

# Все краски мира



КАРПОВА Елена Викторовна — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физических методов исследования Института органической химии СО РАН (Новосибирск), ассистент кафедры органической химии факультета естественных наук НГУ

*Мы живем в мире красок: всеми цветами радуги переливаются платья и автомобили, дома и вазы, меха и женские прически... Невозможно представить, что когда-то окрашенные предметы одежды, ковры и гобелены были символами богатства, роскоши и даже власти: достаточно вспомнить пурпурные тоги римских властителей и желтые шелка одеяний китайских императоров. С давних времен красители служили важным объектом обмена и торговли наравне с драгоценными металлами и специями. Изучая красители, обнаруженные в археологических находках, с помощью современных методов мы можем многое узнать как о торговых путях, так и о происхождении народов древней ойкумены*

**К**расильное искусство — одно из древнейших: первые из ныне известных свидетельств использования красителей относятся ко II тыс. до н.э. Это были так называемые прямые красители, окрашивающие волокна материала без специальной предварительной обработки. Процесс такого окрашивания был достаточно прост, однако его результатами, как правило, являлись бедная цветовая палитра и низкая устойчивость окраски по отношению к действию солнечного света и стиранию. Исключением можно считать лишь *индиго* — один из старейших природных красителей, известных человеку.

## Синий, как индиго, благородный, как пурпур

*Индиго* является не только самым древним, но и самым популярным красителем благодаря сегодняшней моде на джинсовую ткань. В Европе источником синей краски долгое время служило произрастающее практически по всей территории растение *Isatis tinctoria* L. — *вайда* (или синильник). Листья вайды в специальных чанах оставляли неделями бродить на солнце, а потом «вызреть» в закрытых помещениях. Ткани, пропитанные полученным желтым красильным раствором, развешивали для просушки — и под действием кислорода они приобретали синий цвет. Процедуру крашения обычно повторяли несколько раз, чтобы закрепить на ткани как можно больше красителя (его содержание сильно различалось в зависимости от места сбора синильника: чем севернее область, тем меньше красителя). «Индийское» индиго из растения *индигоноска* — *Indigofera tinctoria* L. — начали ввозить в Европу в очень ограниченных количествах после окончания Крестовых походов. Однако листья индигоноски оказались намного богаче красящими веществами, чем вайда, и в XVII в. индийское индиго практически вытеснило синильник из красильного дела.

Как стало известно фитохимикам после анализа обоих растений, их листья содержат два разных вещества, окисление которых приводит к образованию индиго: индикан в индигоноске и индоксил-5-кетоглюконовая кислота в синильнике. Помимо индиго,

Халат духа-покровителя, выкрашенный индиго (Первая четверть XIX в. Музей Института археологии и этнографии СО РАН, сборы А.В. Бауло и И.Н. Гемуева)



## АНАЛИЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Для анализа красящих веществ использовались метод высокоэффективной жидкостной хроматографии и метод молекулярной электронной спектроскопии.

Для хроматографического анализа образец текстиля обрабатывался метанольным раствором соляной кислоты во время кипячения, для того чтобы разрушить связи между красителями, катионами протравы и волокнами.

При электронной спектроскопии образцы текстиля обрабатывались насыщенным водным раствором сульфата алюминия, благодаря чему красящие вещества удается перевести с волокон в раствор. Результаты хроматографического исследования дают информацию об использованных красителях. Результаты электронной спектроскопии позволяют определить, какой метод крашения был применен, а также какие красители разрушились в кислой среде при подготовке проб для хроматографического анализа. Достоинствами обоих методов является то, что для их проведения требуются минимальные количества образца, а также то, что нет необходимости использовать дорогостоящие индивидуальные вещества в качестве стандартов. Таковыми в данном случае были красильные растения (в том числе сибирские) и их экстракты



Жидкостный хроматограф Agilent 1100 Series LC/MSD  
Спектрофотометр HP 8453

при брожении листьев индигоноска в небольшом количестве образуется красное вещество *индирубин* (практически отсутствующее в вайде). Именно он придает тканям, окрашенным индийским индиго, теплый насыщенный цвет.

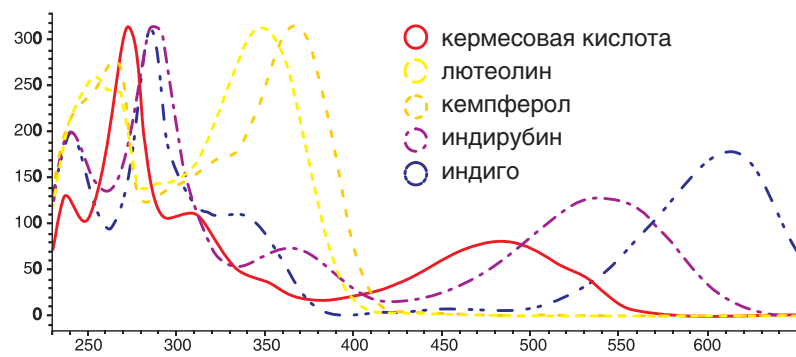
В России, помимо вайды, индиго получали из соломы растения *горец красильный* (*Polygonum tinctorium* Ait.) семейства гречишных, культивировавшегося на юге Украины и на Кавказе.

По свидетельствам археологов, индигоидный краситель *пурпур* появился примерно в середине II тыс. до н. э. на Крите. Его источником послужили средиземноморские переднежаберные моллюски рода *Murex*. Ткань, пропитанная их секреторной жидкостью, на воздухе окрашивается в малиновый цвет, который после обработки мылом становится густым пурпурным.

Пурпур использовался для окрашивания царских одежд, а позднее — одежд верховных сановников. Пурпурный цвет всегда означал власть, поэтому его зачастую имитировали смешиванием синей и красной краски, что было гораздо дешевле. Из-за того что старинные одежды, окрашенные пурпуром, со временем выцветали и превращались в синие, бытовало ошибочное мнение, что красящее вещество моллюсков представляет собой смесь синего индиго с красным, менее светостойким красителем.

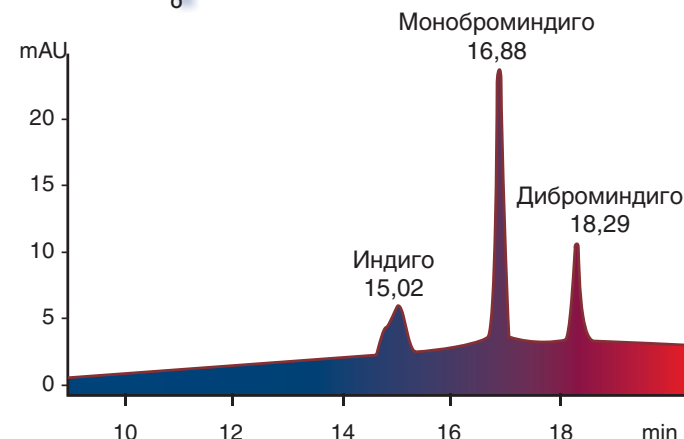
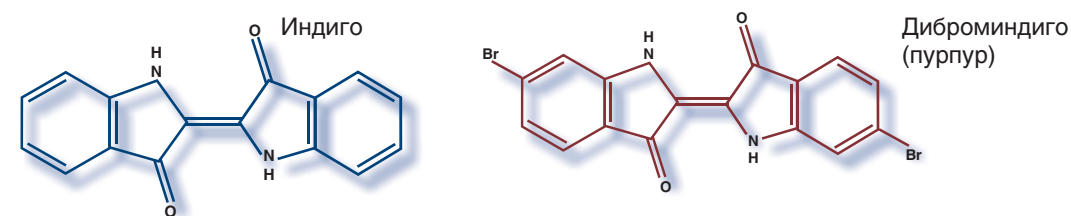
Основным красителем пурпура является *диброминдиго*. Интересно, что на свету от так называемой *лейко-формы* красителя — она растворяется в воде, является не-

Электронные спектры поглощения красящих веществ во всем спектральном диапазоне. Цвет окрашенного волокна определяется максимумом поглощения в видимой области спектра: лютеолин — ярко-желтый, кемпферол — темно-желтый, кермесовая кислота — красный, индирубин — красно-фиолетовый, индиго — синий



Фрагмент пазырыкского чепрака, покрытого шерстяной тканью. Пятый пазырыкский курган. Эрмитаж, № 1687—100. Фиолетовый фон — окраска пурпуром.  
Фото из книги: Полосьмак Н. В., Баркова Л. Л. Костюм и текстиль пазырыкцев Алтая (IV—III вв. до н. э.)

устойчивой к свету и образуется, вероятно, биохимическим путем — происходит отщепление брома. Подобным свойством обладает еще один краситель, содержащийся в моллюсках, — *моноброминдиго*, изначальный цвет которого пурпурно-синий. Последующее окисление дебромированных форм красителя воздухом приводит к образованию индиго, чем и объясняется тот факт, что со временем пурпурная окраска становится синей.



Подготовка образцов для определения пурпура в текстиле из погребений пазырыкской культуры Горного Алтая (IV—III вв. до н. э.) по причине их малой величины (менее 0,1 мг) проводилась следующим способом. Образцы обрабатывались этиловым спиртом, подкисленным соляной кислотой, чтобы предотвратить появление олигомеров шерсти, которые образуются в сильноокислой среде и мешают определению красителя. В хроматограммах полученных растворов четко видны все компоненты пурпура

## Красный, как кровь

Наиболее важные и известные красные природные красители относятся к группе *антрахинонов*. В основном это протравные красители, устойчивые к свету, механической обработке и стирке.

Основным растительным источником антрахиноновых красителей служат растения семейства мареновых — *марены* (род *Rubia*) и *подмаренники* (род *Galium*). В корнях этих растений обнаружен целый ряд красящих веществ, таких как *ализарин*, *пурпурин*, *псевдопурпурин* и т. п.

Особенно важным красным красителем считалась *марена красильная* (*Rubia tinctoria* L.). Этот вид происходит из Индии, однако в течение долгого времени он широко культивировался в Европе и в Средней Азии. Варьируя протравы, при крашении мареной можно было получить большое разнообразие оттенков — от розовых до черных, пурпурных, красных, оранжевых...

Красные антрахиноновые красители животного



Выкраски кермесом (верхний ряд) и лак-деем (нижний ряд)

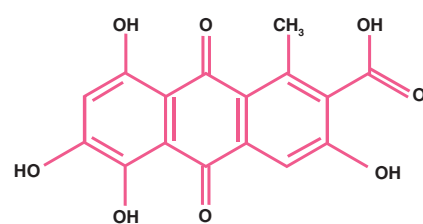
Как показал хроматографический анализ выкрасок шерсти, только крашением кермесом без протравы можно получить выкраску розового цвета. При крашении же с протравой кермесовая и флавокермесовая кислоты закрепляются на волокне в соотношении 1:1. Благодаря флавокермесовой кислоте полученные выкраски приобретают рыжеватый оттенок



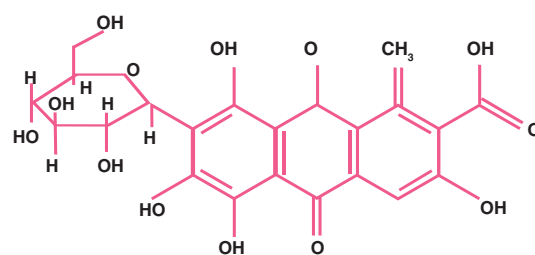
Мексиканская кошениль, обитающая на опунциях



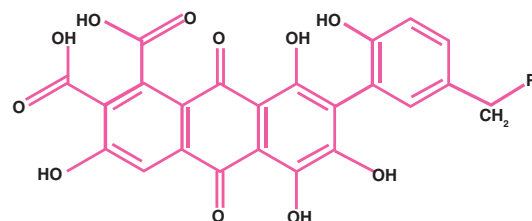
Кермес



Кермесовая кислота



Карминовая кислота



Общая формула лаккаиновых кислот. В зависимости от R различают А, В, С, Е лаккаиновые кислоты

происхождения обладали большей красящей способностью по сравнению с растительными. Основным источником этих красителей были насекомые-паразиты, принадлежащие к разным родам и семействам подотряда *кокцид* (*Coccoidea*).

*Кермес* использовался в красильном деле еще со времен Римской империи. Добывался он из высушенных самок червецов (*Kermes vermilio* Planchon), живущих на средиземноморском дубе. Красящими веществами кермеса являются *кермесовая* и *флавокермесовая кислоты*, содержание которых в червецах достигает 70 % и выше. После пурпура он был основным красителем для одежды верховных священнослужителей.

Основным красящим веществом *кошенили* является *карминовая кислота*. Наибольшее количество карминовой кислоты (до 95 %) содержится в армянской кошенили (*Porphyrophora hamelii* Brandt), обитающей в Армении, Турции и Иране. Есть свидетельства того, что армянская кошениль применялась для крашения еще в VII в. до н. э. Польская кошениль (*Porphyrophora polonica* L.), помимо карминовой, содержит до 30 % кермесовой кислоты. Этот краситель использовали в Центральной и Северной Европе с VI в. н. э. во время военных конфликтов, когда другие источники красных красителей были недоступны.

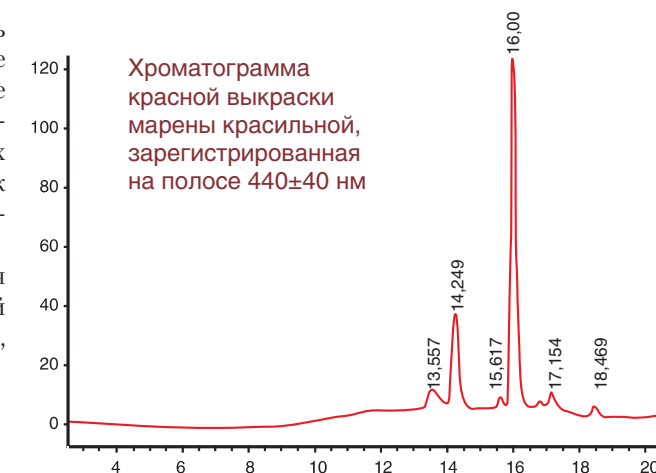
Однако самое широкое распространение получила *мексиканская кошениль* (*Dactylopius coccus* Costa), живущая на кактусах рода опунция. Богатая карминовой кислотой (до 95 %), она, в конечном итоге, вытеснила все остальные виды кошенили, применявшиеся в красильном деле. В Европу этот краситель был завезен испанцами из Центральной и Южной Америки в XVI в., и, как свидетельствуют историки, объем его импорта был настолько высок, что уступал лишь серебру.

*Лаковые червецы* (*Kerria lacca* Kerr.) использовались для производства красного красителя в Индии, Китае и на Дальнем Востоке с древних времен. Их красящее вещество *гуммиллак* представляет собой смолообразный налет, образующийся на ветвях деревьев в местах укусов. Для получения красителя (*лак-дея*) гуммиллак выщелачивают слабым раствором соды и затем осаждают квасцами.

Лак-дей, красящими веществами которого являются лаккаиновые кислоты, обладает более интенсивной красящей способностью, чем карминовая кислота, однако в Европу он попал только в XVIII в.

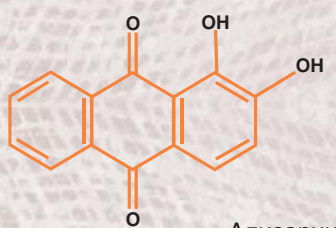


Войлочное покрытие седла коня. Курган № 1, могильник Ак-Алаха-3. Красители красного поля — карминовая и кермесовая кислоты. Раскопки Н. В. Полосьмак (ИАиЭТ СО РАН)

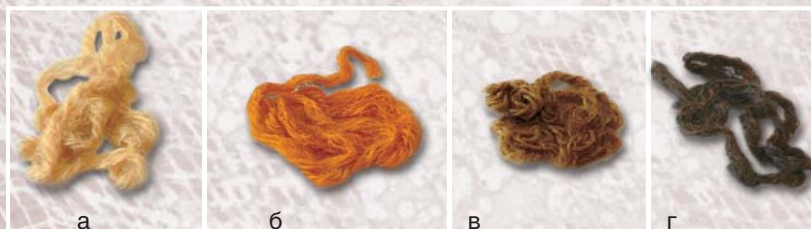
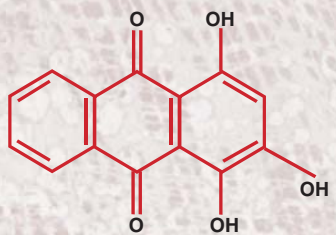




Выкраски ализарином, пурпурином и корнем марены красильной по различным протравам



Ализарин и пурпурин



Выкраски софорой японской с помощью разной протравы: алюминия (а), олова (б), меди (в), железа (г)

Для прочного окрашивания большинству природных красителей требуются вспомогательные вещества, способствующие образованию устойчивых связей между волокном и красителем. Эти вещества носят название «протрава», а красители, соответственно, называются «протравными». Раньше считалось, что протравы «разъедают» поверхность волокна, тем самым задерживая на ней краситель. В настоящее время к протравам относят вещества, которые могут прочно закрепляться на ткани и одновременно образовывать устойчивые комплексы с красителем. Наиболее часто протравами служат соли алюминия, железа, меди, хрома и олова. Наряду с солями металлов в качестве протравы используются соли винной кислоты («винный камень») и танины (обычно для хлопковых волокон). В древние времена для травления тканей использовали также растения — природные аккумуляторы определенных химических соединений: например, лишайники, накапливающие соли алюминия, плауны и т.п. При крашении одним и тем же красителем с использованием разных протрав можно добиться разного эффекта. Оттенки, близкие к истинному цвету красителя, можно получить только по алюминиевой протраве. Олово привносит яркие, чисто желтые тона, хром — золотисто-желтые или оранжевые, медь — желтовато-зеленые, железо — коричневые. Протрава может использоваться и с прямыми красителями: в этом случае она способствует достижению нужного оттенка в результате образования комплекса красителя и протравы непосредственно на волокне

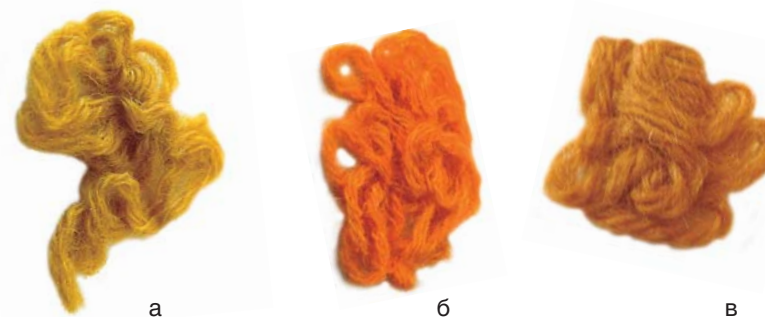
## Желтый, как солнце, оранжевый, как апельсин

Природными желтыми красителями являются флавоноиды — многочисленные производные флавона и изофлавона. Они содержатся во многих растениях преимущественно в виде гликозидов, которые обычно разрушаются в процессе крашения. Из-за широкого распространения флавоноидов невозможно выделить тот вид растений, с помощью которого можно окрашивать ткани в желтый цвет наиболее продуктивно. Единственным критерием при выборе растения стало то, что гидрокси-производные флавонов менее устойчивы к свету. По этой причине содержащие их растения мало ценились в красильном деле.

Основными источниками желтого красителя в Европе были *резеда* (*Reseda lutea* L.), *желтый сандал* (*Chlorophora tinctoria* (L.) Gaud.), *сумах красильный*, или *физетовое дерево* (*Cotinus coggygria* Scop.), *красильный дроп* (*Genista tinctoria* L.), *ромашка желтая* (*Anthemis tinctoria* L.) и др.

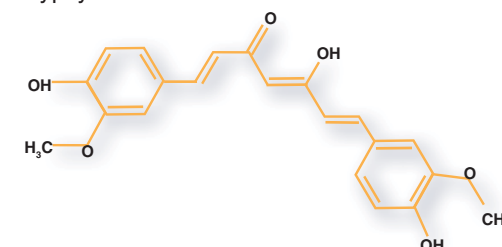
Несмотря на то что резеда произрастает по всей Европе, в прежние времена она дополнительно культивировалась в ряде стран. Крашение резедой по алюминиевой протраве дает очень яркие, живые желтые тона. Зачастую это растение использовалось вместе с вайдой или индиго для получения зеленых оттенков. Основными красящими веществами резеды являются *лютеолин* и *апигенин*, общее содержание которых составляет около 2%.

В незначительных количествах лютеолин содержится и в красильном дроке, но основным красящим веществом последнего является другое вещество — *генистеин*. Родина желтого сандала — Куба, Ямайка и Пуэрто-Рико. В Европу он был завезен в XVI в. и использовался как протравной желтый краситель, однако высокое содержание танинов

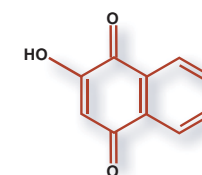


Выкраски резедой (а), физетином (красящее вещество физетового дерева) (б), желтым сандалом (в)

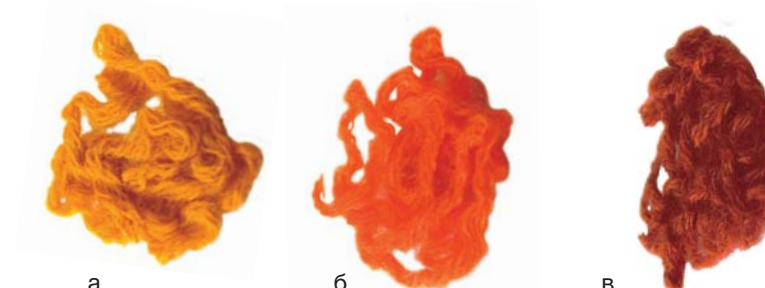
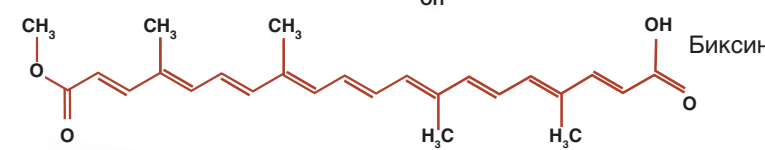
Куркумин I



Лавсон, красящее вещество лавсонии неколючей (хны)

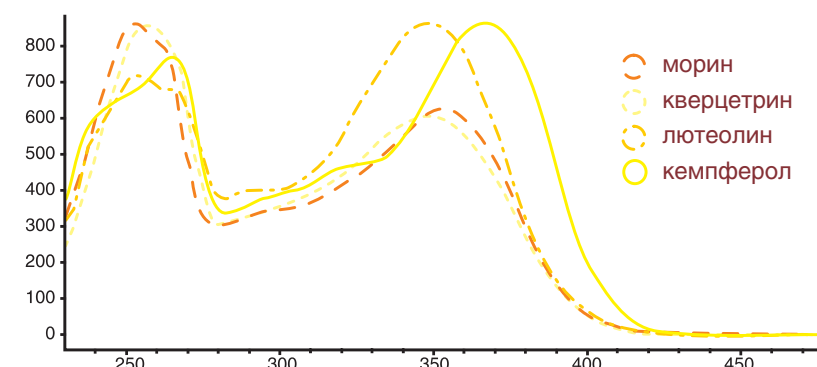


Биксин



Выкраски куркумином I (а), биксином (б) и хной (в)

Электронные спектры флавоноидов: морина, кверцетрина, лютеолина и кемпферола. Все приведенные флавоноиды поглощают энергию практически в одном спектральном диапазоне и — поэтому окрашивают волокна в один и тот же цвет



в этом растении затрудняло получение желаемого оттенка: выкраски зачастую имели не желтый, а коричневый цвет.

*Каротиноиды* — класс оранжево-красных веществ, очень широко распространенных в природе. Именно они определяют окраску многих цветов, фруктов и овощей, в том числе таких популярных, как морковь и абрикос.

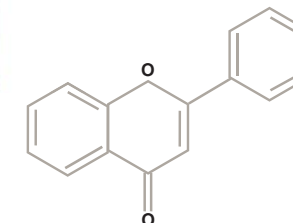
Уже древние египтяне использовали лепестки *шафрана* (*Crocus sativus* L.) в красильном деле. Этот прямой краситель, окрашивающий ткани в оранжево-желтые тона, был особо популярен в Персии. Основным красящим веществом шафрана является *гликозид кроцин*.

Нежные персиковые оттенки шерсти, шелку и хлопку придает краситель *биксин*, получаемый из семян кустарника *аннато* (*Bixa orellana* L.), произрастающего в Центральной Америке. Этим красителем пользовались мексиканские индейцы майя и перуанские ацтеки; в Европу же он был завезен в XVI столетии. В настоящее время биксин широко используется в пищевой промышленности для подкрашивания йогуртов и сыров.

Еще одним красителем класса каротиноидов является *куркума* (*Curcuma longa* L.), известная как *индийский шафран*. Ее родиной являются Восточная Индия и Китай. Красящие вещества из корня растения использовались для прямого крашения шерсти, шелка и хлопка в желтые тона.



Шафран (*Crocus sativus* L.)



Бесцветное вещество флаво — родоначальник флавоноидов

Нужно заметить, что с древности и до наших дней все растения, содержащие каротиноиды, широко применяются в кулинарии в качестве пищевых красителей и приправ.

С помощью *нафтохинонов* можно получить самые разные оттенки — от черных и коричневых до оранжевых и насыщенно красных. Одним из наиболее известных источников природных нафтохиноновых красителей является *лавсония неколючая* (*Lawsonea inermis* L.), произрастающая в тропиках от Северной и Восточной Африки до Индии в диком виде, а также кожура незрелых плодов *грецкого ореха* (*Juglans regia* L., *J. nigra* L.).

Такие красители очень прочно закрепляются на белковых волокнах; по этой причине они применялись для крашения шерсти и шелка. Хна, получаемая из лавсонии, с давних времен использовалась не только для крашения изделий из кожи и текстиля, но и как популярный косметический краситель для волос, кожи и ногтей. В зависимости от концентрации красителя и времени крашения с ее помощью можно получить цвета — от черного до красно-оранжевого.

## Красящие стружки

Под названием *красные деревья* объединяются тропические деревья, древесина которых окрашена в ярко-красный и красно-фиолетовый цвета. Их красильные свойства известны более 700 лет. Краска, полученная из этих растений, обладает меньшей прочностью при закреплении на тканях, поэтому они ценились меньше марены и кошенили и использовались обычно в смесях с другими красителями.

Красящие вещества красных деревьев подразделяются на две группы: растворимые (основные красящие вещества — *неофлавоноиды*) и нерастворимые (основные красящие вещества — *конденсированные бифлавоноиды*).

*Синий сандал* — общее название древесины некоторых растений рода *Haematoxylon* семейства бобовых, произрастающих в Южной и Центральной Америке. Красильные свойства синего сандала были обнаружены конкистадорами во время завоевания Америки; почти тогда же он начал разводиться на Карибских островах, а в XIX столетии был завезен в Южную и Юго-Восточную Азию.

Ядровая древесина синего сандала содержит около 10 % бесцветного вещества — *гематоксилина*, который при окислении превращается в фиолетово-синий *гематеин*. Молодые ветви растения либо бесцветные, либо бледно-желтые, тогда как стволовая древесина за счет естественного окисления имеет яркую окраску.

Экстракт синего сандала до сих пор сохраняет свое значение как краситель текстиля, с помощью которого можно получить черные и синие оттенки. По



Кафтан, окрашенный индиго и сандаловым деревом (Предположительно начало XVIII в. У манси выполнял роль одежды духа-покровителя. Музей Института археологии и этнографии СО РАН, сборы А.В. Бауло и И.Н. Гемуева)



Выкраски стружками и экстрактом бразильского дерева по алюминиевой протраве



Выкраски синим сандалом по различным протравам



Выкраски стружками сандалового дерева по разным протравам

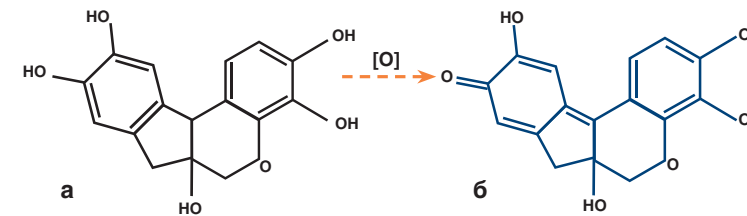


Штаны духа-покровителя. Ярко красная половина выкрашена карминовой кислотой, черная — гематеином (Ханты. Вторая половина XIX в. Музей Института археологии и этнографии СО РАН, сборы А.В. Бауло)

алюминиевой протраве он окрашивает в фиолетовый цвет, по железной — в темно-коричневый, по медной — в зеленовато-черный, по оловянной — в сине-фиолетовый. Используется также для производства чернил пурпурно-красного цвета и в гистологии.

*Бразильское дерево* — общее название древесины некоторых видов рода *Caesalpinia* семейства *цезальпиниевых*. Некоторые виды произрастают и культивируются в азиатских тропиках: в Индии, Малайзии, на острове Шри-Ланка, — некоторые, и в том числе собственно бразильское дерево (*Caesalpinia brasiliensis* L.), — на атлантическом побережье Южной Америки. Их красящие вещества легко растворимы в воде: даже небольшое количество ядровой древесины

Фрагмент шелковой ткани. При увеличении видно, что цвет достигается за счет простого переплетения красных нитей, окрашенных бразильским деревом, и черных, окрашенных синим сандалом (Сборы А.В. Бауло)



Гематеин (а) легко образуется на воздухе в солнечном свете или при УФ-излучении путем окисления гематоксилина (б)

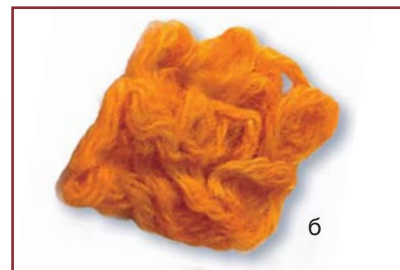


Платье/рубаша женского духа-покровителя. Красные отделки по низу платья и рукавов, а также центральная часть воротника выкрашены красителями бразильского дерева и марены. Желтое сукно канта ворота окрашено лютеолином и апигенином, набивной рисунок — танинами, красный узор — красителями марены (Ханты. Конец XVIII — начало XIX в. Музей ИАЭТ СО РАН, сборы А.В. Бауло)

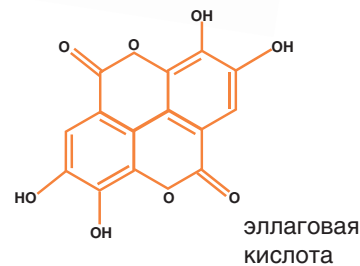
позволяет получить темно-красный раствор. Экстракт бразильского дерева по алюминию окрашивает в различные тона красного цвета, по другим протравам — в различные тона коричневого (от песочного до шоколадного). Основное красящее вещество бразильского дерева — *бразилеин* — родственен гематеину и так же легко образуется на свету при окислении предшественника.

К *сандаловым деревьям* относят растения рода *Pterocarpus* и близкого ему рода *Vaphia* из семейства бобовых. Местом возникновения первого является Юго-Восточная Индия, Цейлон. Около 100 видов рода *Vaphia* произрастает в Южной Африке, на островах Мадагаскар, Калимантан и на Филиппинских островах.

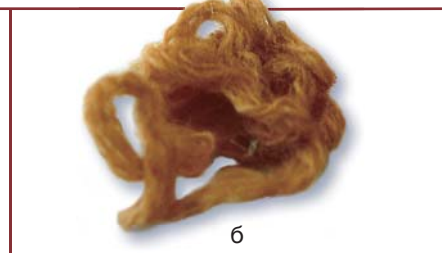
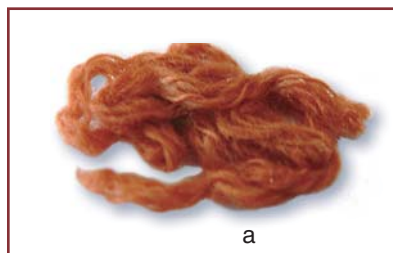
Опилки или стружка сандаловых деревьев применяются для окрашивания шерсти и хлопка в красные и коричневые тона. Красение происходит как по протраве, так и непосредственно. Выкраски кислотопрочны, но неустойчивы к свету и щелочам. В настоящее время сандаловое дерево используется преимущественно в пищевой промышленности, для подкрашивания морепродуктов, мясopодуKтов и алкогольных напитков.



Выкраски танином без протравы (а) и по оловянной протраве (б)



Паразитические образования на дубе — галлы (от лат. galla — чернильный орешек) — раньше использовались для приготовления черных чернил



а

б

в

г

Выкраски ольховником (а), молочаем (б), чистотелом (в) и корой ольхи (г)

Автор и редакция за предоставленные иллюстративные материалы благодарят д.и.н. Н.В. Полосьмак и д.и.н. А.В. Бауло (ИАиЭт СО РАН), к.б.н. Е.А. Королук и к.б.н. И.И. Баяндину (ЦСБС СО РАН); за предоставленные иллюстративные материалы и помощь в подготовке статьи — к.х.н. В.Г. Васильева, к.х.н. В.И. Маматюка и Г.Г. Балакину (НИОХ СО РАН)

## Коричневый и черный

*Танины* (дубильные вещества) — группа полифенольных соединений растительного происхождения, содержащих большое количество гидроксильных групп. Основа танинов — сложные эфиры галловой и родственных ей кислот, а также эллаговой кислоты и углеводов.

Распространены они повсеместно: в коре, древесине, листьях и плодах растений. Особенно богата танинами кора дуба, каштана, акации, ели, лиственницы, эвкалипта, чая, сумаха, гранатового и хинного деревьев и др. Много танинов (до 75 %) содержится в *галлах* — наростах, образующихся на молодых ветвях и листьях некоторых видов дуба и сумаха под влиянием развития в них вредителей.

Танины использовались в первую очередь для дубления кож, окрашивания в различные тона — от коричневого до черного — и в качестве протравы.

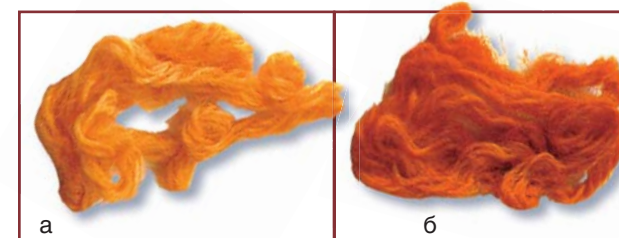
## Сибирская палитра

Необходимо отметить, что по сравнению с мировыми красильными растениями сибирские растения бедны красящими веществами. Тем не менее, они издавна использовались местным населением для окраски холстов, шерстяной пряжи, войлока и дубления кож.

Основными красящими веществами сибирских растений являются танины и флавоноиды — производные *кверцетина*. Так, в эндемичном сибирском растении *рододендроне золотистом* (*Rhododendron aureum* Georgi) находятся *кверцетин*, *кемпферол* и *рутин*. Их содержание в листьях и коре растения различно, поэтому выкраски с помощью коры имеют ярко-желтую окраску, а с помощью листьев — красно-оранжевую.

В результате окрашивания корой *ольховника* (*Duschekia fruticosa* Rupr.) и *молочаем* (*Euphorbia esula* L.) ткани приобретают цвета — от черного и коричневого до желтого и красного. Трава *чистотела большого* (*Chelidonium majus* L.) придает шерсти желто-коричневые оттенки, *зверобоя продырявленного* (*Hypericum perforatum* L.) — коричневые и болотно-желтые.

Всего же сибиряки могли использовать более сотни местных растений, окрашивающих их жизнь пусть не в царственный пурпур, но в цвета, столь созвучные сдержанной красоте окружающего мира.



Выкраски корой (а) и листьями (б) рододендрона. Фото В. Седельникова

Выкраски зверобоем произведены сотрудником Центрального сибирского ботанического сада СО РАН к.б.н. И.И. Баяндиной, проверившей действенность 10-ти рецептов окрашивания зверобоем с различными протравами. В результате получилась шерсть разнообразных оттенков, из которой экспериментатор связала эксклюзивный жакет

