درجة تعقيدها على المجموعات الاوكسوكرومية وطبيعتها.

وتعد أصباغ الآزو من أهم أصناف الأصباغ على الإطلاق وأكثرها شيوعا اذ تشكل أكثر من 11% من الأصباغ المستعملة في وقتنا الحاضر، وذلك بسبب إمكانية تحضير أنواع مختلفة منها، ولوجود مرونة في استعمالها، وامتلاكها لخواص متنوعة بغض النظر عن بساطة الأجهزة الخاصة بتصنيعها **[24]**.

ثانيا- تسمية وتصنيف أصباغ الآزو:

لقد ارتبط التصنيف والتسمية العلمية لأصباغ الآزو بصعوبات عديدة بسبب التوسع الهائل في تحضير الأصباغ التي تنتمي إلى أنواع مختلفة من المركبات نتيجة لتنوع تركيبها الكيميائي وطرق الحصول عليها ومجالات استخدامها ولان الشركات المنتجة لهذه الصبغة كانت تطلق أسماء تجارية ليس لها صلة بالمكونات الكيميائية، آو التركيب الكيميائي للصبغة إذ قد تباع الصبغة نفسها بأسماء مختلفة مما أدى ذلك إلى وضع قواميس تصنف هذه الأصباغ حسب نظام عالمي متفق عليه.

وتصنف أصباغ الآزو حسب النظام العالمي بطريقتين:

الطريقة الأولى: تعتمد على التركيب الكيميائي وتستخدم من قبل المصنعين لتلك الصبغات، فيما تعتمد **الطريقة الثانية :** على طبيعة استخدامها وتستخدم هذه الطريقة من قبل المستهلكين، وانطلاقا من هذا المنطلق أصبح لكل صبغة تصنيف رقمي (color index classification number) ويختصر بـ (CI number)يمثل الطبيعة الكيميائية للصبغة والنظام الاسمي (CI Name) يمثل استخدامات الصبغة. ويمكن أن تصنف الأصباغ حسب تراكيبها الكيميائية إلى (أصباغ ازو، إصباغ المعقدات الفلزية، أصباغ الانثراكينون وأصباغ الفثالوسيانين) أو طبقا لاستخداماتها مثل (أصباغ فعالة، أصباغ نسيجية) **[24]**

ويمكن تصنيف اصباغ الآزو حسب عدد مجموعات الآزو، أما أصباغ أحادية الآزو (Mono-azo) أو ثنائية الآزو (Di-azo) او ثلاثية الآزو (Tri-azo)وأصباغ متعددة الآزو (Poly-azo).

وهناك العديد من الأنواع المختلفة من أصباغ الآزو التي لا تذوب في الماء بينما يكون للبعض الآخرالقابلية على الذوبان في الماء ولاسيما مركبات متعددة الآزو وأصباغ الانثراكينون وأصباغ المعقدات الفلزية المشتملة على مجموعة واحدة من حامض السلفونيل (SO_3H) اوأكثر.

كما يمكن إن تصنف أصباغ الآزو حسب طبيعة المجموعات الاوكسوكرومية الموجودة فيها إلى أصباغ حامضية. اذا احتوت على المجموعات مثل (-SO_3H, -COOH،OH-) آو قاعدية إذا احتوت على مجموعات(NRH, NR_2،- NH_2).وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجموعات فيعتمد تصنيفها على عدد المجموعات وقوتها **[24]**.وأيضا يمكن تصنيف هذه الأصباغ حسب طريقة الاستعمال إلى أصباغ مباشرة وأصباغ مثبتة وأصباغ بارزة.

ثالثا- تحضير أصباغ الآزو:

تحضر مركبات الآزو عادة من خلال أملاح الديازونيوم التي تعد من المواد المهمة لتحضير عدد كبير من المركبات العضوية النقية، والتي يكون تحضيرها بحالتها النقية أمرا صعبا بالطرائق العضوية الأخرى.

ونتيجة لامتلاك أملاح الديازونيوم خواص الكتروفيلية عالية وبالتالي فان لها فائدة تحليلية لتقدير تلك المركبات كما إن لأملاح الديازونيوم دورا فعالا في الكيمياء الأصباغ اذ إنها ترتبط مع الفينولات، النفثولات، والنفثيل امين، معطية أنواعا عديدة من الألوان **[25]**.

تتكون أملاح الديازونيوم من معاملة الأمين الاروماتي الاولي مع ايون النتريت في وسط حمضي (باستعمال حمض معدني) عند درجة (0-5) م° ويسمى هذا التفاعل بالأزوتة ويمكن تمثيله بالمعادلة التالية (شكل 13):

$$Ar\text{-}NH_2 + NaNO_2 + {}_2HX \xrightarrow[(0\text{-}5)\ C^\circ]{\text{Cold}} \underset{\text{Diazonium salt}}{Ar\text{–}N^+ \equiv N^-X} + NaX + {}_2H_2O$$

$X = Cl, Br, NO_3, HSO_4$

شكل –13– يمثل معادلة تفاعل الآزوية

إن المجموعات الساحبة تقلل من استقرار ملح الديازونيوم اما المجموعات المانحة فتعمل على زيادة استقراره.

توجد أملاح الديازونيوم بشكل جاف وفي الحالة الصلبة وهي مواد متفجرة (Explosive)ونادرا ما تعزل بسبب عدم استقراريتها، لذلك فإنها تستخدم بعد تحضيرها مباشرة.

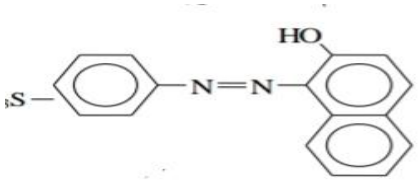
تعد أملاح الديازونيوم من أهم المركبات التي تستعمل في تخليق الأصباغ ويطلق على التفاعل المؤدي إلى تكوين أصباغ الآزو وبتفاعل الاقتران (Coupling). تمتاز طرق الاقتران بسرعتها وبساطتها وإمكانية استخدامها في تقدير بعض المكونات التي يكون التي يصعب تقديرها. ويجري الاقتران بين مركبين أحدهما ملح الديازونيوم والاخر فينول أو امين اروماتي وفقا لقواعد ونظم محددة. فقد وجد إن مجموعة الآزو تدخل في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل أو الأمين وفي حالة كون هذا الموقع مشغولا فان مجموعة الآزو تدخل في الموقع اورثو ولا يحدث التفاعل في حالة كون الأورثو مشغولا، إما

في حالة المركبات أحادية أوثنائية الأمين أو الهيدروكسيل فيكون الاقتران أسهل ويحدث في الموقع اورثو لإحدى المجموعتين وبارا للمجموعة الأخرى.في مركبات النفتالين فان مجموعة الآزو تدخل في الموقع (4)، إماإذا كانت مجموعة (OH)أو الأمين في الموقع (2) في النفتالين فان مجموعة الآزو تدخل في الموقع (1)، وفي حالة كون هذا الموقع مشغولا فلا يحدث التفاعل.

لقد وجد إن تفاعلات الاقتران تتأثر (pH) وبالمركبات المشتملة على مجموعتي الهيدروكسيل والأمين في إن واحد **[24]**.

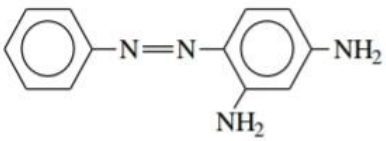
رابعا- أهم استخدامات أصباغ الآزو:

لقد احتلت أصباغ الآزو مكانة مرموقة فهي تستعمل ككواشف في قياس الشدة الضوئية في التحاليل اللاعضوية. وتستخدم صبغة [b-Naphthol Orange]لصبغ القطن والصوف إما مباشرة أو باستخدام مثبتات فلزية **[24]**(**شكل 14**).



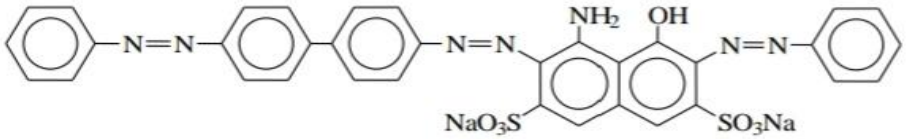
شكل-14- يمثل الصيغة الكيميائية ل [b-Naphthol Orange]

تستخدم أيضا لصبغ القطن وباستخدام مواد مثبتة مثل مادة (Tannin) كما هو الحال في صبغة **[2-4]** ثنائي امين ازو بنزين (كرايوسيدين) (**شكل 15**).



شكل-15- يمثل الصيغة الكيميائية لمركب التانين

هناك صنف آخر من أصباغ الآزو يستعمل لصبغ الألياف السليلوزية دون استخدام المثبتات ويسمى هذا النوع من الأصباغ بالأصباغ المباشرة مثل صبغة ((Direct deep black (3) **(شكل 16)**.



شكل-16- يمثل الصيغة الكيميائية لنوع من الاصباغ المباشرة

وتستخدم أيضا أصباغ الآزو في صباغة الصوف والحرير والخشب مثل صبغة الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر... الخ.

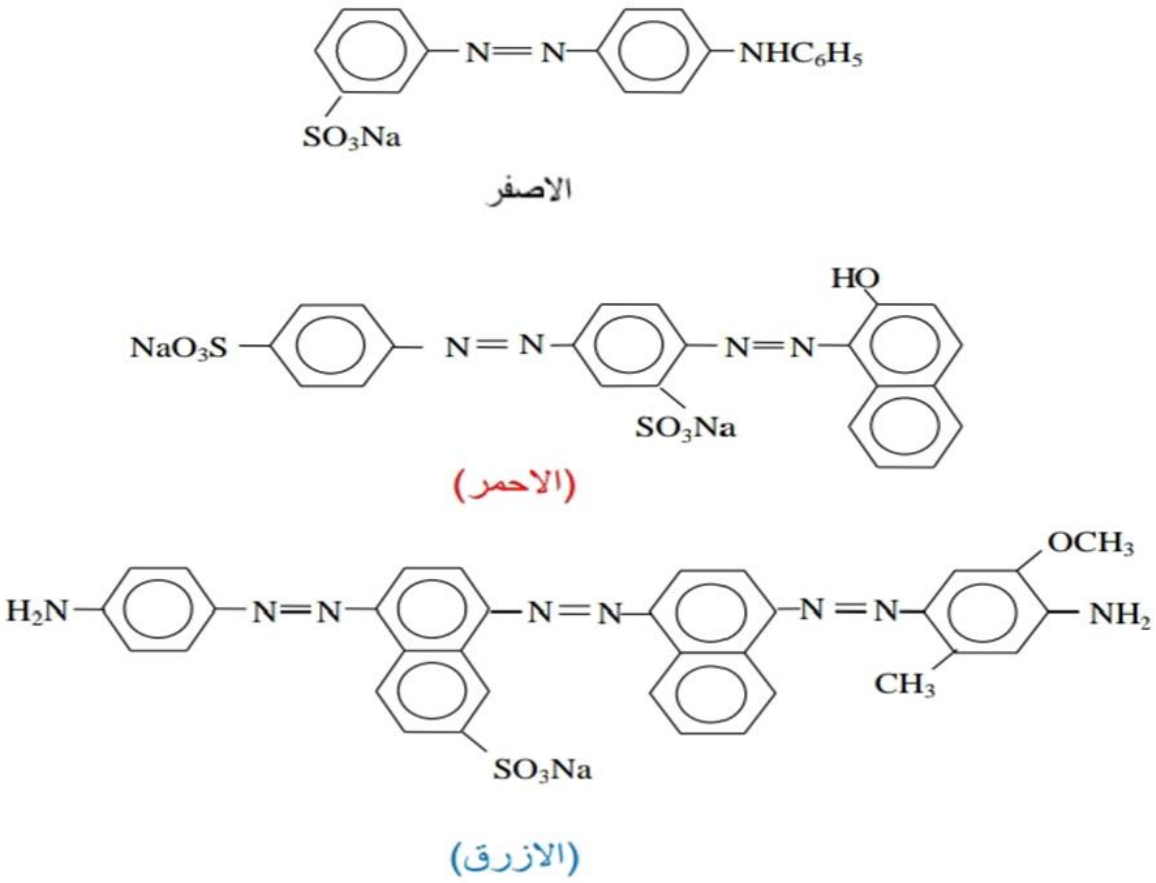
لقد ثبت بان للمعقدات الفلزية للأصباغ دورا مهما جدا في تكنولوجيا أصباغ الطلاء. وتدخل الأصباغ أيضا في تلوين المواد الغذائية، فقد استخدمت صبغة الآزو الصفراء في تلوين السمن الصناعي النباتي إلا أن استخدامها توقف فيما بعد بسبب مضارها الصحية**[24]**.

خامسا- ألوان أصباغ الآزو:

تتأثر ألوان أصباغ الآزو باختلاف تركيبها الكيميائي، فابسط أصباغ الآزو ذات لون أصفر، ويزداد عمق اللون بزيادة عدد المجموعات الكروموفورية (الحاملة للون) أو بزيادة الوزن الجزيئي للصبغة فيتحولإلى الأحمر، فالبنفسجي، ثم الأخضر ويؤدي وجود المجموعات المانحة للإلكترونات على حلقات البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية إلى زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية وقد سميت هذه المجموعات المساعدة بالاكسوكرومات وتعني مقويات اللون وتترتب حسب شدة تأثيرها كما يلي:

$$-OR < -OH < -NH_2 < -NHR < -NR_2$$

أن المجموعات الاوكسوكرومية، فضلا عن أهميتها في زيادة شدة اللون، تمنح جزيئة الصبغة صفات حامضية آو قاعدية وبذلك تزيد من قدرتها على الاتصال بالمواد المراد صبغها. ونلاحظ الأمثلة الآتية: **[24] (شكل 17).**



شكل-17- يمثل بعض ألوان أصباغ الآزو

سادسا- تأثير أصباغ الآزو:

بالرغم من الاستخدامات الواسعة لأصباغ الآزو وأهميتها الصناعية والتي تم ذكرها سابقا إلا أن لها تأثيرات على البيئة والصحة، توقف استخدامها في الصناعات الغذائية بسبب مضارها الصحية لكونها أحد مسببات أمراض السرطان، وهي من العوامل المسببة لأمراض الحساسية، وقد يعطي تحلل بعض الأصباغ نواتج أو مركبات وسطية ضارة وخاصة المشتملة منها على مجموعات الأمين أو بعض المعقدات الفلزية ذات التأثيرات السمية المؤثرة على البيئة، لذا تطلب الاهتمام بنواتج التشخيص وتوفير

سبل السيطرة عليها. وبسبب التأثيرات السمية العالية الناتجة من صناعة الأصباغ ليس فقط على البيئة وإنما على حياة الإنسان، لذلك يجب أن تكون خاضعة لقوانين وشروط السلامة البيئية والصحية **[24]**.

الفصل الثالث

أصباغ الألبسة

أولا- الأصباغ الطبيعية للألبسة:

على الرغم من الأداء الأفضل للأصباغ الاصطناعية، إلا أن استخدام الأصباغ الطبيعية على النسيج في الآونة الأخيرة أصبح أكثر استخداما للأسباب التالية **[28]**:

- ✓ التوفر الواسع للأصباغ الطبيعية في الهند وشبه القارة الهندية لان لها القدرة على إنتاج كميات كبيرة من الأصباغ.
- ✓ الوعي المتزايد حول الحساسية والتأثيرات السامة لبعض الأصباغ الاصطناعية،وإدراك أمان الأصباغ الطبيعية.
- ✓ تعمل تقنية الصباغة بالأصباغ الطبيعية (القديمة والتقليدية) على توفير سبل العيش للحرفيين، مع إمكانية توفير فرص العمل.
- ✓ لتوفير فرص عمل ودخل مستدام للقطاع الأضعف من السكان في المناطق الريفية وشبه الحضرية.
- ✓ الدراسات الأثرية لحفظ وترميم مخبأ المنسوجات القديمة تستعمل منسوجات مصبوغة طبيعيا.
- ✓ توفر المزيد من تقارير للدراسة العلمية حول طرق تطبيق الصباغة الطبيعية للمنسوجات.

يعتمد إنتاج الأصباغ الاصطناعية على مصدر بتروكيميائي، وتحتوي بعض الأصباغ الاصطناعية على أمينات سامة، مسببة للسرطان وليست صديقة للبيئة. يقدر الاستهلاك العالمي الحالي للمنسوجات بحوالي 30 مليون طن، ولا يمكن صبغ هذه الكمية الهائلة من مواد المنسوجات المطلوبة بالصبغة الطبيعية وحدها **[27]**. لذا استخدام الأصباغ الاصطناعية الآمنة أمر ضروري. تستهلك الأصباغ الطبيعية بنسبة 75٪ من 48000 طن من الأصباغ المنتجة **[27]**. على الرغم من أن مبيعات الأصباغ الطبيعية صغيرة جدًا، إلا أن إنتاجها في تزايد. لا تستعمل الأصباغ بانتظام لعدم توفرها بسهولة، وبالتالي أصبحت الصباغة الطبيعية أكثر تكلفة من الاصطناعية. ومع ذلك يعمل الباحثون على إيجاد

طريقة فعالة من حيث التكلفة للصباغة الطبيعية، ولكن في الوقت الحالي البحث مستمر للحصول على ظلال قابلة للتكرار ولها لون ثابت.

العديد من دول العالم حاليا تستورد المنسوجات المصبوغة طبيعيا **[29]**.لذا تزايد الطلب على الأصباغ الطبيعية وانخفض استخدام الأصباغ الاصطناعية بشكل كبير بسبب سميتها. المنتجات المصبوغة طبيعيا مريحة لألوانها الفاتحة وخصائصها الصحية غير مسببة للحساسية **[32،31،28،26]** سيؤدي استخدام الأصباغ الطبيعية أيضًا إلى توفير المزيد من فرص العمل **[27]**.

يتضمن إنتاج المواد الكيميائية الاصطناعية العديد من التفاعلات الكيميائية التي تتطلب طاقة عالية وبناءا على ذلك نحصل على منتجات ثانوية غير مرغوب فيها **[30،29]**.وتصريف هذه المنتجات الثانوية السامة أو غير الصديقة للبيئة في الأنهار، البرك، في الغلاف الجوي أدى إلى تلوث البيئة.

تفتقر الأصباغ الطبيعية في كثير من الأحيان إلى التوحيد وتكرار اللون لعدم توفر المعلومات العلمية لطرق تطبيق الأصباغ الطبيعية **[30]** وأيضا لعدم توفرها بكميات كبيرة. غالبا لا تعطي الأصباغ الطبيعية الثبات اللازم لـلون وهذا يعود إلى تكلفة مثبتات اللون. يجب الكشف لمضادات الميكروبات الناجمة عن الصباغة وأضرار الأشعة فوق البنفسجية للأصباغ الطبيعية**[30]**.

ثانيا- تعريف الأصباغ الطبيعية للألبسة:

الأصباغ الطبيعية للألبسة هي أصباغ لاذعة (c.mordant) بشكل أساسي **[27،26]**، وتحتوي على البعض من أصباغ الأحواض(c. des cuves)، وعدد قليل من الأصباغ المشتتة، المذيبات، وعدد قليل من الأصباغ المباشرة، القاعدية والحمضية **[26]**.عادة ما يستخدم الملح المعدني مع مادة التلوين والألياف وتجمع مع الصبغة ويتشكل راسبًا غير قابل للذوبان.

ثالثا- تصنيف الأصباغ الطبيعية حسب طريقة التطبيق:

يمكن تصنيف الأصباغ الطبيعية **[30،26]** بعدة طرق. التصنيف القديم كان وفق الترتيب الأبجدي أو وفق الأسماء النباتية. وبعدها صنفت بطرق مختلفة ولكن الطريقة الأنجع هي طريقة التطبيق.

تصنيف الأصباغ الطبيعية على أساس طريقة التطبيق:

[34،30،26] على النحو المبين أدناه:

أ.الأصباغ اللاذعة: هذه صبغات تتطلب منا حدة في تطبيقها لأنها لا تقترب من الألياف. لذا يجب أن تحتوي الصبغة اللاذعة على مجموعات مانحة للإلكترونات لتكوين معقد باستخدام ملح معدني انتقالي.فالنباتات المستعملة لاستخراج هذا الصنف هي: الفوة، الفوستيك، الفارسي، التوت، القرمزي ... إلخ.

ب.أصباغ VAT : وهي أصباغ غير قابلة للذوبان في الماء يتم تحويلها لتصبح ذوابة في المحاليل المائيةوهذا باستخدام Na- hydrosulphiteالمذاب في المحاليل القلوية ثم يتم وضعه على الألياف. وبعدها يعالج بمحلول الصابون الساخن لإكمال عملية الأكسدة وكمثال على ذلك صبغة النيلي.

ج.الأصباغ المباشرة : الأصباغ المباشرة هي تلك الأصباغ التي تنجذب بكثرة للألياف السلولوزية. والتي تستخدم حمام صباغي ساخن مثل الكركم، قشر الرمان ...الخ

د.الأصباغ الحمضية: تطبق الأصباغ في وسط حمضي حيث تحتوي جزيئات الصبغة إما على مجموعة (مجموعات) سولفونية أو كربوكسيلية تتشكل شحنات كهربائية مع المجموعات الأمينية المتواجدة في الصوف والحرير. بعد العلاج بحمض التانيك وحمض الطرطريك لتثبيت الأصباغ مثل صبغة الزعفران.

ه.الأصباغ المشتتة :لها كتلة جزيئية منخفضة نسبيًا وشحيحة الذوبان. تحتوي هذه الأصباغ على هيدروكسيل أو مجموعات أمينية أو كلاهما والتي تساهم في عملية الذوبان. يمكن تطبيق هذه الأصباغ على الألياف الاصطناعية الكارهة للماء من درجة الحموضة المعتدلة. يمكن أيضًا تطبيقها على الحرير والصوف. كما يمكن إلحاق هذه الأصباغ بأملاح الكروم والنحاس والقصدير، على سبيل المثال أصباغ **لاوسون**، أصباغ الفلافون والانثراكينون.

ن.الأصباغ الأساسية:الأصباغ القاعدية أو الكاتيونية سميت كذلك لأنها تعطي عند تأينها كاتيونات ملونة والتي تكون شحنات كهربائية مع مجموعة COOH-للصوف والحرير ويتم تطبيق هذه الأصباغ في

الأوساط المعتدلة الحمضية. ومن عيوب هذه الأصباغ عدم ثباتها في الضوء، وصبغة البربارين خير مثال.

رابعا- طرق استخلاص الأصباغ الطبيعية:

يمكن أن تؤخذ الصبغات النباتية من مصادر مختلفة مثل الزهور والجذور واللحاء ومصادر حيوانية ومصادر معدنية. يجب إتباع طريقة الاستخلاص لمكونات اللون وعلى سبيل المثال استخراج معظم الصبغات النباتية تكون بسحق الأعشاب أو طحن الأجزاء المجففة للنبات ونقعها أوغليها في الماء **[30]**، سواء باستخدام الماء المغلي بإضافة حمض، قاعدة أو كحول أو بدونهم **[35،36]**، أو الاستخلاص بالمذيبات باستخدام جهاز السوكسلي **[37]** باستخدام خليط الكحول والبنزين مع التبخير،القيام بالاستخلاص تحت ضغط منخفض أو بطريقة التخمر والتحليل لتحرير الجلوكوزيدات من الصبغة باستخدام عامل الاختزال الطبيعي ومزيج القلويات. حاليا استخدم الاستخراج بالموجات، وبمساعدة الإنزيمات لتحسين الإنتاج واللون. يعتمد اللون الذي تم تطويره في الصباغة الطبيعية على الرقم الهيدروجيني بالإضافة إلى أنه يعتمد بشكل أساسي على نوع المادة المستخدمة إلى جانب تركيز الصبغة (التركيز الشديد).

طرق وخطوات الصباغة بالأصباغ الطبيعية:

تمر صباغة المنسوجات بالأصباغ الطبيعية بست خطوات:

1. Mordanting .2.تحضير سائل الصبغة من مصدر طبيعي أو استخلاصه، وذوبانية الصبغة.

3.استنفاد (نفاذية). . 4.الانتشار والهجرة. .5. التثبيت

6.معالجات لاحقة (اختيارية) لتحسين الثبات أو التزيين لتفاوت الدرجة اللونية ومطابقة الألوان النهائية....الخ

المركبات المساعدة في صباغة المنسوجات بالأصباغ الطبيعية:

ث) حمض الطرطريك: يتم تحميض محاليل الصبغة لإضاءة الألوان.

ج) ملح جلوبر (ملح عام): يستخدم خصيصا لصباغة الحرير.

د) الخمور المغلية: تستخدم في صبغ الحرير وتحافظ على لمعانه.

هـ) الإنزيمات: استخدام الإنزيمات المناسبة كعلاج مسبق في تركيبة الصبغة الطبيعية يزيد من الإنتاج.

خامسا- مزايا وعيوب الأصباغ الطبيعية:

مزايا الأصباغ:

* غير ملوثة وأقل سمية.

*المنسوجات المصبوغة بشكل طبيعي ناعمة ولامعة ومهدئة للعين البشرية (ألوان فاتحة) **[46]**.

*تنتج مجموعة واسعة من الألوان بعضها نادر ويتم تنسيقها تلقائيًا. (يمكن أن يؤدي الاختلاف البسيط في تقنية الصباغة أو استخدام مواد مختلفة، وهو غير ممكن مع الصبغات الاصطناعية)**[22، 49]**.

* الأصباغ الطبيعية النباتية قابلة للتجديد وفي نفس الوقت قابلة للتحلل، ل كون المواد الخام ليست بترولية،على عكس الأصباغ غير القابلة للتجديد التي تشكل المواد الخام الأساسية للأصباغ الاصطناعية **[27]**.

*تمكننا من زيادة صادرات المنسوجات وبالتالي توفر العملة الصعبة**[26]**.

*هي مركبات آمنة وهي غير خطرة على الصحة **[50]**.

*يزداد لون الصبغة مع تقدم العمر لها فيبعض المكونات الطبيعية على عكس الأصباغ الاصطناعية **[34]**.

*تحول ألوان الأصباغ الطبيعية ولكنها لا تلوث الأقمشة الأخرى، باستثناء الكركم**[46]**.

* يمكن للأقمشة المصبوغة بصبغات طبيعية أن توفر حماية جيدة ضد الأشعة فوق البنفسجية دون تغيير خصائص التآكل**[30]**.

* تستخدم في الحفاظ على المنسوجات التاريخية.

*يمكن أن تحل محل الأصباغ الاصطناعية في المواد الغذائية من أجل السلامة **[27]**.

على الرغم مما ذكر فإنها غير خالية من العيوب المتأصلة **[30]**.

مساوئ الأصباغ الطبيعية:

ب) لاستخراج المواد النسيجية وتحضيرها والصباغة الطبيعية يتطلب حرفي ماهر، نظرا للمردود القليل لاستخلاص الصبغة الطبيعية فهي مكلفة، فالمنسوجات المصبوغة طبيعيا تباع بأثمان باهضة **[53،30]**.

ت) لا تزال الأبحاث العلمية ضعيفة لهذا الفرع العلمي **[54،30]**.

ث) عدم توفر المعرفة العلمية أو التقنية الدقيقة حول تقنيات الاستخلاص والصباغة**[55]**.

ج) قد يتغير لون النسيج المصبوغ طبيعي ا عند تعرضه للشمس (الأشعة فوق البنفسجية UV-A (320-400nm)، UV-B (280-320nm)، UV-C (100-280nm) والأكسجين (تأكسد الصبغة) والرطوبة (الماء)**[52،30]**.

ح) تتطلب الأصباغ الطبيعية بصفة عامة مواد معدنية لتثبيتها فجزء منها يمتص والجزء الباقي يظل في المحلول فهي تساهم في تلوث البيئة عند التخلص منها لذلك من الأفضل تجنب استخدام المواد المعدنية مثل النحاس والكروم **[48، 49]**.

هـ) يؤدي الاستخدام الواسع للأصباغ الطبيعية إلى تحويل الأراضي الزراعية إلى أراضي منتجة لنباتات الخاصة بالأصباغ**[55]**.

غ) هناك نقص كبير في المتدربين على الأصباغ الطبيعية على عكس الأصباغ الاصطناعية**[56]**.

سادسا- القيود المفروضة على استخدام الأصباغ الطبيعية على المنسوجات:

تتمثل العقبات الرئيسية لاستخدام الأصباغ الطبيعية لعدم معرفتنا لصيغتها الكيميائية، ولعدم توفر طريقة علمية تبين تحضيرها والآثار الجانبية لها. والاتجاه الكبير إلى الأصباغ الاصطناعية لسهولة توفرها في الأسواق بطرق علمية**[58]**.

ثبات اللون للأصباغ الطبيعية:

- ✓ مثبتات اللون للأنسجة قليلة جدا لذا من الضروري إيجاد مثبتات لهذا الصباغ بمواد طبيعية**[57]**.
- ✓ ميل هذه الأصباغ إلى الاصفرار يعود الى ألياف المنسوجات نفسها**[56]**.
- ✓ يُؤول ضعف ثبات الأصباغ الطبيعية الى ضعف تكوين الرابطة بين الصبغة الطبيعية والألياف**[37]**.
- ✓ نظرًا لأن معظم الأصباغ الطبيعية تحتوي على مجموعات هيدروكسيل فهي تتأين في الأوساط القاعدية والحمضية، وبالتالي فإن العديد من الأنسجة المصبوغة طبيعيا يتغير لونها عند استعمال المنظفات القلوية أوحامضية **[38]**.
- ✓ نتيجة لاحتكاك النسيج يتغير لون الأصباغ الطبيعية وهذا يعود الى **[40]**:

الحجم الجزيئي، البنية، الطبيعة الكيميائية، تموضع مثبتات الأصباغ الطبيعية والى تركيز الصبغة الطبيعية.

الفصل الرّابع

الأصباغ الغذائيّة

وسميتها

أولا- الأصباغ (ملونات) الغذائية:

اللون هو السمة الأولى المميزة للطعام وله تأثير فوري على البصر وعلى عقول المستهلكين ويرتبط اللون الجذاب بالجودة واللون غير الجذاب يكون مرفوض، ألوان الطعام هي المواد التي تتم إضافتها لتعزيز المظهر الجمالي للأطعمة مما يجعلها أكثر جاذبية وتزيد من قيمة الشهية للمنتجات الغذائية للمستهلكين وخاصة الأطفال.**[59]**.

لقد بدأت إضافة المواد الملونة للأغذية مند قرون عدة حيث كانت الخلاصات الطبيعية للمواد الملونة من أصل حيواني، نباتي أو معدني تضاف إلى الأغذية واستمر الوضع حتى بدأ تصنيع المواد الملونة قبل 150 عاما**[60]**.

ثانيا- الفئات الرئيسية لأصباغ الأغذية:

1). أصباغ طبيعية:

هي التي تم الحصول عليها من مصادر طبيعية وتكون مشتقة من مصادر حيوانية مثل الدودة القرمزية أو الخضروات مثل الكلوروفيل، الفلافونيدات أوالكاروتينات، مثلا البيتاكاروتان ذات اللون البرتقالي فيتم تحويلها في الجسم إلى فيتامين A ويعتقد أن لها تأثير مفيد في الحد من مخاطر بعض الأمراض السرطانية وأمراض القلب... إلخ**[59،60]**.

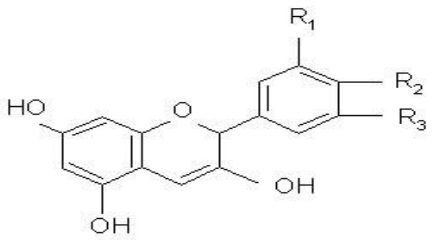
تسمى الملونات الطبيعية أيضا " les couleurs Bio" بسبب أصلها البيولوجي ولقد تم استخدامها لتلوين الأطعمة والأدوية ومستحضرات التجميل لآلاف السنين وهذه الألوان مسموح بها في أي طعام مهما كانت النسبة**[59]**.

إن المواد الملونة الطبيعية توجد تجاريا على شكل مستخلصات طبيعية في هيئات سائلة، مساحيق أو معلق. إن بعض هذه المواد الملونة الطبيعية ذوابة في الماء والأخرى في الزيت ولكن من الضروري إضافة مواد مستحلبة ومثبتة لتسهيل استعمال هذه الملونات **[60]**.

بعض الأصباغ الطبيعية:

✓ **صبغات الفلافونويدية:**

وتشمل العديد من المركبات المنتشرة في الطبيعة ومن أمثلتها الكيرستين وكذلك الانثوسيانين الأكثر استعمالا تجاريا الذي يرمز بـ E163(الرقم الأوروبي). لقد تم تعريف ما يزيد عن 200 مادة من الأنثوسيانينات عشرون منها موجودة في العنب الأسود والذي يعتبر المصدر الرئيسي لصبغة الانثوسيانين المستعملة في تلوين الأغذية الشكل(18)**[60]**.



الشكل رقم (18): يمثل الصيغة التركيبية للأنثوسيانين.

صبغات الانثوسيانين الأكثر شيوعا هي كالتالي **[60]:**

- البلاجرونيدين ويوجد في بعض أنواع الذرة.
- السيانيدين وتوجد في قشور ومخلفات العنب والملفوف الأحمر وبعض أنواع الذرة وغيرها من الفواكه.
- ديلفينيدين ويوجد في قشور العنب والزبيب.
- بيتيوتيدين ويوجد في قشور العنب.
- بيكونيدين ويوجد في الذرة والزعرور.
- المالفدين ويوجد في قشور العنب.

يتأثر لون صبغات الإنثوسيانين بالرقم الهيدروجين ففي الوسط الحامضي يكون لونها أحمر وكلما ارتفع الرقم الهيدروجيني يصبح اللون أزرق. تكون الأنثوسيانينات ثابتة اللون عند الرقم الهيدروجيني

pH =2-5، ترتبط الأنثوسيانينات مع بعض أيونات المعادن معطية ألوانا زرقاء، كما أنها ترتبط مع مركبات فلافونيدية مما يزيد من ثباتها ، بالإضافة إلى أنها ترتبط مع البروتينات وتؤدي إلى ترسيب التانينات الطبيعية الموجودة في المحلول. وتستعمل الأنثوسيانينات بنسب صغيرة من 40-10 ppm(صبغة نقية)، وتستعمل عادة لتلوين المشروبات الغازية والكحولية، الحلويات السكرية والمربى، المخللات، الأغذية المعلبة، المجمدة، منتجات الألبان ومخاليط الأغذية الجافة.والجدول رقم (4) يوضح بعض خصائص الأنثوسيانينات من حيث ذوبانيتها، مقاومتها للقواعد والأحماض، ثباتها لدرجة الحرارة، الأكسدة، الضوء، التعفن الميكروبي وتغير الرقم الهيدروجيني**[60]**.

جدول رقم (4): مقارنة بين خصائص بعض الأنثوسيانينات

الرقم	مصدر الانثوسيانين	اللون	العوامل المؤثرةالثباتية ضد							الذائبية في			الصبغة الرئيسية
			الضوء	الحرارة	الأكسدة	التغير في pHال	التعفن الميكروبي	الأحماض	القواعد	الماء	الزيت	الكحول	
1	قشور العنب	أحمر/أرجواني/ أزرق	ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	البلارجونيدين
2	عنب الكونكورد	أحمر/أرجواني/ أزرق	ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	سيانيدين
3	الزعرور	قرمزي/أحمر /أحمربني	ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	ديلفينيدين
4	الخبيزة	أحمر زاهي/ بني/ أخضر داكن	ج ج	م	ج	*	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	بيتيونيدين أ
5	الملفوف الأحمر	أحمر زاهي/ أزرق	ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	سيانيدين أ
6	البلسان	أرجواني /أحمر	ج ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	بيونيدين

	Elderberry	/أزرق											
7	الزبيب	أرجواني/ أحمر	ج	ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	سياندين+ دلفينيدين
8	الذرة الارجوانية	أرجواني / أحمر	ج	ج ج	ج	–	م	ج	ض	ذج	غ ذ	ذ ج	مالفدين

ج ج: جيد جدا، م:مقبول،ض:ضعيف،ذج:ذائب جدا،غ ذ:غير ذائب. تعطي هذه الصبغة لونا أزرقا عند وجود أيونات بعض المعادن كالألمنيوم.

* أحمر في الوسط الحامضي،قرمزي في الوسط المتعادل وأزرق في الوسط القلوي.

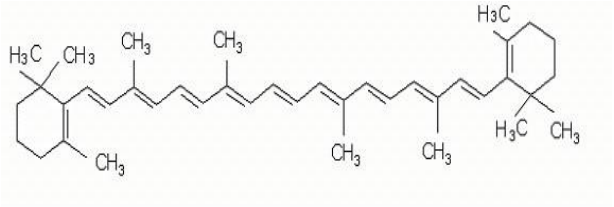
ويلاحظ من الجدول أن صبغات الإنثوسيانين الرئيسية الستة ذوابة في الماء والكحول وشحيحة الذوبان في الزيت وتقاوم الأحماض ولا تقاوم القواعد. أما فيما يتعلق بثبات الأنثوسيانينات للضوء والحرارة والأكسدة فهي جيدة كما أن مقاومتها للتعفن المكروبي تعتبر مقبولة[60].

✓ **صبغات الكاروتينويدات:**

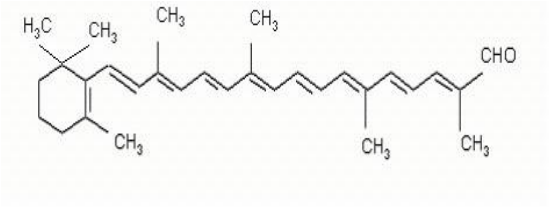
تعتبر مجموعة الكاروتينات من أكثر المواد الملونة انتشارا في الطبيعة وهي المسؤولة عن الألوان الصفراء والبرتقالية والحمراء للعديد من الفواكه والخضار والأزهار والفطريات وبعض الحيوانات. لقد تم التعرف على ما يزيد عن 400 مادة ملونة تتبع مجموعة الكاروتينات.وأكثرها انتشارا البيكسين، الليوتين،الفيولاكزانثين، البيتاكاروتين، اللايكوبين والأبوكاروتينويدات. توجد الكاروتينات أحيانا مرتبطة مع البروتينات، الكانثاكزانثين والأستاكزانثين.تحتوي معظم الكاروتينات على 40 ذرة كربون وتشمل صيغتها التركيبية على ثمانية وحدات إزوبرين وتعزى الألوان الجذابة للكاروتينات لاحتوائها على روابط الكربون المزدوجة المتجاورة والمترافقة.

والشكل (19) يوضح الصيغ التركيبية لبعض الكاروتينات[60].

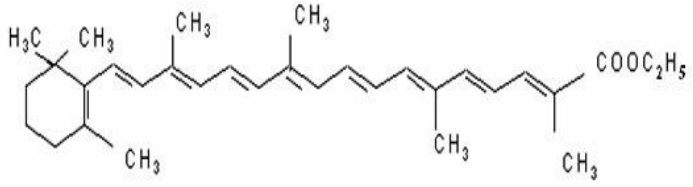
***β*- Carotene**



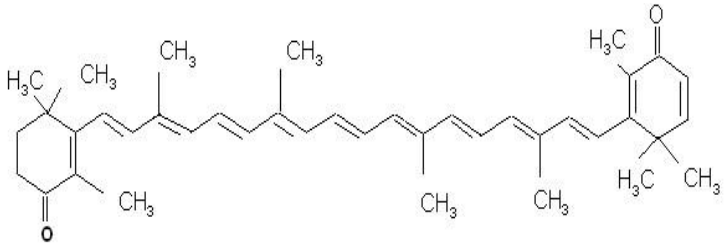
***β*-apo-8'-carotenal**



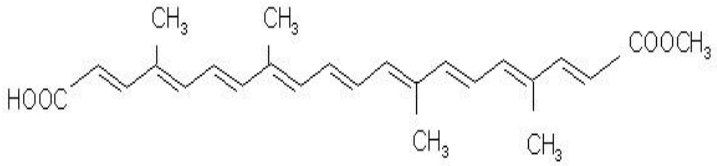
Ethyl *β*-apo-8'carotenate



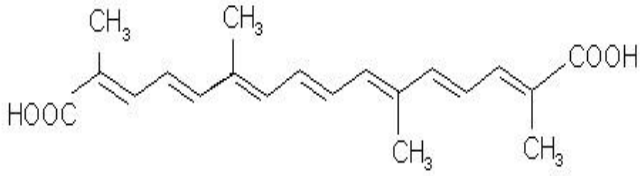
Canthaxanthin



Bixin



Crocetin (*ex* saffron)



الشكل(19): يمثل الصيغ التركيبية لبعض الكاروتينات.

لقد تم التخليق الاصطناعي لبعض الكاروتينويدات في صورة أصباغ نقية ذائبة في الماء أو الدهن،وعلى العموم فإن كل الكاروتينويدات تذوب في الدهن لحد ما وهي تضاف للأغذية بتركيزات تقل عن 10ppm(صبغة نقية).

لا توجد الكاروتينويدات الطبيعية في صورة صبغة منفردة ولكن توجد عادة على صورة خليط من عدة صبغات. وفيما يلي نذكر بعض صبغات الكاروتينويدات**[60]**.

a) **البيتاكاروتين:**يوجد على صورتين الأولى ذائبة في الماء والدهن والثانية ذائبة في الماء**[60]**.

b) **الأبوكاروتينال:** يوجد إما في صورة ذائبة في الماء أو الدهن ومقاومته للأكسدة ضعيفة**[60]**.

c) **الكانثازانثين:** لا يذوب في الماء وقليل الذوبان في الدهن. يستعمل لتلوين العديد من الأغدية كالحلويات السكرية. تم تقييم هذه المركبات الكاروتينية الثلاثة من قبل لجنة الجيكفا Jecfa وأعطيت الجرعة اليومية المقبولة DJA وحددت بـ 5ملغ/ كلغ للبيتا كاروتين والأبوكاروتينال أما كانثاكزانثين حددت بـ 25 ملغ/ كلغ **[60]**.

d) **الفلفل الأحمر:**

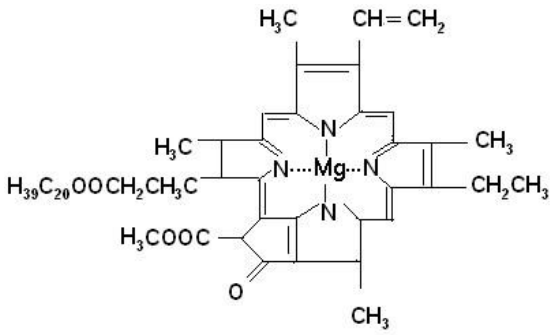
لا يذوب في الماء ويذوب في الدهن، واللون الذي يعطيه يتراوح ما بين الأحمر والبرتقالي. ويعطي الفلفل الأحمر الحلو إضافة إلى اللون طعما تابليا إلى المنتجات التي يضاف إليها. ولذا فإن إضافته كمادة ملونة ينحصر في عدد قليل من الأغذية**[60]**.

e)الزعفران:

يعطي اللون الأصفر الزاهي يذوب في الماء ولا يذوب في الدهن، ثباته للضوء والأكسدة قليل. إن أهم الصبغات الموجودة في الزعفران هي الكيرستين**[60]**.

✓ **صبغات البورفيرين:**

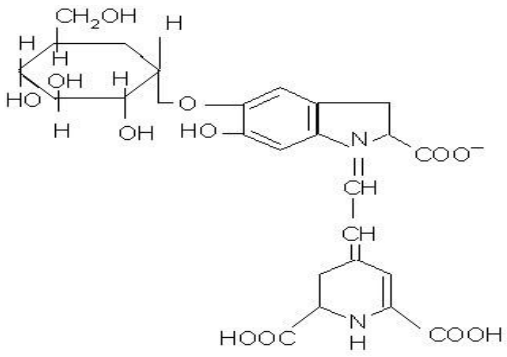
توجد صبغات البورفيرين في الطبيعة وهي المسؤولة عن اللون الأخضر في النباتات والناتج من الكلوروفيل والكلوروفيلين، الشكل (20) يوضح الصيغة التركيبية للكلوروفيل A، B [60].



الشكل (20): الصيغة التركيبية لكلوروفيلي A، B

يستعمل الكلوروفيل المسؤول عن اللون الاخضر لتلوين الحلويات السكرية، الصلصات، منتجات الفواكه، منتجات الألبان والمخللات والمربي**[60]**.

- ✓ **صبغات البيتالين:** وهي صبغة ذائبة في الماء ومسؤولة عن اللون الأحمر والأصفر وتوجد في البنجر(الشمندر). إن الصبغة الرئيسية الموجودة في عصير البنجر هي البيتانين ولونها أحمر وكذلك صبغة الجكزانثين ولونها أصفر. ثبات الصبغة الحمراء للبنجر قليل بالنسبة للضوء والحرارة وثاني أكسيد الكبريت وهو ثابت عند الرقم هيدروجيني 5 – 5،3=pHولقد ورد اسم هذه الصبغة في القائمة الدولية كمادة ملونة طبيعية مسموح استخدامها وتحمل الرقم 162 الشكل (21)**[60]**.



الشكل (21): يمثل الصيغة التركيبية لأحمر البنجر.

يصلح أحمر البنجر لتلوين الأغذية المجمدة ذات المحتوى الرطوبي المنخفض والتي تخزن لفترات قصيرة **[60]**.

- ✓ **صبغات الكينينويد:**

توجد في الجذور وبعض أنواع الأخشاب وبعض الحشرات، وتعطي ألوانا تتراوح بين الأصفر والبني والأحمر **[60]**.

✓ **صبغات الرايبوفلافين:**

وهي فيتامين B_2 وتوجد على صورة صبغة صفراء في الحليب والخميرة.إن الجزء الأكبر من الريبوفلافين الموجود تجاريا يتم تخليقه صناعيا وهو شحيح الذوبان في الماء والدهن ذو طعم مر، وثباته قليل للضوء والقواعد وصنف في القائمة الدولية تحت رقم 101 ويستعمل لتلوين منتجات الحبوب والحلويات السكرية.إن ملح الصوديوم لفوسفات الرايبوفلافين يستخدم كمادة ملونة ويتم تخليقه صناعيا وهو أكثر إذابة وأقل مرارة من الرايبوفلافين**[60]**.

✓ **صبغات الميلانويدين:**

ينطوي تحت صبغة الميلانويدين كل من الكراميل والمولت

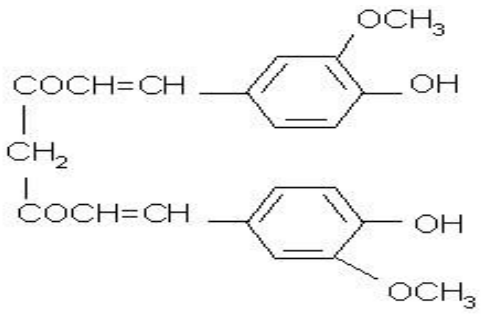
a) الكراميل: يذوب في الماء والكحول، شملت القائمة الدولية ثلاثة أنواع من الكراميل الأول يصنع بطريقة الأمونيا والثاني بطريقة كبريتيت الأمونيا والثالث بالطريقة العادية. يعطي الكراميل اللون الأحمر والبني ويعتبر ذو ثبات جيد بالنسبة للضوء، الحرارة والأكسدة. يستخدم لتلوين المشروبات الغازية، الكحولية، الحلويات السكرية، منتجات الألبان، البوظة، المخللات والمقبلات

b) المولت: يعطي اللون البني وذو ثبات جيد لكل من الضوء والحرارة والأكسدة، وله نفس استعمالات الكراميل**[60]**.

✓ **صبغات الكركم:**

يعطي اللون الأصفر الزاهي وتستخلص الصبغة من السيقان الأرضية (الرايزاومات) لنبات الكركم، وتعتبر الكركمين الصبغة الرئيسية في الكركم، ويوضح الشكل (22) الصيغة التركيبية لهده الصبغة. ويعتبر الكركمين ذو ثبات ضعيف للضوء ومتوسط للأكسدة والقواعد، وجيد بالنسبة للحرارة

والأحماض ويحمل الرقم الدولي 100. يستخدم الكركم لتلوين البوظة، اللبن، المنتجات المجمدة، المخللات والمقبلات، بعض الحلويات السكرية، المخاليط الجافة والدهون الصفراء**[60]**.



الشكل (22): يمثل الصيغة التركيبية للكيركومين.

- ✓ **صبغات المونـاسكاس:**

صبغات ميكروبية ينتجها فطر من الجنس موناسكاس أنكأ حيث ينمو الفطر على الرز إلى أن يصبح الأخير مخضبا باللون الأحمر، ثم يؤخذ ويجفف ويطحن. يعتبر المونـاسكين ذو ثبات جيد للحرارة وللتغير في الرقم الهيدروجيني. ويعطي اللون الاصفر والاحمر ويستخدم المونـاسكاس منذ مئات السنين لتلوين الخمور**[60]**.

- ✓ **صبغات العصفر:**

ويسمى أصفر الكاراثماس، ويتم الحصول عليه من بتلات زهور العصفر أو القرطم ويعطي لونا أصفر وهو ذو ثبات جيدلكل من الضوء، الحرارة، الأكسدة والتغير في الرقم الهيدروجيني، وتعتبر صبغة السافلومين A من أهم الصبغات العصفر وهي ذوابة في الماء. ويستعمل العصفر لتلوين المشروبات الغازية، الكحولية والأرز**[60]**.

✓ **صبغات أسود كربون الخضروات:**

يتم تحضيرها بكربنة بعض الخضروات وطحنها وتحويلها إلى مسحوق. تمتاز هذه الصبغة بأنها ذات ثبات جيد للضوء والحرارة وتحمل الرقم الدولي153، وتستعمل أساسا لتلوين الحلويات السكرية**[60]**.

2). أصباغ اصطناعية:

يتم تصنيعها بدرجة نقاوة عالية وبدأ تصنيع هذه المواد منذ القدم في إنجلترا وألمانيا من القطران. ولقد تم استبدال الملونات الاصطناعية، حديثا بأسماء أخرى مثل المواد الملونة المرخصة أو المعتمدة أو المواد الغذائية الملونة الاصطناعية وأحيانا المواد الملونة العضوية الاصطناعية. وتوجد على شكل مساحيق، بودرة، حبيبات وسوائل**[60]**.

ثالثا- أصباغ مشابهة للأصباغ الطبيعة:

يتم تصنيعها عن طريق التخليق الكيميائي بطريقة مشابهة للملونات الطبيعية (صبغات طبيعية) **[59]**

جدول (5): يمثل المواد الملونة الطبيعية أو الشبيهة بالطبيعية التي يسمح بإضافتها للأغذية وكما وردت في القائمة الدولية

الرقم	الاسم العربي	الاسم لأجنبي	الرقم الدولي
1	الكانيت والكانين	AlKannet and AlKannin	-
2	بودرة الألمنيوم	Aluminium Powder	173
3	الأناتو	Annato Extract	160
4	الإنثوسيانين	Anthocyanins	163
5	أحمر الشمندر	Beet Reed	162
6	ميثايل وايثايل استر حامض البيتا –أبو –8 كاروتنيك	Beta-Apo- 8- Carotenic acide, Méthyl or Ethyle Ester	160 f
7	بيتا –أبو–كاروتينال	Beta- Apo- Carotenal	160 e
8	كاروتين طبيعي	Carotène (Natural)	160 a

160 a	Beta- Carotène (Synthétique)	بيتا كاروتين(صناعي)	9
161 g	Canthaxanthin	كانثاكزانثين	10
150	Caramel Color (Ammonia Process)	كراميل (طريقة الامونيا)	11
150	Caramel Color (Ammonia Sulphite Process)	كراميل (طريقة كبريتيت الامونيا)	12
150	Caramel Color (Plain)	كراميل (بالطريقة العادية)	13
153	Vegetable Carbone Black	أسود الكربون	14
120	Carmine : Aluminium Lake	كارمين	15
120	Carmins	أكارمينز	16
-	Carthamus Reed	أحمر الكارثيماس	17
-	Carthamus Yellow	العصفر (أصفر الكارثيماس)	18
140	Chlorophylle	الكلوروفيل	19
141	Chlorophylle Cu, Complexe	المركب النحاسي للكلوروفيل	20
141	Chlorophyllien Cu (Na and K salts)	المركب النحاسي للكلوروفيلين (أملاح الصوديوم والبوتاسيوم)	21
-	Citraxanthin	ستراكزانثين	22
100	Curcumine or Turmeric	الكركم	23
175	Gold (Métallique)	ذهب معدني	24
-	Grappe Skin Extract	مستخلص قشور العنب	25
132	Indigotine	انديجوتين	26
172	Iron Oxyde	أكسيد الحديد	27
172	Iron Oxyde Reed	أحمر أكسيد الحديد	28
172	Iron Oxyde Yellow	أصفر أكسيد الحديد	29
-	Orchil and Orcein	أورشل وأورسين	30
-	Paprika Oleoresin	راتنج الباربيكا	31
-	Quercetin and Quercetron	كويرستين كويرسترون	32
104	Quinoline Yellow	أصفر الكوينولين	33
101 a	Riboflavin-5- Phosphate sodium	رايبوفلافين–5–صويوم فوسفات	34

35	رايبوفلافين	Riboflavine	101
36	سافرون	Saffron	-
37	فضة	Silvère	174
38	أكسيد التيتانيوم	Titanium Oxyde	171
39	اكزانثوفيل	Xanthophylles	-

رابعا- مثبتات اللون ومساعدات التلوين:

يبين الجدول رقم(6) سبعة من مثبتات اللون كما وردت في القائمة الدولية، وهذه تشمل كبريتات النحاسيك، نيترات ونيتريت البوتاسيوم، ونيترات ونتريت الصوديوم. يحتوي الجدول أيضا على بعض المواد التي تحافظ على ثبات اللون في المادة الغذائية وهذه تشمل كلوريد المغنيزيوم وكربونات المغنيزيوم الحامضية. ومن أمثلتها البيروليدين عديد الفينيل شحيح الذوبان كما أن هناك مواد مساعدة على التلوين مثل جلوكونات الحديدوز وكذلك هيدروكسيد المغنيزيوم**[60]**

جدول رقم (6): المواد المثبتة للون المسموح باستخدامها وكما جاء في القائمة الدولية (FAC /WHO)

مثبتات اللون			
الرقم	الاسم العربي	الاسم الأجنبي	الرقم الدولي
1	كبريتات النحاسيك	Cuprique Sulfate	
2	نيترات البوتاسيوم	Potassium Nitrate	252
3	نيتريت البوتاسيوم	Potassium Nitrate	249
4	نيترات الصوديوم	Sodium Nitrate	251
5	نيتريت الصوديوم	Sodium Nitrite	250
مواد تحافظ على ثباتية اللون II.			
6	كلوريد الماغنيسيوم	Magnésium Chloride	
7	كربونات الماغنيسيوم الحامضية	Magnésium Hydrogène Carbonate	

III.موادتحافظ على خصائص المواد الملونة من التغير			
8	بيروليدين عديد الفينيل غير ذائب	Isoluble Polyvinyle Pyrrolidone	
IV. مواد مساعدة على التلوين			
9 10	جلوكونات الحديدوز هيدروكسيد الماغنيسيوم	Ferrous Gluconate Magnésium Hydroxyde	

خامسا- سمية الأصباغ الغذائية:

كشفت العديد من الدراسات أن الملونات الغذائية المصدر الرئيسي للتسمم الغذائي. كما لها أضرار صحية حيث تستهدف الكبد، الكلى، القلب وتعمل على تحطيم كريات الدم الحمراء في الجسم وتقلل نسبة Caفي العظام. كما أكدت الكثير من الأبحاث أن المواد الملونة لا يتم امتصاصها أثناء عملية الهضم وتؤثر سلبًا على امتصاص البروتينات في الجسم لذا تطرقنا في هذه الدراسة لسمية بعض الملونات **[59]**.

صبغة التارترازينE102:

صبغة آزوية صفراء قابلة للذوبان في الماء، في سنة 1975 إلى غاية 1984 قامت اللجنة العلمية للأغذية(SCF) بإجراء دراسة لتقييم سمية التارترازين حيث استنتج في العديد من المرات أن المادة آمنة عند تناول جرعة يومية (DJA) تبلغ 0-7.5 ملغ / كلغ من وزن الجسم. وفي عام 2009 نشرت الهيئة الأوروبية لسلامة الأغذية تقييم بأن هذه الصبغة قادرة على التأثير بشكل مباشر على الحمض النووي وأجريت التجربة على الفئران واعتمدت الدراسة التي قام بها [61]. كما وجد أن هذه الصبغة لها تأثير على هرمون الاستروجين. كما أن تناول التارترازين بشكل مستمر يعمل على الإصابة بالتليف الكبدي خاصة عند النساء بعد سن اليأس [62].

كما أجريت دراسة أخرى على هذه الصبغة حيث طبقت طريقة تبادل الكروماتيد التي أثبتت لعدم استقرار كما أثبت أن الجرعات العالية تؤدي إلى الإصابة بالسرطان الكروموزوم [63].

هناك دراسات أخرى حديثة تظهر أن Tartrazine لديه القدرة على الارتباط بألبومين وتشكل معقد مع البروتينات، مما قد يحد من وظيفتها الفسيولوجية [64].

صبغة الكينونين الصفراء E 104:

صبغة أيونية صفراء قابلة للذوبان في الماء، تم تقييم سمية الكينولين الأصفر مرارًا وتكرارًا بواسطة JECFAفي سنة1975–1978 وفي عام1984، أثبتت الدراسات التي توصلت إليها اللجنة العلمية للأغذية أن المادة آمنة عند تناول الجرعة اليومية المعتادة بمقدار 0-10ملغ / كلغ. وفي عام 2009 قيمت الهيئة الأوروبية للرقابة المالية(EFSA)أدلة جديدة، ولاحظت أن الكينولين الأصفر يُظهر خصائص سامة وراثية خفيفة في الخلايا الليمفاوية [65]. علاوة على ذلك، فقد ثبت أن هذه الصبغة قادرة على تثبيط كريات الدم الحمراء والبلازما [66]. عند إعادة تقييم السمية والجرعة اليومية لهذه الصبغة من قبل EFSA خفضت الجرعة اليومية المتناولة إلى 0.5ملغ / كلغ في اليوم. كما أن هذه الجرعة المنخفضة قد تسبب حساسية شديدة لدى بعض الأفراد[67].

أصفر غروب الشمس E110:

صبغة أنيونية أحادية اللون قابلة للذوبان في الماء معطية اللون البرتقالي. تم تقييم هذه الصبغة من قبل لجنة الخبراء الدولية المشتركة بين منظمة الأغذية والزراعة ومنظمة الصحة العالمية بشأن المضافات الغذائية JECFA)(في عام 1982 ومن قبل SCF في عام 1984. وخلص إلى أن المادة آمنةبجرعة يومية مقدرةبـ 0-2.5ملغ / كلغ. الجرعات العالية لهذه الصبغة [62،68] لها القدرة على تثبيط كريات الدم الحمراء والبلازما. في الآونة الأخيرة خفضتDJA إلى 1 ملغ / كلغ [62،68].

صبغة أزوريبينE122:

صبغة أحادية الأنيون وأحادية اللون قابلة للذوبان في الماء والمعروفة باسمcarmoisine تم تقييم سمية **أزوريبين** من قبلJECFAفي عام 1983وSCFفي عام 1983–1984حيث استنتج كلا الفريقين أن المادة آمنة عند تناول DJ Aبمقدار 40 ملغ / كلغ **[69]**. في سنة 2009 خلصتEFSA أن هذه الصبغة نادرا ما تسبب ردود فعل جلدية وتنفسية لدى الأفراد[70]، فحتى الآن الازوريبين لا يشكل مصدر قلق.

صبغة الإثيروزين E127:

صبغة اثيروزين تم تقييم سميتها في عام 1984من قبلSFCوفي سنة1990 من قبلJECFAخلص كلا الفريقين إلى أن المادة آمنة بجرعة يومية مقدرة بـ 0-0.1 ملغ / كلغ. تكمن سمية هذه الصبغة على الغدة الدرقية **[76]**. كما حددت الجرعة اليومية 0.2-0.8ملي مول **[71]**. أجمعت الدراسات أنه لا يحبذ استخدام الإريثروزين في المواد الغذائية**[72]**.

صبغة E 129 Allura Red:

صبغة أحادية الأنيون وأحادية اللون قابلة للذوبان في الماء. تم تقييم سمية هذه الصبغة بواسطة JECFAفي سنة 1980 وأيضًا من قبلSCF في 1984 و1989. الملون آمن عند تناول الجرعة اليومية من 0-7 ملغ/كلغ. في عام 2009اظهرت هيئة EFSA ان الصبغة لها علاقة بتلف الحمض النووي وهجرة الحمض النووي في العديد من الأجهزة **[73]** بالإضافة الى امراض الحساسية (مثل الربو).

صبغةPatent BlueE131:

صبغة أنيونية ثلاثي فينيل الميثان قابلة للذوبان في الماء. تم تقييم سمية هذه الصبغة بواسطة JECFAفي عام1970و1975 و SCFفي سنة1983؛ ومع ذلك، تم تحديد الجرعة اليومية ب 0-15ملغ / كلغ. وأعيدت مراجعة تقييم الجرعة اليومية بواسطة EFSA في عام 2013 إلى 5 ملغ / كلغ **[74]**.

صبغة النيلي القرمزي E132:

صبغة أنيونية زرقاء قابلة للذوبان في الماء. تم تقييم سمية النيلي القرمزي أولاً بواسطة JECFA، والتي قدرت الجرعة اليومية 0-2.5 ملغ / كلغ في عام 1969. تمت زيادة هذه القيمة 0-5 ملغ/ كلغ في عام 1975. وفي نفس العام أقرت SCF هذه القيمة وتم الاحتفاظ بها أيضًا في تقييم آخر تم إجراؤه في 1984، ولم يذكر أي سمية لهذه الصبغة.

صبغة الأزرق اللامع Brilliant BlueE133:

صبغة أنيونية ثلاثية فينيل الميثان قابلة للذوبان في الماء، المعروفة باسم .Blue1 تم تقييم سمية اللون الأزرق اللامع من قبل JECFA في عام 1970 وأيضًا SCF في عام 1975. حددت الجرعة بـ 0-12.5ملغ / كلغ. في عام 1984وتمت مراجعة تقييم الجرعة اليوميةإلى10 ملغ / كلغ**[75]**. أكدت الدراسات ان السمية تكون حتى في الجرعات المخفضة فتسبب تفاعلات شديدة الحساسية.

خاتمة

الخاتمة:

وختاما نضع قطراتنا الأخيرة بعد رحلة عبر ملف الإنجاز بين تفكر وتعقل في موضوعات بحثنا.وقد كانت رحلة جاهدة للارتقاء بدرجات العقل ومعراج الأفكار فما هذا إلا جهد قليل ولا ندعي فيه الكمال ولكن عذرنا أنا بدلنا قصارى جهودنا فإن أصبنا فذاك مرادنا وإن أخطئنا فلنا شرف المحاولة والتعلم.

فالغاية الرئيسية من هذا البحث هي التعرف على بعض الأصباغ.

من خلال إنجازنا لهذا البحث تعرفنا على الأصباغ، أنواعها، أصلها والعوامل المؤثرة عليها بالإضافة إلى عملية تخليقها.كما قمنا بدراسة حول أصباغ اللأزو تحضيرها ومجالات استخدامها وكذا أصباغ الألبسة وطريقة تطبيقها وأخيرا أصباغ الأغذية أنواعها،مصادرها وتطبيقاتها.

ومن أجل توفير السلامة للأفراد درسنا سمية هذه الأصباغ حيث عند تفاوت الجرعة اليومية المسموحة تسبب لنا أضرارا من بينها:

1- الحساسية.

2- التليف الكبدي.

3-أمراض الغدة الدرقية.

فهذه الأصباغ هي مضافات تزيد من جمالية المظهر ولكن تعتبر المصدر الرئيسي للتسمم.

ولانزيد على ماقال عماد الاصفهاني:

رأيت أنه لايكتب إنسان كتابا في يومه إلا قال في غده لوغير هذا لكان أفضل ولو ترك هذا لكنا أجمل وهذا من أعظم العبر وهو دليل على استيلاء النقص على جملة البشر.

وأخيرا بعد أن تقدمنا باليسير في هذا المجال الواسع أملي أن ينال القبول ويلقى الاستحسان.

المراجع

المراجع

[1]. Physique et chimie, Les colorants (18/11/2017) http://webphysique.fr/colorant/ (15/02/2021)
[2]. Yann. Les colorants et les pigments / Superprof, Tout savoir sur les pigments et les colorants (4/12/2017)https://www.superprof.fr (20/02/2021)
[3]. Jacques Baron, Colorants, Matieres colorants Organiques http://tice.ac-montpellier.fr (21/02/2021)
[**4**]. Ayoub Bensakhria, Analytical Toxicology, Les colorants. http://-analyticaltoxicology-com (21/02/2021)
[5].Buchel kh, Moretto H, Werner D Industrial Inorganic Chemistry (2015)
[6].Volz HG et al. Pugments, inorganic. In: Ullmann s encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, Weinheim (2011)
[7]. Ayad MM, El-Nasr AA Anionic dye (acid green25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt / silica compsite. J Nanostructure chem 3 (3):2-9 (2012)
[8]. Hunger KIndustraldyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, W einheim (2003)
[9]. Hunger KIndustraldyes: chemistry, properties, applications. Wiley-VCH, W einheim (2008)
[10]. Considine DM Van Nostrand s scientific encyclopedia. Springer, New York, USA (1995)
[11]. Broadbent AD Basic principles of textile coloration. Society of Dyers and Colourists, England (2001)
[12]. Burkinshaw SM Physico-chemical aspects of textile coloration. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2016)
[13]. Nadia Boulekras : Chimie Organique Expérimental, © Office des Publications Universitaire (09/2010)
[14]. Copyright © Tarek Kakhia. All rights reserved. http://tarek.kakhia.org(13/02/2021)
[15].Ishchenko, A. A., Derevyanko, N. A., Kudinova, M. A., Dyadyusha, G. G., Tolmachev, A. I.: Teor. Eksp. Khim. 13, 828 (1977)
[16]. Allen, R. L. M.: Colour Chemistry. London: Nelson 1971
[17]. Rao, C. N. R.: Ultraviolet and visible spectroscopy. London: Butterworth 1961
[18]. Jaffe, H. H., Orchin, M.: Theory and application of ultraviolet spectroscopy. New York: Wiley 1962
[19]. Murrell, J. N.: Theory of the electronic spectra of organic molecules. London: Methuen 1964
[20]. Suzuki, H.: Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules. New York: Academic Press 1967
[21]. Formanek, J.: Untersuch. u. Nachweis organ. Farbstoffe auf spektroskop. Wege, Vol. 1-2. Springer 1908, 1926, 1927
[22]. Lasareff, P. P. : Atlas des spectres des substances colourants. Publ. Acad. Sc. URSS, Leningrad
1927
[23]. Gurr, E.: Synthetic dyes in biology, medicine and chemistry. London: Acad. Press 1971
[24].محمد مصطفى عبد. مذكرة ماجيستير أنواع الأصباغ جامعة الكويت (2019)..
[25].طارق إسماعيل كاخيا. دروس الاصبغة العضوية:tarek.kakhia.org//http(2021/02/15).
[26]. Gulrajani ML, Gupta D Natural dye and their application to tex- tiles. Department of Textile Technology, Indian Institute of Technology, New Delhi. (1992)
27. Deo HT, Paul R Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye using potassium alum in combination with hard a and tartaric acid. Indian J Fibre Tex Res 25(3): 17. (2000)
[28]. Samanta AK, Singhee D, Sethia M (2003) Application of single and mix- ture of selected natural dyes on cotton fabric: A scientific approach. Colourage 50(10): 29.

[29]. Colour from nature - Silk dyeing using natural dyes, SERI 2000,
Oxford and IBH publishing Co. Pvt. Ltd., New Delhi, India. (2002)
[30]. Samanta AK, KonarAdwaita Technical Handbook on Natural Dye and Colouration, Dept. of Jute and Fibre Tech, IJT, Calcutta Univer- sity, Kolkata 45-72. (2012)
[31]. Bhattacharya N Natural dye – Its' authenticity and identifica- tion', Convention Proceedings, 1st Convention on Natural Dyes. Depart- ment of Text Tech.., IIT Delhi, India p. 134. (1999)
[32]. Pant S, Mangal R Modifying the dyeability of nylon for natural dye lac, Manmade Text India 39(2): 57. (2011)
[33]. Patra SK, Nanda B, Nayak A, Tiwari NB Application of natural dyes (review article), Colourage 47(8): 17. (2000)
[34]. Dedhia EM Natural dyes. Colourage 16(3): 45. (1998)
[35]. Dixit S, Jahan S Colourfastness properties of euphorbia (Eu- phorbia continifolia) leaves dye on silk fabric. Man-made Text India 48(7): 252. (2005)
[36]. Vankar PS, Tiwari V, Ghorpade B Supercritical fluid extraction of natural dye from eucalyptus bark. Convention Proceedings, 2nd Con- vention on Natural Dyes. Dept of Textiles Tech., IIT Delhi, India p. 53. (2001)
[37]. Samanta AK, Agarwal P Application of natural dyes on textiles.
Ind J Fibre Text Res 34: 384-399. (2009)
[38]. Lokhande HT, Dorugade VA Dyeing nylon with natural dyes. American Dyestuff Reporter 88(2): 29. (1999)
[39]. Gupta D, Jain A, Panwar S Anti-UV and antimicrobial properties of some natural dyes on cotton. Indian J Fibre Text Res 30(6): 190-195. (2005)
[40]. Mathur PJ, Mehta A, Karnawar R, Bhandari CS Use of neem bark as wool colourant – optimum conditions of wool dyeing. Indian J Fibre Text Res 28(1): 94. (2003)
[41]. Ghorpade B, Darrekar M, Vankar PS Eco-friendly cotton dyeing with sappanwood dye using ultrasound energy. Colourage 47(1): 27. (2000)
[42]. Anon Problem-Solving Forum. Colourage 40(9): 60. (1993)
[43]. Tiwari V, Vankar PS Unconventional natural dyeing using mi- crowave and sonicator with alkanet root bark. Asian Textile J 10(5/6): 54. (2001)
[44]. Tiwari V, Vankar PS Unconventional natural dyeing using mi- crowave and sonicator with alkanet root bark. Colourage 48(5): 25. (2001)
[45]. Samanta AK, Singhee D, Sethia M Application of single and mix- ture of selected natural dyes on cotton. Convention Proceedings, 2nd Convention on Natural Dyes, Dept of Textiles Tech., IIT Delhi, India p. 20. (2001)
[46]. Patel KJ, Patel BH, Naik JA, Bhavsar AM Eco-friendly dyeing with tulsi leaf extract. Man-made Text India 45(11): 420. (2002)
[47]. Vastard J, Shailaja D, Mamatha A Dye's Colour fastness. Indian Text J 109(7): 68. (1999)
[48]. Chavan RB Revival of natural dyes - A word of caution to envi- ronmentalists. Colourage 42(4): 27. (1995)
[49]. Chavan RB Revival of natural dyes - A word of caution to envi- ronmentalists. Clothes line 4(1): 96. (1995)
[50]. Gupta G Mechanism of dyeing synthetic fibres with natural dyes. Convention Proceedings, 1st Convention on Natural Dyes. Depart- ment of Text Tech IIT Delhi, India pp. 121. (1999)
[51]. Maulik SR, Bhowmik L Studies on application of some vegetable dyes on cellulosic and lignocellulosic fibre. Manmade Text India 49(4): 142. (2006)
[52]. Singh S, Jahan S, Gupta KC Optimisation for procedure for dye- ing silk with natural dye madder roots. Colourage 40(8): 33-36. (1993)
[53]. Kamat SY, Alat DV Natural dyes, a dyeing craft. Indian Text J 100: 66-69. (1990)
[54]. Gahlot M, Kaur S Rebirth of natural dyes. Indian Text J 106(5): 46-48. (1996)

[55]. Srivastava M, Pareek M, Valentina A comparative study on dye- ing of wool with kesula flowers and khankrakagond. Colourage 53(2): 57. (2006)
[56]. Cook CC Aftertreatments for improving the fastness of dyes on textile fibre. Rev Prog Colouration 12(1): 73-89. (1982)
[57]. Yadav R, Battacharya N Effect of acacia catechu on UV protec- tion of cotton, polyester and P/C blend fabrics. Colourage 52(6): 49. (2005)
[58]. Cristea D, Vilarem G Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. Dye Pig 70: 238. (2006)
[59]. محمد الحوفي. ألوان الطعام الصناعية وأضرارها–ساينسوفيليا. كيمياء التغذية (2020)
[60]. علي كمال يوسف الساعد. كتاب ملونات الاغذية واستعمالاتها واجابياتها وسلبياتها، الطبعة الأولى (2008).
[61]. Sasaki, Y.F., Kawaguchi, S., Kamaya, A., Ohshita, M., Kabasawa, K., Iwama, K.,Taniguchi, K., Tsuda, S. The comet assay with 8 mouse organs: resultswith 39 currently used food additives. Mutat. Res. 519, 103-119. 2002
[62].Axon, A., May, F.E., Gaughan, L.E., Williams, F.M., Blain, P.G., Wright, M.C. Tartrazine and sunset yellow are xenoestrogens in a new screening assay to identify modulators of human oestrogen receptor transcriptional activity Toxicology 298, 40e51. 2012.
[63]-Soares ،B.M., Araujo, T.M., Ramos, J.A., Pinto, L.C., Khayat, B.M., De Oliveira Bahia, M.,Montenegro, R.C., Burbano, R.M., Khayat, A.S. Effects on DNA repair inhuman lymphocytes exposed to the food dye tartrazine yellow. Anticancer Res.35, 1465-1474. (2015)
[64].Basu, A., Kumar, G.S. b. Thermodynamics of the interaction of the food additive Tartrazine with serum albumins: a microcalorimetric investigation. Food Chem. 175, 137-142. (2014)
[65].Macioszek, V.K., Kononowicz, A.K. The evaluation of the genotoxicity of two commonly used food colors: Quinoline Yellow (E 104) and Brilliant Black BN (E151). Cell Mol. Biol. Lett. 9, 107-122. (2004)
[66].Osman, M.Y., Sharaf, I.A., el-Rehim,W.M., el-Sharkawi, A.M. Synthetic organic hard capsule colouring agents: in vitro effect on human true and pseudocholinesterases. Br. J. Biomed. Sci. 59, 212-217. (2002)
[67].EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food, Ec. Scientific, opinion on the re-evaluation of Quinoline Yellow (E 104) as a food additive. EFSA J. 7, 40. (2009)
[68].Osman, M.Y., Sharaf, I.A., el-Rehim,W.M., el-Sharkawi, A.M. Synthetic organic hard capsule colouring agents: in vitro effect on human true and pseudocholinesterases. Br. J. Biomed. Sci. 59, 212-217. (2002)
[69].Zaharia, D., Pavel, A. The influence of certain food additives on mitosis. In: 4- th European Cytogenesis Conference, Dept Bioactive Substances and Medical Biotechnology, Faculty of Medical Bioengineering of Medicine and Pharmacy, Iasi. (2003)
[70]. A., Kumar, G.S a. Study on the interaction of the toxic food additive Carmoisine with serum albumins: a microcalorimetric investigation. J. Hazard Mater 273, 200-206.(2014)
[71]-Mpountoukas, P., Pantazaki, A., Kostareli, E., Christodoulou, P., Kareli, D., Poliliou, S., Mourelatos, C., Lambropoulou, V., Lialiaris, T. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. Food Chem. Toxicol. 48, 2934-2944. (2010)
[72].Mazari, A.M., Hegazy, U.M., Mannervik, B. Identification of new inhibitors for human hematopoietic prostaglandin D2 synthase among FDA-approved drugs

and other compounds. Chem. Biol. Interact. 229, 91e99. (2015)
[73].Tsuda, S., Murakami, M., Matsusaka, N., Kano, K., Taniguchi, K., Sasaki, Y.F DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. Toxicol. Sci. 61, 92-99. (2001).
[74].Langner-Viviani, F., Chappuis, S., Bergmann, M.M., Ribi, C. Anaphylaxis to blue dyes. Rev. Med. Suisse 10, 876-880. (2014)
[75].Borzelleca, J.F., Depukat, K., Hallagan, J.B Lifetime toxicity/carcinogenicity studies of FD & C Blue No. 1 (Brilliant Blue FCF) in rats and mice. Food Chem. Toxicol. 28, 221-234. (1990).
[76]. Jennings, A.S., Schwartz, S.L., Balter, N.J., Gardner, D., Witorsch, R.J. Effects of oral erythrosine (2',4',5',7'-tetraiodofluorescein) on the pituitary-thyroid axis in rats. Toxicol. Appl. Pharmacol. 103, 549e556. (1990).