

JUSTYNA MAKOWSKA-WAŚ

Katedra Farmakognozji,

Uniwersytet Jagielloński

Collegium Medicum

ORCID: 0000-0002-9188-1653

IRMA PODOLAK

Katedra Farmakognozji,

Uniwersytet Jagielloński

Collegium Medicum

ORCID: 0000-0002-1251-7192

Błękit i rośliny lecznicze – słów kilka o indygo i nie tylko

Blue color and medicinal plants – a few words about indigo and more

Summary

Until the development of organic chemistry and the production of synthetic dyes in the second half of the 19th century, substances of natural origin were the only source of color compounds. These could be mineral, plant, and animal products, used in the form of raw products (e.g., crushed metals, minerals, animal fragments, or their excretions) and preparations derived from them. Among the plants we find many species that have been used as sources of coloring substances. They were valued primarily in the production of various utility or decorative fabrics and were used to dye natural fibers. Plant extracts or purified fractions of color compounds were also used as pigments in painting, in the illumination of books, and as substances that improve the look of medicines or foodstuffs. Some had medicinal significance *per se*. Among them, a small group of plant substances with a blue color is of special interest.

The most famous natural raw material of this group is indigo (*Indigo*), obtained from *Indigofera tinctoria* L. and its substitutes. Noteworthy is also the less known wood of the logwood (*Haematoxylum campechianum* L.), known as the blue tree. This work presents the history, uses, and therapeutic importance of the above-mentioned raw materials and their contemporary use.

Słowa kluczowe: indygo, *Indigofera tinctoria*, *Isatis tinctoria*, *Haematoxylum campechianum*

Keywords: indigo, *Indigofera tinctoria*, *Isatis tinctoria*, *Haematoxylum campechianum*

Wprowadzenie

Substancje barwiące stosowane były przez człowieka od zarania dziejów. W czasach prehistorycznych wykorzystywano głównie naturalnie występujące minerały, m.in. barwne glinki. Starożytne cywilizacje rozwinęły nie tylko paletę wykorzystywanych barwników, lecz także wprowadziły nowe metody ich otrzymywania. Doskonałym przykładem może być błękit egipski, będący produktem spiekania związków mineralnych, który wytwarzany jest już od co najmniej 3000 lat p.n.e., i który *de facto* uznaje się za pierwszy otrzymany sztucznie barwnik¹.

Paleta barwników bazujących na związkach pochodzenia naturalnego, w tym pigmentach mineralnych, związkach nieorganicznych, barwnikach roślinnych i zwierzęcych, a niekiedy na produktach będących połączeniem wymienionych źródeł, pozostała niezmienna aż do XIX w., kiedy to rozwój chemii organicznej otworzył nowe i niewyczerpane możliwości tworzenia barwników syntetycznych. Warto wspomnieć, że procesy otrzymywania niektórych barwników naturalnych jeszcze w czasach starożytnych były niezwykle czasochłonne, niestety szereg przepisów uległo zapomnieniu, jak w przypadku *purpury tyryjskiej*².

¹ J. Trąbska, *Barwny świat pigmentów mineralnych – od prehistorii do wieku XVIII*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2021, s. 95–97.

² *Purpura tyryjska* ma barwę o głębokim odcieniu różowo-fioletowym, kolor zaś warunkuje pochodna indyga (6, 6-dibromoindigo). Barwnik ten otrzymywali Fenicjanie już od XII w. p.n.e. (nazwa pochodzi od starożytnego miasta Tyr – obecnie Sur w Libanie), choć na Krecie produkcję rozpoczęto ok. XX–XVIII w. p.n.e. Pozyskiwano ją z kilku gatunków drapieżnych ślimaków morskich z rodziny rozkolcowatych, gł. *Bolinus brandaris* (syn. *Murex brandaris*). Barwnik otrzymywano ze śluzowatej substancji wytwarzanej w specjalnych gruczołach, a służącej ślimakom do znieczulania ofiar. Przyjmuje się, że 1 m² tkaniny farbowano barwnikiem otrzymanym z ok. 17 tys. ślimaków (z 12 tys. sztuk można otrzymać 1,4 g czystego związku), stąd barwa purpury zarezerwowana była wyłącznie dla cesarzy. Z innych gatunków ślimaków otrzymywano barwniki o zbliżonych odcieniach, m.in. ciemnoniebieski *techelet*. Por. *Szkarłatniki, czyli jak Fenicjanie barwili szaty*, Muzeum Przyrodnicze. Uniwersytet Wrocławski, <http://www.muzeum-przyrodnicze.uni.wroc.pl/index.php?go=ciekawe-eksponaty-purpura-tyryjska> [dostęp 24.08.2022]; C.J. Cooksey, *Tyrian Purple: 6,6'-dibromoindigo and related compounds*, „Molecules” 2001, nr 6, s. 736–769; P.F. Schatz, *Indigo and Tyrian Purple – in nature and in the lab*, „Journal of Chemical Education” 2001, no. 78, vol. 11, s. 1442–1443.

Barwniki tak naprawdę towarzyszą nam w niemal każdej dziedzinie życia. Były cenione zwłaszcza do produkcji rozmaitych tkanin, użytkowych bądź ozdobnych, służąc do farbowania włókien naturalnych. Używano ich również jako pigmentów w malarstwie, przy iluminacji ksiąg, a także jako substancji poprawiających wygląd leków lub środków spożywczych. Zróżnicowanie kolorów, np. tkanin, uzyskiwano przez zmianę intensywności (nasycenia) koloru, wielokrotne barwienie różnymi kolorami (mieszanie barw) czy zaprawianie tkaniny np. solami metali.

Z użytkowego punktu widzenia wśród substancji barwiących różni się barwniki i pigmenty. Te pierwsze są grupą zróżnicowaną chemicznie, a podział opiera się m.in. na ich budowie strukturalnej, możliwości tworzenia kationów lub anionów oraz rozpuszczalności. Natomiast pigmentami nazywa się najczęściej nierozpuszczalne w wodzie substancje (organiczne, nieorganiczne i nieorganiczno-organiczne), zdolne w stanie rozproszonym do trwałego barwienia innych materiałów, a więc np. po rozdrobnieniu i związaniu ze spoiwem dawać farbę malarską³.

W historii ludzkości barwniki o kolorze niebieskim zostały prawdopodobnie wprowadzone najpóźniej, ocenia się, że w okresie neolitu, barwa ta nie występuje bowiem na wcześniejszych malowidłach. Świadczą o tym przetrwałe artefakty o charakterze użytkowym czy artystycznym, zwłaszcza brak tego koloru w najstarszych zachowanych zabytkach malowideł naskalnych. Co ciekawe, nieumiejętność odtworzenia tego koloru potwierdzają także ślady w starożytnych językach, w których brakowało słowa określającego jednoznacznie zakres barwy niebieskiej⁴.

³ Definicja na podstawie *Słownika chemii praktycznej*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1992, s. 310–311. Wśród pigmentów rozróżnia się związki, których sole rozpuszczalne są w wodzie (do tych należą barwniki kadziowe i siarkowe) lub niekiedy rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Do typowych pigmentów można zaliczyć przede wszystkim substancje mineralne, które nie wchodzą w reakcje z podłożem (np. glina), barwią ją przez pokrycie cienką warstwą. Należą do nich m.in. błękit pruski {heksacyjanożelazian(II) żelaza(III), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ }, ultramaryna (głównie lapis lazuli, por. przypis 11), cynober (siarczek rtęci, HgS), minia ołowiowa [mieszany tlenek ołowiu(II) i ołowiu(IV)], a także kreda, grafit czy ochry i umbry.

⁴ J. Trąbska, op. cit., s. 15, 95; K.G. Gilbert (nee Stoker), D.T. Cooke, *Dyes from plants: past usage, present understanding and potential*, „Plant Growth Regulation” 2001, nr 34, s. 57–69; M.M. Sassi, *The sea was never blue*, Aeon, 31.07.2017, <https://aeon.co/essays/can-we-hope-to-understand-how-the-greeks-saw-their-world> [dostęp 30.03.2022]; J. Jones, *Why most ancient civilizations had no word for the color blue*, Open Culture, 9.06.2021, <https://www.openculture.com/2021/06/why-most-ancient-civilizations-had-no-word-for-the-color-blue.html> [dostęp 30.03.2022].

Jednymi z ważniejszych barwników były te pochodzenia mineralnego. Wspomniany wcześniej **błękit egipski** stosowany był już ponad 3000 lat p.n.e. na terenie Egiptu, a strzeżona receptura bazowała prawdopodobnie na minerałach otrzymywanych z lawy Wezuwiusza. Spół jego otrzymywania opisał w swym dziele *De Architectura* Witruwiusz (I w. p.n.e.), nazywając błękitny barwnik stosowany w Egipcie *caeruleum*. Przygotowywano go, mieszając rodzimy minerał natron (soda naturalna, czyli węglan wapnia), piasek (krzemionka) i opiłki cypryjskiej miedzi. Tak uzyskaną masę zwilżano i formowano w kule, które następnie prażono w piecach (spiekano), a przed użyciem rozcierano na miazgi proszek⁵. Błękit egipski stosowany był do ozdabiania ścian w świątyniach i pałacach, sarkofagów, ozdób itd., także jeszcze w czasach Cesarstwa Rzymskiego⁶.

Analogicznym pigmentem, którego receptura otrzymywania jest współcześnie częściowo zapomniana i niełatwa do odtworzenia, jest **błękit Majów**. Reprezentuje on tzw. pigment kompozytowy (złożony), zawierający w swym składzie głównie pałygorskit (minerał z grupy krzemianów o barwie białej, szarawej lub żółtawej) z dodatkiem indyga – niebieskiego barwnika pochodzenia roślinnego, który jest głównym bohaterem niniejszego opracowania⁷. Nietypowy skład – indygo osadzone na włóknistym krzemianie – powoduje znaczną trwałość tego pigmentu oraz niewrażliwość na czynniki fizyczne i chemiczne. Choć

⁵ Mimo powszechnego użycia w okresie starożytnego Egiptu zachowało się mało zapisów dotyczących jego otrzymywania. Witruwiusz w dziele *De Architectura* (księga VII, rozdz. 11, 1–2; ok. I w. p.n.e.) opisuje otrzymywanie barwnika nazwanego *caeruleum* sposobem pochodzącym ponoć z Aleksandrii, z użyciem piasku, sody (natronu) i cypryjskiej miedzi. Teofrast odnosi błękit do materiału, który nazywał *kyanos*, wspomina o nim również Pliniusz w swej *Historii Naturalnej*. Błękit egipski to sztuczny stop składający się z krystalicznego związku krzemu, miedzi i wapnia (stanowiący krzemian wapniowo-miedziowy CaO-CuO-4SiO).

⁶ Określany także nazwami: błękit pompejański, aleksandryjski, pozuolański. Jego wykorzystywanie obejmuje okres od późnej epoki brązu (ok. 1300 r. p.n.e.) do V w. n.e. W średniowieczu jego użycie praktycznie zanikło, a receptura uległa zapomnieniu. Jako ciekawostkę można dodać, że zastosowanie błękitu egipskiego rozpoznawane jest sporadycznie w malarstwie średniowiecznym, co spowodowane jest najprawdopodobniej odnalezieniem lokalnych, niewielkich magazynów tego pigmentu pozostałych z czasów rzymskich. J. Trąbska, op. cit., s. 95–96.

⁷ Indygo do produkcji błękitu Majów pozyskiwane było z liści gatunków indygowca *Indigofera* sp. występujących na stanowiskach naturalnych na obszarze Mezoameryki, nazywanych *añil* lub *xiuquitlil*. Produkt połączenia ze składnikiem mineralnym (pałygorskitem lub sepiolitem) tworzy kompozycję $\text{Si}_8(\text{Mg}_2\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Możliwe, że podczas przygotowania błękitu wykorzystywano także palony kopal (żywicę) w formie kadzidła. A. Doménech-Carbó et al., *Composition and color of Maya Blue: re-examination of literature data based on the dehydroindigo model*, „Journal of Physical Chemistry C” 2019, no. 123, vol. 1, s. 770–782; J. Trąbska, op. cit., s. 97–98.

stosowana obecnie nazwa pochodzi z połowy XX w., to pigment ten otrzymany był na terenie Mezoameryki prekolumbijskiej od ponad tysiąca lat, aż do XVI w. Barwa błękitu Majów oscyluje od jasnego turkusowego do odcieni ciemnej zieleni⁸. Wobec braku zachowanych opisów wytwarzania jego odtworzenie było dla naukowców znacznym wyzwaniem. Recepturę udało się potwierdzić dopiero w latach 60. ubiegłego wieku⁹. Błękit Majów wykorzystywany był w rytuałach religijnych, do dekorowania ścian, ceramiki, rzeźb oraz kodeksów, a także w celach leczniczych¹⁰.

Jednym z najcenniejszych mineralnych źródeł pigmentu błękitnego była także skała metamorficzna *lapis lazuli*, której głównym składnikiem jest lazuryt¹¹. Naturalne pokłady tego minerału znajdują się poza Europą, dokąd przybywały drogą morską z Azji, głównie z kopalń Badachschanu w dzisiejszym Afganistanie. Pigment otrzymany przez sproszkowanie lapis lazuli nazwano – ze względu na zamorskie pochodzenie – ultramaryną (łac. *ultramarinus* – zza morza). Barwa może być zmienna, od głębokiego błękitu do odcieni zieleni. Z powodu ograniczonych złóż naturalnych i odległego pochodzenia, uznany był za jeden z najcenniejszych pigmentów malarskich, a w okresie renesansu zyskał nawet wartość wyższą niż złoto. Wykorzystywano go do iluminowania ksiąg i w malarstwie sakralnym m.in. do malowania szat maryjnych, stając się także elementem tej ikonografii. Ultramarynę naturalną zastąpił w pierwszej połowie XIX w. barwnik syntetyczny,

⁸ Na zielonkawy odcień pigmentu ma prawdopodobnie wpływ obecność dehydroindygo (w kolorze żółtym), które powstaje podczas jego ogrzewania, oraz sposób przygotowywania tego kompozytu organiczno-mineralnego. Por. A. Doménech-Carbó et al., *On the dehydroindigo contribution to Maya Blue*, „Journal of Materials Science” 2013, nr 48, s. 7171–7183.

⁹ M. Łukarska, A. Zywert, S. Kowalak, *Błękit Majów, jedno z najważniejszych osiągnięć Mezoameryki*, „Wiadomości Chemiczne” 2012, no. 66, vol. 7–8, s. 715–739; D.E. Arnold i wsp., *The first direct evidence for the production of Maya Blue: rediscovery of a technology*, „Antiquity” 2008, nr 82, s. 151–164; D.E. Arnold, *Maya Blue*, [w:] E. Selin (red.), *Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures*, Dordrecht 2015, s. 1–5, https://doi.org/10.1007/978-94-007-3934-5_10170-2 [dostęp 30.08.2022].

¹⁰ D.E. Arnold, op. cit.

¹¹ Lazuryt to minerał z gromady krzemianów, grupy skaleniowców. Przybliżony wzór chemiczny to: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Obok lazurytu (zawartość ok. 25–40%), w lapis lazuli występują także inne minerały, jak kalcyt, piryt czy mika. Kolor skały zależy od rozmieszczenia poszczególnych minerałów i ich zawartości. Lapis lazuli aż do XVI w. pozyskiwano z terenu dzisiejszego Afganistanu, natomiast prawdopodobnie już w Europie, m.in. w Wenecji, wytwarzano właściwy pigment malarski – ultramarynę, przez zmielenie i ucieranie na mokro przesianego dokładnie surowca (wydajność tej metody jest niewielka, ok. 2%). J. Trąbska, op. cit., s. 90–95; *Lapis lazuli*, Mindat.org, <https://www.mindat.org/min-2330.html> [dostęp 18.07.2022].

co znacznie obniżyło jego cenę, a także zwiększyło możliwe zastosowanie. W okresie szczytowej popularności zaczął być nawet dodawany do prania jako optyczny wybielacz. Z odkryciem metody produkcji wiążą się nazwiska dwóch francuskich chemików, Jean-Baptisty Guimeta (1795–1871)¹² oraz Christiana Gmelina (1792–1860)¹³. Proces wynaleziony przez Guimeta w 1826 r. pozostał przez dwa lata tajemnicą handlową, dopiero publikacje Gmelina z 1828 r. własnej wersji procesu otrzymywania sztucznej ultramaryny otworzyły możliwość jej szerokiej produkcji.

Barwnik indygo

Indygo naturalne

Niebieskim barwnikiem pochodzenia naturalnego o największym znaczeniu gospodarczym jest jednak *indygo* (*Indigo*, *Indicum*, *Pigmentum indicum*, *Color Indicus*; Indyg, Indych, Indycht, Błękit indyjski, Błękit zamorski). Nazwę wywodzi się od słów *indicum* lub *indicon*, odnoszącą się do pochodzenia indyga z Indii¹⁴.

Na początku wyjaśnijmy terminologię, która jest niejednoznaczna. Nazwą *indygo* (ang. *indigo*) określa się bowiem zarówno barwny produkt handlowy w postaci stałej, związek chemiczny warunkujący jego ciemnoniebieski kolor (syn. błękit indygowy – ang. *indigo blue*, indygotyna – ang. *indigotin*), jak i rośliny, z których był pozyskiwany. W niniejszej pracy, dla lepszej czytelności, przyjęto nazwę indygo dla produktu handlowego, natomiast dla związku błękit indygowy.

Naturalne indygo pozyskiwać można z roślin należących do różnych gatunków, rodzajów, a nawet rodzin botanicznych. W strefie

¹² Jean-Baptiste Guimet (1795–1871), francuski chemik. Po ukończeniu *École polytechnique* w Paryżu pracował od 1818 r. w administracji państwowej prochu i saletry. W 1826 r. odkrył, a następnie udoskonalił proces produkcji ultramaryny, bazując na mieszaninie dwutlenku krzemu, tlenku glinu, siarki i węgla sodu. Dzięki temu otrzymał dwa lata później nagrodę *Société d'encouragement pour l'industrie Nationale* – dla odkrywcy syntetycznej metody otrzymywania tego drogiego barwnika. W 1834 r. założył na przedmieściach Lyonu fabrykę ultramaryny (zwanego także Guimet bleu).

¹³ Christian Gottlob Gmelin (1792–1860), niemiecki chemik, doktor medycyny (1814). Od 1817 r. profesor zwyczajny chemii i farmacji Uniwersytetu w Tubingen. Pracował m.in. w dziedzinie spektroskopii, w tym analizy płomieniowej związków litu. W 1828 r. opublikował sposób otrzymywania sztucznej ultramaryny, dzięki czemu możliwe było otrzymywanie przemysłowe tego barwnika. W swojej publikacji Gmelin stwierdził, że głównymi składnikami ultramaryny są krzemionka, tlenek glinu i soda, natomiast kolor warunkuje obecność siarki.

¹⁴ W. Czajkowski, *Indygo – historia i terażniejszość*, [w:] *XXX Seminarium Polskich Kolorystów. Osiągnięcia wykańczalnictwa i jego przyszłość*, Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 2014, s. 10–18.

tropikalnej czy subtropikalnej źródłem tego barwnika były głównie indygowce, a więc rośliny z rodzaju *Indigofera sp.*, do którego należy ponad 350 gatunków. W Europie, w rejonach klimatu umiarkowanego, najważniejszą rośliną indygodajną był urzet barwierski (*Isatis tinctoria L.*). Roślinne źródła indyga omówiono w dalszej części pracy (rozdział 2).

Indygo to proszek bez wyraźnego smaku i zapachu, którego barwa zmienia się od ciemnoniebieskiego do fioletowego. Barwnik występował w handlu w postaci bloków lub kawałków o różnych kształtach, a jego forma często wskazywała pochodzenie produktu. Po potarciu nabierał silnego metalicznego, złotego lub miedzianego połysku. Preferowany był produkt, który w ten sposób nabierał największego blasku, był najjaśniejszy i miał piękny ciemnoniebieski odcień. Kawałki indyga są łatwe do złamania lub skruszenia. Świeżo rozłamane powinny mieć matową, jednolitą, drobnoziarnistą i czysto niebieską powierzchnię. Produkt dobrej jakości jest puszysty, w formie kawałków unosi się na powierzchni wody. Indygo nie rozpuszcza się w wodzie, podobnie jak w alkoholu, alkaliach i słabych kwasach, natomiast jest rozpuszczalne w bezwodniku ftalowym i anilinie.

Handlowe sorty indyga rozróżniano według pochodzenia, a więc rejonu świata oraz kraju (miasta, portu), który go dostarczał. Klasyfikacja indyga jako artykułu handlowego uwzględniała trzy główne odmiany: indyjską (wschodnioindyjską, azjatycką), zachodnioindyjską (z obu kontynentów amerykańskich) oraz afrykańską. Najbardziej cenione było indygo bengalskie (*Indigo Bengal*), które występowało w formie sześciangu, oraz indygo gwatemalskie (*Indigo Guatemala, flora indigo*) w nieregularnych kawałkach, o fioletowo-niebieskiej barwie i najjaśniejsze ze wszystkich. Inne, częściej spotykane sorty to *Indigo Madras*, *Indigo Java*, *Indigo Manilla*, *Indigo Isle de France*, *Indigo Burbon*, *Indigo Carolina*, *Indigo Brasil* czy *Indigo Carracas*. W handlu w XIX w. przeważały odmiany wschodnioindyjskie, a indygo pochodzące z Bengaluru dzielono jeszcze na kilka podrodzajów, nazwanych od miejsca produkcji lub większych ośrodków handlowych (jak Bengal, Madras, Manilla, Benares, Tirboot, Oude). Surowiec pochodzący z Ameryki Północnej przewożony był zwykle w beczkach lub skrzyniach, natomiast z Ameryki Południowej w większych seronach¹⁵ lub małych torbach ze skóry. Najczęściej spotykane sorty indyga wraz

¹⁵ Serona – rodzaj torby wykonanej ze skóry zwierzęcej, wykorzystywanej do pakowania i transportu surowców roślinnych. Tego typu opakowania były charakterystyczne dla surowców z Ameryki Południowej, jak np. kory chinowej.

z ich cechami charakterystycznymi zestawiono według rejonu pochodzenia w Tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie sortów indyga pojawiających się w handlu w XIX w.

Rejon pochodzenia	Sorty handlowe indyga	Cechy charakterystyczne
Indie Wschodnie (Indie, Azja)	<i>Indigo Bengal</i>	Miało wiele odmian, różniących się barwą – kolory jasnoniebieskie i fioletowe. Raczej wysoka jakość, niższą miały odmiany <i>Indigo Kurpah</i> i <i>Indigo Oude</i> . Zwykle małe sześciennie cegiełki ze znakiem producenta, pakowane do dużych skrzyń.
	<i>Indigo Madras</i>	Podobne do <i>Indigo Bengal</i> , zwykle twardsze, szorstkie w dotyku. Kolor matowoniebieski, ciemny do szarości lub czerni. Gorszej jakości.
	<i>Indigo Coromandel</i> (<i>Coromandelu</i>)	Podobne do <i>Indigo Bengal</i> , ale twardsze, trudne do złamania. Niekiedy z piaskiem. Barwa niebieska, z zielenią, szarością lub czernią. Powierzchnia często pokryta zielonkawym nalotem.
	<i>Indigo Manilla</i>	Wydłużone płaskie cegły, do ok. kilograma. Kolor niebiesko-fioletowy. Struktura lekka, nieco porowata, zawierało mniej barwnika niż <i>Indigo Bengal</i> .
	<i>Indigo Java</i>	Podobne do <i>Indigo Bengal</i> , kwadratowe cegły, delikatna struktura jak miękka pasta. Kolor niebieski do niebiesko-fioletowego.
Indie Zachodnie (Ameryka Środkowa)	<i>Indigo Guatimala</i> (<i>Guatemala</i>)	Jakość porównywalna z <i>Indigo Bengal</i> . Kwadratowe cegły lub często w nieregularnych kawałkach (kruszy się). Kolor jasnoniebieski, delikatna struktura, duża zawartość barwnika. Rozróżniano odmiany (tiffate – b. rzadkie, flor, sobre, corte), zależne od sposobu przygotowania i o zmniejszającej się jakości. Serony (opakowania zbiorcze) mogły mieć wagę ok. 70 kg.
	<i>Indigo Caraccas</i>	Dość porowate, często z mieszanymi cechami. Wielkością dorównuje <i>Indigo Guatimala</i> , serony mogły mieć wagę 50–55 kg.

	<i>Indigo Brasil</i>	Twarde, na zewnątrz szaro-zielonkawe, wewnątrz miedziano-niebieskie. Małe, kwadratowe cegiełki lub nieregularne kawałki, często z mieszanymi cechami. Uznane za gorszej jakości.
	<i>Indigo Paraguay</i>	Stosunkowo dobrej jakości.
	<i>Indigo St. Domingo</i> (także z Jamajki, Martyniki i Gwadelupy)	Różnej jakości (np. z Jamajki ciężkie i zaw. mało barwnika)
	<i>Indigo Mexique (Mexico)</i>	Jakością zbliżony do <i>Indigo Guatimala</i> .
	<i>Indigo Louisiana</i>	Stosunkowo słabej jakości, zawierało mniej barwnika. Twarde i ciężkie.
	<i>Indigo Carolina</i>	Jakością zbliżone do <i>Indigo Louisiana</i> .
Afryka	<i>Indigo Bourbon</i>	Twarde i szorstkie, zwykle zawierało widoczne fragmenty wapna. Małe kwadratowe cegiełki. Uznane za gorszej jakości.
	<i>Indigo Egipt</i>	Kolor jasnoniebieski lub niebieskofioletowy, drobna struktura, często zawierało piasek. Dobrej jakości, ale rzadkie w handlu.
	<i>Indigo Senegal</i>	Lekka struktura, zwykle zawierało więcej piasku niż inne rodzaje.
	<i>Indigo Isle de France</i> (np. <i>Indigo Mauritie</i>)	Kolor szaro-niebieski, struktura chropowata, ale lekka.

Źródło: opracowano na podstawie: S. Muspratt, *Chemistry, theoretical, practical, and analytical: as applied and relating to the arts and manufactures*, t. 3, William Mackenzie, London 1853, s. 587–588; O. Berg, *Pharmazeutische Warenkunde*, R. Gaertner, Berlin 1863, s. 644–645; F.J. Matthyssens, *Manuel de matière commerciale ou Traité des marchandises*, Impr. Fontaine et Gevaert, Anvers 1866, s. 333–337; N.J.B.G. Guibourt, *Histoire naturelle des drogues simples*, t. 3, J.-B. Baillièrre et fils, Paris 1876, s. 481–483; B. Fischer, C. Hartwich (red.), *Hagers Handbuch der Pharmaceutischen Praxis für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medicinalbeamte*, Zweiter Band, Springer-Verlag, Berlin 1902, s. 123–124.

Sorty handlowe różniły się zawartością błękitu indygowego (związku odpowiedzialnego za barwę ciemnoniebieską, por. dalej) w zakresie nawet 20–90%, średnio osiągając 40–50% masy. Stąd tak istotne było rozróżnianie poszczególnych produktów. Indygo w kolorze fioletowym, czerwonym, szkarłatnym lub miedzianym oraz gęste, z błyszczącymi pęknięciami było mniej bogate w błękit indygowy, a więc

mniej wydajne i gorszej jakości. Bywało także fałszowane skrobią kukurydzianą lub błękitem pruskim, niekiedy także frakcją indyga gorszej jakości (otrzymanego z urzetu zmieszanego z kredą)¹⁶.

Prekursorem niebieskiego barwnika obecnego w komórkach roślinnych różnych gatunków indygowców jest przede wszystkim indykan¹⁷. To związek o budowie glikozydowej, bezbarwny i łatwo rozpuszczalny w wodzie. Jest metabolitem roślinnym, powstającym z tryptofanu, aminokwasu zawierającego charakterystyczny układ heterocykliczny indolu. Indykan dość łatwo hydrolizuje, uwalniając β -D-glukozę i indoksył. Ekspozycja na powietrze (a dokładnie tlen warunkujący proces oksydacji) powoduje przekształcenie indoksyłu do błękitu indygowego¹⁸ – nierozpuszczalnego w wodzie związku o charakterystycznej ciemnoniebieskiej barwie, co przedstawiono na Ryc. 1. Cechą błękitu indygowego jest możliwość przechodzenia pod wpływem czynników redukujących w formę bezbarwną, tzw. leukoindygo (Ryc. 2).

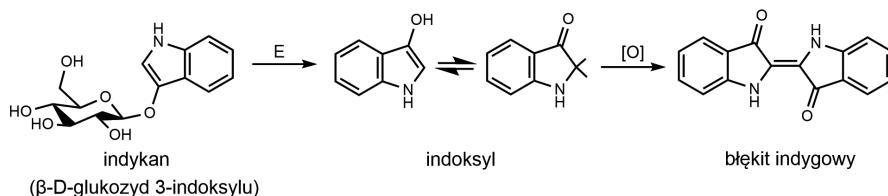
Produkt handlowy, znany jako *Indigo*, zawiera zróżnicowaną zawartość ciemnoniebieskiego błękitu indygowego, a także innych pochodnych związków (m.in. różowo zabarwionego indygokarminu), co opisano w dalszej części rozdziału. Związki te znajdziemy we wszystkich formach indyga dostępnego w handlu, niezależnie od źródła roślinnego, z którego jest otrzymywane.

Indygo wschodnioindyjskie, którego przykładem jest m.in. *Indigo Bengal*, otrzymywane było najczęściej z gatunku *Indigofera tinctoria* L., w którym zawartość prekursora – indykanu – oscyluje na poziomie 0,2–0,8%. Główne etapy tego procesu przedstawiono na fotografiach wykonanych w Indiach pod koniec XIX w. (Ryc. 3). Rośliny zbierano z pól nawet do czterech razy w roku w zależności od rejonu upraw (w Indiach 3–4 razy, natomiast w Ameryce 2 razy), choć to pierwszy

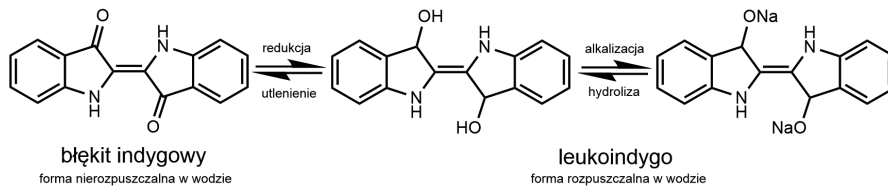
¹⁶ J.W.A. Wigand, *Lehrbuch der Pharmakognosie*, Hirschwald, Berlin 1863, s. 260. Błękit pruski (błękit berliński, błękit Turnbulla), to związek nieorganiczny o barwie ciemnoniebieskiej. Chemicznie stanowi heksacyjanożelazian(II) żelaza(III) o wzorze $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, otrzymany został po raz pierwszy w 1709 r. przez Johanna K. Dippela (1673–1734).

¹⁷ Indykan jest prekursorem błękitu indygowego w gatunkach z rodzaju *Indigofera* sp. oraz *Polygonum tinctorium*, natomiast w drugim co do ważności źródle barwnika, urzecie barwierskim (*Isatis tinctoria* L.), powstaje on głównie z isatanu A i B.

¹⁸ Błękit indygowy to synonim indygo jako związku chemicznego o następującej strukturze: 2,2'-bis(2,3-dihydro-3-oksoindololiden), nazwa uproszczona wg IUPAC. Należy do grupy barwników kadziowych (VAT Blue 1). Szczegółowe informacje znaleźć można w bazach chemicznych, zgodnie z numerami identyfikującymi tę substancję (CAS: 482-89-3; PubChem: 5318432). Kolejnym często stosowanym synonimem tego związku jest indygotyna (ang. *indigotin*). Jednak należy pamiętać, że pod tą polską nazwą funkcjonuje obecnie również pochodna disulfonowa, czyli karmin indygo (ang. *indigotine*) – por. przypis 41.



Rycina 1. Proces powstawania błękitu indygowego z indykanu, zawartego w gatunkach z rodzaju *Indigofera sp.*



Rycina 2. Reakcja przechodzenia błękitu indygowego do formy tzw. leukoindyga

zbiór dostarczał największej ilości barwnika. Najczęściej przerabiano świeże rośliny, natomiast na wybrzeżu Coromandel (Indie) używano surowca podsuszonego. Ścięte rośliny umieszczano warstwami w dużych kadziach, obciążano je i zalewano wodą, gdzie dość szybko zaczynały fermentować. Proces prowadzono aż do pojawienia się zielonkawego koloru roztworu i opalizującej obfitej piany na powierzchni. Zwykle po około 12–15 godzinach, kiedy ilość piany się zmniejszała i przybierała barwę fioletową lub miedzianoczerwoną, żółtawy płyn spuszczano do drugiego, dolnego pojemnika i prowadzono intensywnie napowietrzanie. Wykonywano to zazwyczaj przez staranne i energiczne mieszanie drewnianymi łopatkami lub tyczkami przypominającymi huśtawki (a maszynowo przez koła z łopatkami), przez ok. 0,5 do 2 godzin. Po pewnym czasie z roztworu zaczynał wypadać barwnik, którego aglomeraty były rozbijane na drobniejsze cząstki. Kiedy roztwór z zielonkawego i nieco mętnego, stawał się niebieski i przejrzysty, dodawano do niego pewną ilość wody wapiennej lub innych alkaliów, co znacznie ułatwia wytrącanie indygo w postaci gęstego i drobnego osadu, może jednak obniżyć jego jakość. Zbyt długie prowadzenie fermentacji również nie wpływało korzystnie na jakość ostatecznego produktu. Roztwór pozostawiano do opadnięcia indyga, a wodę zlewano znad osadu. Istotnym elementem pozyskiwania indygo był proces napowietrzania, dzięki któremu powstaje barwnik w opisanym powyżej procesie oksydacji. Przepłukany osad odsączano i natychmiast umieszczano w płaskich, dużych pudełkach z perforowanym dnem wyłożonym bawełną w celu odprowadzenia nadmiaru



Rycina 3. Wytwarzanie indyga w Allahabad w Indiach (1877 r.): układanie roślin w kadziach, ręczne napowietrzanie kadzi, krojenie indyga. Fot. Oscar Mallitte.

pływu¹⁹. Po wysuszeniu w cieniu formowano ostateczne porcje barwnika, krojąc je drutem na mniejsze, regularne kawałki. Te dosuszano w przewiewnych suszarniach, niekiedy też w piecu. Z 70 roślin można było otrzymać ok. 0,5 kg indygo.

W procesie farbowania tkanin indygiem przyjmuje się odwrotne podejście niż w metodzie otrzymywania. Barwnik indygo (naturalny lub syntetyczny) rozpuszcza się w wodzie dopiero w obecności alkalicznej substancji redukującej błękit indygowy do bezbarwnej formy leuko (rozpuszczalnej w wodzie – por. Ryc. 2). W powstałej zielonkawej kąpieli moczy się tkaninę. Środkami dodawanymi do kąpieli wodnej był mocz lub potaż (popiół roślinny, zaw. węglan potasu), od XVIII w. jako czynniki redukujące wykorzystywano sproszkowany cynk, podsiarczyn sodu [ditionin(III) sodu, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$], aury pigment (siarczek arsenu, As_2S_3) czy witriol żelazny [siarczan(VI) żelaza, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]²⁰.

¹⁹ S. Muspratt, op. cit., s. 584–586; J. Trapp, *Farmakognozja*, t. 2, Drukarnia Gazety Polskiej, Warszawa 1869, s. 308–309; O. Berg, op. cit., s. 643–646; N.J.B.G. Guibourt, op. cit., s. 482–483.

²⁰ M. Gulmini i wsp., *Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach*, „Dyes and Pigments” 2013, vol. 98, no. 1, s. 136–145.

Następnie tkaninę należy wyciągnąć z kadzi (kąpieli w barwniku) i poddać działaniu powietrza (reoksydacji), które powoduje, że impregnowane barwnikiem włókna tkaniny przyjmują niebieską barwę. Jej intensywność można zwiększyć przez kilkukrotne powtórzenie procesu farbowania.

Początkowo indygo docierające do starożytnej Grecji i Rzymu lądowymi drogami handlowymi z Indii uznawano za produkt mineralny. Dopiero Marco Polo w czasie swej podróży po Azji w XII w. zobaczył, że barwnik ten produkowany jest z roślin. Łatwiej dostępne indygo pojawiło się w Europie na początku XVI w., przyplływając do hollenderskich portów dzięki odkrytej nowej morskiej drodze do Indii. Nadmierna podaż tego tropikalnego barwnika o wyższej jakości niż dotychczas stosowany urzet barwierski (por. rozdz. 2) zaczęła stanowić konkurencję dla rodzimych upraw i przetwórstwa tej rośliny. Aż do połowy XVII stulecia dążono więc do ograniczenia jego użycia w poszczególnych krajach europejskich. W Anglii czy Niemczech (rejon Turynii był jednym z największych ośrodków produkcji tego barwnika) były to wydane przez władców zakazy sprowadzania oraz stosowania indyga z Indii pod groźbą kary. Jednak nie udało się zatrzymać rozpowszechniania zastosowania wciąż jeszcze drogiego, lecz wydajnego produktu z dalekich Indii. Ze względu na wyższą zawartość barwnika w indygowcach (*Indigofera sp.*) oraz stosunkowo dużą łatwość uprawy rośliny te stały się głównym źródłem indyga, które pod koniec XVII w. w dużej mierze zastąpiło mniej wydajny urzet. W tym samym okresie rozpoczęła się produkcja indyga na szeroką skalę w koloniach Nowego Świata. Hiszpanie, po odkryciu gatunku amerykańskiego (*Indigofera suffruticosa*, dawniej *I. anil*), wprowadzili jego uprawy na znacznych terenach, m.in. w Gwatemali. Podobnie działo się na terenach skolonizowanych przez Anglików i Francuzów w Indiach Zachodnich. Obszary tropikalnych kolonii, w tym w największym stopniu uprawy na terenach Nowego Świata, na pewien czas zdominowały handel indygiem, jednak już pod koniec XVIII w. wyraźny stał się stale powiększający udział w rynku ogólnoświatowym indyga pochodzącego z brytyjskich Indii. W Ameryce Północnej pierwsze próby upraw roślin indygodajnych, które prowadzono w Wirginii i Karolinie Południowej jeszcze przed rokiem 1700, nie były udane. Natomiast przywrócenie upraw w latach 40. XVIII w. podniosło indygo w dość krótkim czasie do rangi jednego z głównych towarów eksportowych²¹. Poza rodzimym gatun-

²¹ Szczególnie znaczenie miała możliwość wspólnej lub zamiennej uprawy z ryżem, pierwszym towarem eksportowym Karoliny Południowej. Ponowne wprowadzenie

kiem *Indigofera caroliniana* do upraw wprowadzono także *I. tinctoria* oraz *I. suffruticosa*²².

Produkcja indyga naturalnego ma również swoje ciemne strony. Od XVII do XIX w. uprawy na dużą skalę na terenach Indii Zachodnich, a szczególnie Ameryki Północnej (od XVIII w.), możliwe były m.in. dzięki wykorzystaniu niewolników z Afryki. Z kolei nasilający się wyzysk miejscowej ludności przez plantatorów i fabrykantów indyga w Indiach skutkowało w latach 1859–1860 powstaniem miejscowych chłopów²³. Od wprowadzenia do obrotu pod koniec XIX w. na skalę przemysłową syntetycznego indyga (czyli czystego błękitu indygowego) zapotrzebowanie na indygo naturalne znacząco zmalało. Produkcja przemysłowa w krótkim czasie doprowadziła do drastycznego obniżenia ceny naturalnego barwnika i przestawienia się znacznej części odbiorców na produkt syntetyczny. Wytwarzanie indyga ze źródeł naturalnych dotychczasowymi metodami prowadzona na szeroką skalę głównie w południowej Azji (w tym przez brytyjskich farmerów w Indiach) stała się nieopłacalna²⁴. W dość krótkim czasie doprowadziło to do upadku większości fabryk indyga naturalnego na świecie. Natomiast w ciągu ostatnich lat w niektórych rejonach m.in. Azji Południowej powoli wracają uprawy i produkcja naturalnego indyga na większą skalę, jako działania poprawiającego sytuację ekonomiczną mieszkańców i stanowiącego alternatywę dla produktu syntetycznego²⁵.

upraw na tym terenie ok. 1742 r. przypisywane jest Elizie Lucas Pinckney, której zasługi są prawdziwe, choć utrwalone w fałszywej legendzie. Przed wojną o niepodległość indygo stanowiło ponad jedną trzecią wartości eksportu z amerykańskich kolonii. Uprawy indyga na tym terenie zanikły ok. 1800 r. wskutek zmniejszającej się opłacalności produkcji wobec dominacji na rynku światowym towaru z brytyjskich Indii. D.L. Coon, *Eliza Lucas Pinckney and the reintroduction of indigo culture in South Carolina*, „Journal of Southern History” 1976, no. 42, vol. 1, s. 61–76.

²² D.H. Rembert Jr., *The indigo of commerce in colonial North America*, „Economic Botany” 1979, no. 33, vol. 2, s. 128–134.

²³ Trwające od lata 1859 r. przez ponad rok zamieszki chłopów uprawiających indygo w Bengalu nazwano buntem indygo (ang. *Indigo revolt*). Po roku specjalnie zawiązana komisja rządowa wprowadziła reformy istniejącego systemu upraw, który dotychczas sprzyjał wyzyskowi chłopów. S. Bhattacharya, *The Indigo Revolt of Bengal*, „Social Scientist” 1977, no. 5, vol. 12, s. 13–23; Indian Culture, *Indigo Revolt in Bengal*, <https://indianculture.gov.in/stories/indigo-revolt-bengal#> [dostęp 15.04.2022].

²⁴ Przykładowo w roku 1895/1896 z Indii wyeksportowano 18,7 tys. ton indyga, natomiast w roku 1913/1914 ta ilość zmniejszyła się do 1 tys. ton. K.G. Gilbert et al., op. cit., s. 59.

²⁵ R. Agustarini et al., *The Development of Indigofera spp. as a source of natural dyes to increase community incomes on Timor Island, Indonesia*, „Economies” 2022, no. 10, vol. 2, s. 49.

Naturalne indygo używano jako środek barwiący w wielu dziedzinach. Od starożytności wykorzystywane było jako pigment malarski czy składnik niebieskich atramentów (również wraz z pigmentami mineralnymi, takimi jak azuryt)²⁶. W medycynie indygo stosowano przeciwko padaczce, w dawce 5–20 gran jednorazowo (ok. 4,2–16,5 g). Po dawane było zazwyczaj w postaci proszków, powidełek lub krążków, z dodatkiem proszku korzennego (*Pulvis aromaticus*, czyli mieszaniny sproszkowanych ziół: kory cynamonowca z owocem kardamonu, kłączeniem imbiru i niekiedy nasieniem muszkatowca lub pieprzu białego). Mogło jednak wywoływać działania niepożądane, w tym zaburzenia pracy nerek, wymioty, biegunkę²⁷. Miało także znaczenie jako środek do barwienia np. niektórych maści. Ponadto wykorzystywano indygo do nadania koloru zielonego, m.in. mieszaniną tego barwnika z kłączem ostryżu (*Rhizoma Curcumae*) barwiono plaster nostrykowy (*Emplastrum Meliloti*)²⁸. Jednak niezależnie od zastosowania w medycynie i farmacji indygo było przede wszystkim produktem farbiarskim (m.in. barwiono nim sukno na mundury wojskowe).

Historyczne próbki indyga

W wielu farmakognostycznych kolekcjach dydaktycznych, szczególnie pochodzących z XIX w., znajdziemy bogate zbiory sortów indyga, które ówczesnie spotykane były w handlu. W krakowskich zbiorach Katedry Farmakognozji UJ CM, w kolekcji założonej w latach 1825–1857 przez profesora Floriana Sawiczewskiego (1797–1876)²⁹, znajduje się pięć rodzajów indyga. Są to: *Indigo Bengalens*, *Indigo Brasiliensis*, *Indigo Caraccas*, *Indigo Manilla*, *Indigo Guatemala*

²⁶ I. Nastova et al., *Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubrication*, „Vibrational Spectroscopy” 2015, nr 78, s. 39–48.

²⁷ J. Trapp, op. cit., s. 311.

²⁸ N.J.B.G. Guibourt, op. cit., s. 486; J. Trapp, op. cit.

²⁹ Florian Sawiczewski (1797–1876), mgr farmacji, doktor medycyny; syn Józefa Sawiczewskiego, profesora farmacji w Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie (w latach 1811–1825). Zastąpił ojca w Katedrze Farmacji UJ (1825–1857), w latach 1830–1851 był również profesorem chemii. Założył bogatą kolekcję farmakognostyczną zachowaną współcześnie. Więcej na temat działalności Sawiczewskiego oraz kolekcji: F.K. Skobel, *Gabinet farmakognostyczny*, [w:] *Zakłady uniwersyteckie w Krakowie*, Kraków 1864, s. 414–449; L. Krówczyński, *Florian Sawiczewski – chemik i farmaceuta krakowski*, „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1959, nr 3, s. 483–493; A. Rzepiela, *Nauczanie farmacji na Uniwersytecie Jagiellońskim w latach 1804–1857*, [w:] Z. Bela (red.), *225 lat Farmacji na Uniwersytecie Jagiellońskim*, Kraków 2008, s. 47–104; J. Makowska-Wąs, A. Rzepiela, I. Podolak, *Florian Sawiczewski (1797–1876), founder of the pharmacognostic collection in Kraków*, „Journal of the History of Collections” 2021, no. 34, vol. 2, s. 275–286.



Rycina 4. Surowce z grupy *Indigo* pochodzące ze zbiorów dawnego Gabinetu Farmakognostycznego UJ, założonego przez prof. Floriana Sawiczewskiego w latach 1825–1857. Kolekcja Katedry Farmakognozji UJ CM. Fot. J. Makowska-Wąs.

(Ryc. 4). Ten zbiór został nieco później uzupełniony kolejnymi okazami indyga, choć bez zróżnicowania sortu lub pochodzenia (dodatkowe 2 okazy), a także próbką barwnika otrzymanego z urzetu.

Dużo bogatszy zbiór barwników indygo znajduje się w zbiorach farmakognostycznych Uniwersytetu w Innsbrucku (Austria). W jednej z największych kolekcji tego typu, nazywanej „Dittrichiana”, przechowywane jest aż 50 okazów handlowych sortów indyga. Nazwa kolekcji pochodzi od nazwiska Josepha Dittricha (1818–1898), praskiego aptekarza i twórcy olbrzymiego zbioru surowców leczniczych pochodzenia naturalnego, którego część zakupiono pod koniec XIX w. do uniwersytetu³⁰.

Warto również wspomnieć o jednej z największych na świecie kolekcji barwników przechowywanej w Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie. Pośród ok. 500 eksponatów barwników pochodzenia naturalnego znajdują się także próbki indyga naturalnego oraz syntetycznego. W kolekcji tej oglądać można także pierwsze otrzymane syntetycznie barwniki, jak moweinę czy alizarynę, a także przędze i tkaniny farbowane prezentowanymi barwnikami³¹.

³⁰ *Die Pharmaziehistorische Sammlung „Dittrichiana”*, <https://www.uibk.ac.at/forschung/sammlungen/dittrichiana/index.html.de> [dostęp 14.08.2020].

³¹ H. Hartmann, *The historical dyestuff collection at the Technical University Dresden: a cultural–historical treasure and a rich source of light-absorbing materials with*

Dawniej w wielu miastach korzystanie z indyga w pracowniach farbiarskich wiązało się z posiadaniem odpowiedniego przywileju, a więc wyłączności na stosowanie tego barwnika. W archiwach, wśród dokumentów lokalnych cechów farbiarskich możemy także odnaleźć próbki tkanin – w tym barwionych naturalnym indygo. Tego typu zbiory możemy oglądać także w zespołach dokumentów z terenu Polski, m.in. dotyczących Cechu farbiarzy miasta Wschowy, gdzie znajdują się dokumenty z początku XVIII w. związane z konfliktem dotyczącym m.in. farbowania indygo oraz próbki przędzy i sukna w kilku kolorach³².

Indygo jest barwnikiem bardzo stabilnym, nieodbarwiający się pod wpływem światła słonecznego. Na tkaninach jest trwałe, ale powleka włókna z zewnątrz, dlatego może być przecierany. Od końca XIX w. indygo (dość szybko zastąpione przez produkt syntetyczny) wykorzystywano do produkcji materiału dzinsowego, służącego pierwotnie do produkcji odzieży roboczej, który po latach stał się elementem współczesnej kultury. Poza rzadkimi wyjątkami dzins jest obecnie barwiony wyłącznie syntetycznym indygo; nasycenie i czystość kolorów znacznie przewyższają naturalne indygo, a produkcja jest znacznie łatwiejsza i tańsza. Do ufarbowania jednej pary dzinsów potrzebne jest ok. 3–12 mg indygo.

Współczesne zastosowanie indyga syntetycznego i związków pochodnych nie ogranicza się jedynie do przemysłu włókienniczego, a rozpoczęło się od wynalezienia sposobu wytwarzania tego barwnika z produktów ropopochodnych.

Syntetyczne indygo

W XIX w. rozwój chemii organicznej otworzył nowe możliwości, także w produkcji barwników. Odkrycie w 1858 r. tzw. związków dwuazowych przez niemieckiego chemika Johanna P. Griessa, w krótkim czasie umożliwiło uzyskanie nowej grupy barwników³³, choć ich

great prospects for current and future research, „ChemPhotoChem” 2021, no. 5, vol. 1, s. 619–625.

³² Warto dodać, że to właśnie we Wschowie w pierwszej połowie XVII w. założono pierwszą w Polsce manufakturę farbiarską. Archiwum Państwowe w Zielonej Górze, Cech farbiarzy miasta Wschowa: Ekstrakty z protokołów ksiąg miejskich miasta Wschowy w sprawie rozstrzygnięcia sporów między farbiarzami a płóciennikami i tkaczami wschowskimi o wyłączność farbowania tkanin niektórymi składnikami i kolorami (1700 r.), 89/667/0/-/4; Próbki farbowanego sukna (1700–1800 r.), 89/667/0/-/9.

³³ Johann P. Griess (1829–1888), niemiecki chemik, od 1858 r. asystent A.W. von Hofmanna (1818–1892) w Royal College of Chemistry. W tym samym roku przeprowadził pierwszą reakcję diazowania, która umożliwiła późniejszy rozwój m.in. chemii barwników azowych.

synteza, która zrewolucjonizowała gospodarkę światową, rozpoczęła się nieco przez przypadek. William Perkin (1838–1907), poszukując związku mogącego być skutecznym lekiem na malarię, zsyntezował w 1856 r. moweinę, pierwszy barwnik anilinowy³⁴. Początki syntezy chemicznej barwników mają także i polskie akcenty. Za twórcę jednego z pierwszych syntetycznych barwników – czerwonej fuksyny³⁵ – uznaje się Jakuba Natansona, a wyniki jego badań opublikowane zostały rok przed „przypadkiem” Perkina³⁶.

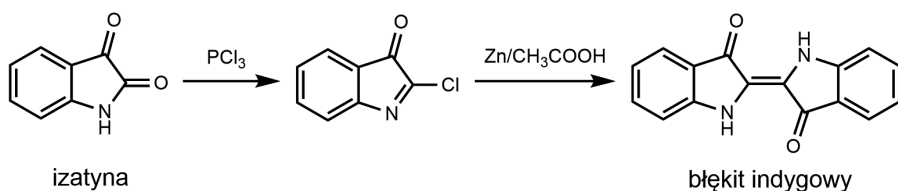
Poszukiwaniem metody otrzymywania syntetycznego indyga zajął się Adolf von Baeyer (1835–1917)³⁷, który współpracując z Adolphem

³⁴ William Henry Perkin (1838–1907), angielski chemik, uczeń i asystent A.W. von Hofmanna w Royal College of Chemistry w Londynie, pracującego wówczas nad syntezą chininy – leku na malarię pozyskiwanego dotąd z kory chinowca. W 1856 r. Perkin podczas prób uzyskania syntetycznej chininy (w reakcji utleniania dwuchromianem potasu aniliny zanieczyszczonej toluidyną) uzyskał fioletowy barwnik nazwany moweiną (także purpurą anilinową, purpurą tyryjską). Po uzyskaniu patentu w tym samym roku otworzył rodzinną fabrykę chemiczną. Twórca m.in. metody syntezy czerwonego barwnika alizaryny, otrzymywanego także ze smoły pogazowej. Por. I. Holme, *Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy*, „Coloration Technology” 2006, no. 12, vol. 5, s. 235–251.

³⁵ Fuksyna to poch. trifenylometanu o barwie czerwono-różowej. Stosowana jest jako barwnik przemysłowy (np. przy produkcji atramentu) oraz głównie w analityce chemicznej i medycznej. Natanson otrzymał fuksynę z aniliny i 1,2-dichloroetanu (1856).

³⁶ Jakub Natanson (1832–1884), chemik i finansista. Absolwent Uniwersytetu w Dopracie, tytuł magistra chemii otrzymał za pracę *Ueber Acetylammin und seine Derivate* (1855), gdzie opisał otrzymywanie czerwonego barwnika. W latach 1862–1866 wykładał chemię i prowadził zajęcia w laboratorium chemicznym Szkoły Głównej Warszawskiej. Po rezygnacji ze stanowiska z powodu stanu zdrowia zajął się działalnością gospodarczą oraz społeczną i oświatową. Autor podręcznika *Krótki rys chemii organicznej: ze szczególnym względem na rolnictwo, technologię i medycynę*. T. I, II (Warszawa 1857–1858). Współzałożyciel Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie (1875). Por.: S. Konarski, Jakub Natanson, Internetowy Polski Słownik Biograficzny, <https://www.ipsb.nina.gov.pl/a/biografia/jakub-natanson> [dostęp 4.09.2022]; J. Natanson, *Ueber Acetylammin und seine Derivate*, „Journal für Praktische Chemie” 1856, nr 67, s. 24–247; L. Szperl, *Materyały do historii Szkoły Głównej Warszawskiej* (Jakób Natanson), Warszawa 1913, s. 33–39; I. Siemion, *Notatki chaotyczne. XV. O Jakubie Natansonie*, „Wiadomości Chemiczne” 1997, nr 51(9–10), s. 735–743.

³⁷ Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835–1917), niemiecki chemik, studiował w Berlinie, a następnie w Heidelbergu u wybitnych chemików: Bunsena, Kekulego i A.W. Hofmanna. Uzyskał doktorat z chemii (Berlin, 1858), po habilitacji (1860) rozpoczął wykłady z chemii w Akademii Handlowej oraz na Uniwersytecie w Berlinie. Baeyer zsyntezował indol (1866) oraz ustalił jego strukturę, opracował dwie metody otrzymywania błękitu indygowego (1878, 1882) oraz kwasu barbiturowego (1863). Pracował także nad grupą ftalein, otrzymując m.in. fenoloftaleinę (1871). Za całokształt swej działalności Adolf von Baeyer otrzymał w 1905 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. W uzasadnieniu nagrody napisano, iż przyznano ją „w uznaniu zasług w rozwoju chemii organicznej i przemysłu chemicznego, poprzez pracę nad barwnikami organicznymi i związkami hydroaromatycznymi”. *The Nobel Prize in Chemistry 1905*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1905/summary/> [dostęp 31.08.2022].



Rycina 5. Pierwsza synteza błękitu indygowego opracowana przez A. Baeyera w 1870 r.

Emmeringiem (1842–1906), zsyntezował błękit indygowy (1870), wykorzystując izatynę jako związek wyjściowy (Ryc. 5). Baeyer pracował nadal nad polepszeniem tego procesu, zmieniając warunki i wyjściowe substraty tak, by zoptymalizować go do skali przemysłowej. Kolejną zaproponowaną ścieżkę nazwano syntezą Baeyer-Drewsena (1882)³⁸, a w ciągu dalszych badań udało mu się ustalić strukturę chemiczną błękitu indygowego (1883).

Badania Baeyera, ze względu na trudności technologiczne i koszt substratów, niestety nie miały przełożenia na skalę przemysłową. Większe znaczenie zyskała dopiero metoda opracowana przez Karla Heumanna (1850–1894) w 1890 r., która została wykorzystana do otrzymywania przemysłowego błękitu indyga³⁹. Substratem wyjściowym była *N*-(karboksyfenylo)glicyna. Patent na otrzymywanie tego związku Heumann sprzedał firmie Badische Anilin- und Soda Fabrik z Ludwigshafen (BASF), która w 1897 r., po dostosowaniu metody i rozbudowie linii technologicznej, rozpoczęła produkcję błękitu indygowego na dużą skalę. Modyfikację tej metody, zaproponowaną

³⁸ Pierwsza synteza błękitu indygowego wg Baeyera (1870) zakładała utworzenie chloropochodnej izatyny, a następnie redukcję z utworzeniem błękitu. W kolejnym związku wyjściowym był kwas *o*-nitrofenylooctowy (1878). Z kolei w metodzie Baeyer-Drewsena (1882), w której działano mieszaniną acetonu i *o*-nitrobenzaldehydu (reakcja kondensacji aldolowej), następnie poprzez cyklizację i oksydacyjną dimeryzację, powstawał błękit indygo.

³⁹ Karl Heumann (1850–1894), niemiecki chemik. Studiował w Szkole Politechnicznej w Darmstadt oraz na uniwersytetach w Heidelbergu i Berlinie (doktorat 1873), gdzie pracował w laboratoriach wybitnych chemików – odpowiednio R.W. Bunsena i G.R. Kirchhoffa oraz A.W. Hofmanna. Jako wykładowca powrócił do Darmstadt (1874–1877), następnie przeniósł się na Politechnikę w Zurychu (1877–1894). Tam w 1890 r. opracował dwie metody syntezy błękitu indygowego: z fenyloglicyny lub kwasu fenylo-glicyno-*o*-karboksylowego. Związki, które traktuje się silnymi alkalicznymi, przekształcając w sole. Te tworzą indoksył, który po rozpuszczeniu w wodzie i pod wpływem tlenu z powietrza utlenia się do błękitu indygowego. Patenty na te syntezy Heumann sprzedał firmie BASF, a ta rozwinęła metodę w produkcję syntetycznego indyga, wprowadzonego na rynek w 1897 r.

w 1901 r. przez Johannesa Pflęgera (1867–1957), stosuje się w przemyśle także współcześnie⁴⁰.

Pochodną błękitu indygowego szeroko stosowaną w analityce chemicznej, medycznej oraz jako barwnik spożywczy jest karmin indygo (syn. indygotyna), którą otrzymuje się w procesie sulfonowania⁴¹.

Produkcja przemysłowa błękitu indygowego dotychczas wykorzystywanymi metodami wiąże się z obciążeniem środowiska ze względu na stosowanie agresywnych odczynników, drogie materiały wyjściowe oraz energochłonne procesy produkcji. Problemem może być także oczyszczanie ścieków zawierających pochodne indygooidowe. Procesy te próbuje się m.in. zastępować procedurami zgodnymi z założeniami *green chemistry*, które mogą być także wykorzystywane w farbowaniu tradycyjnymi metodami, gdzie również dochodzi do zanieczyszczenia środowiska pozostałościami barwnika. Warte wspomnienia są także badania nad nowymi sposobami otrzymywania pochodnych indygooidowych, m.in. metodami biotechnologicznymi⁴². Dodatkowym impulsem poszukiwania nowych metod syntezy tych związków, poza znacznym zapotrzebowaniem na nie jako substancje barwiące, są obiecujące właściwości fizykochemiczne nowych pochodnych, m.in. nadprzewodnictwo i możliwość wykorzystania ich w półprzewodnikach czy sensorach⁴³.

Chemia barwników nadal wzbogaca się o nowe pigmenty, które znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ciekawostką

⁴⁰ Metoda Pflęgera syntezy indyga (błękitu indygowego) z 1901 r.: substrat wyjściowy zamieniono na tańszy związek: N-fenyloglicyna, którą traktuje się stopioną mieszaniną wodorotlenku sodu, potasu i amidku sodu (NaOH, KOH i NaNH₂), otrzymując indoksył. Ten następnie utleniany jest tlenem z powietrza do błękitu indygowego. Johannes Pflęger (1867–1957) zajmował się także m.in. chemizmem ultramaryny oraz barwnikami azowymi.

⁴¹ Indygotyna, inaczej karmin indygo (sól sodowa kwasu 5,5'-indygodisulfonowego, indygokarmin, CAS: 860-22-0; PubChem: 5284351). Wykorzystuje się ją jako barwnik spożywczy, także przy produkcji farmaceutyków (E132). Może być wskaźnikiem pH lub wskaźnikiem redoks (związek utleniony ma barwę niebieską). Otrzymana została ok. 1740 r., znana była wówczas pod nazwą błękitu saksońskiego (*Saxon blue*). To rozpuszczalny w wodzie ciemny fioletowo-granatowy proszek z miedzianym połyskiem, w roztworach przyjmuje zabarwienie od niebieskiego do żółtego.

⁴² R. Ullrich et al., *Synthesis of indigo-dyes from indole derivatives by unspecific peroxigenases and their application for In-Situ dyeing*, „Catalyst” 2021, no. 11, vol. 12, s. 1495.

⁴³ E.D. Głowacki et al., *Indigo and Tyrian purple – From ancient natural dyes to modern organic semiconductors*, „Israel Journal of Chemistry” 2012, no. 52, vol. 6, s. 540–551; K-Y. Choi, *A review of recent progress in the synthesis of bio-indigoids and their biologically assisted end-use applications*, „Dyes and Pigments” 2020, no. 181, s. 108570.

może być jedno z najnowszych osiągnięć amerykańskich chemików – otrzymanie nowego nieorganicznego pigmentu o intensywnej niebieskiej barwie, nazwanego YInMn Blue (także Oregon Blue lub Mas Blue)⁴⁴.

Źródła naturalnego indyga

Rodzaj Indigofera sp.

Istotnych źródeł naturalnego barwnika indygo w historii cywilizacji było kilka. Najcenniejszym były niewątpliwie gatunki należące do rodzaju indygowiec (*Indigofera sp.*). Rodzaj ten obejmuje około 750 gatunków roślin zielnych i drzew z rodziny bobowatych (*Fabaceae*), występujących naturalnie w rejonach strefy klimatu tropikalnego i subtropikalnego, z dużym zróżnicowaniem na Półwyspie Indyjskim. W tradycyjnym lecznictwie wykorzystywano ok. 60 gatunków, a tylko nieliczne z nich jako źródło do pozyskiwania barwnika⁴⁵.

Produkt nazywany *Indigo* otrzymywany był głównie z indygowca barwierskiego (*Indigofera tinctoria* L.), rośliny zielnej, dorastającej do ok. 0,5–1,7 m wysokości. Roślina ta ma niewielkie różowe lub fioletowe kwiaty, a owocem są długie strąki z cienką przegrodą między nasionami (Ryc. 6). Indygowiec barwierski jest rodzimy dla okresowo suchych tropików, spotykany jest na terenach od zachodniej Afryki, Tanzanii, południowej Afryki, całego subkontynentu indyjskiego aż po tereny dzisiejszych Chin, występuje także na terenach Meksyku i Peru. Natomiast obszar, gdzie wprowadzano go od XVII w. do upraw, oraz współczesne jego występowanie, rozciąga się pasem przez Chiny, Japonię, wyspy Oceanii i Australię, przez tereny niemal całej Afryki Subsaharyjskiej, Ameryki Centralnej, południowego wybrzeża Stanów Zjednoczonych i Bahamy, aż po Kaukaz i południową część Półwyspu Arabskiego⁴⁶.

⁴⁴ Pigment YInMn Blue (o strukturze $YIn_{1-x}Mn_xO_3$) – nazwa od pierwszych liter budujących go pierwiastków (itr, ind, mangan), odkryty w 2009 r. Ma unikalną strukturę krystaliczną, która działa jak chromofor. Związek jest stabilny chemicznie i nietoksyczny, wykorzystywany jest już jako pigment farb czy kredek. *The Story of YInMn Blue*, Oregon State University, <https://chemistry.oregonstate.edu/content/story-yinmn-blue> [dostęp 20.08.2022]; A.E. Smith et al., *Mn³⁺ in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore*, „Journal of American Chemical Society” 2009, no. 131, vol. 47, s. 17084–17086.

⁴⁵ E. Gerometta et al., *A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology of the genus Indigofera*, „Journal of Ethnopharmacology” 2020, no. 253, <https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.112608>.

⁴⁶ Royal Botanic Gardens, *Indigofera tinctoria*, <https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:500111-1> [dostęp 15.08.2022].



Rycina 6. Indygowiec (*Indigofera* sp.). C.J. Trew, G.D. Ehret, *Plantae selectae*, vol. 6, Nuremberg 1759, tabl. LIII.



Rycina 6a. Fragment gałązki indygowca barwierskiego (*Indigofera tinctoria* L.). Fot. Kurt Stüber.

Z kolei w Ameryce Środkowej oraz Południowej naturalnym źródłem niebieskiego barwnika był inny gatunek indygowca, *I. suffruticosa* Mill. (syn. *I. anil* L.). W XIX w. w różnych rejonach świata próbowano uprawiać także gatunki *I. argentea*, *I. articulata*, *I. caerulea*, *I. disperma*, *I. glauca*, *I. pseudo-tinctoria* (m.in. dawnych Indiach Wschodnich i Zachodnich, Brazylii, Egipcie, Maskarenach czy na Kaukazie). Indygo o najwyższej jakości produkowano z gatunków będących równorzędnym źródłem barwnika, które szybko zaczęły także dominować w światowych uprawach: *I. tinctoria*, *I. suffruticosa* oraz *I. argentea*⁴⁷.

Rośliny zawierające barwniki indygooidowe wykazują wiele kierunków aktywności biologicznej, także dzięki obecności w nich innych metabolitów. W całym rodzaju *Indigofera* sp. charakterystyczne jest występowanie pochodnych azotowych – pochodnych błękitu indygowego, klasyfikowanych jako alkaloidy. Poza tą grupą częste są związki

⁴⁷ P.L. Geiger, C.F. Mohr, *Pharmacopoea Universalis*, Heidelbergae 1835, s. 161–162; O. Berg, op. cit., s. 644; N.J.B.G. Guibourt, op. cit., s. 481–482.

flawonoidowe, garbniki, fenolokwasy i zróżnicowane pochodne terpenowe. Najczęstsze kierunki badań aktywności gatunków z tego rodzaju w warunkach *in vitro* i *in vivo* obejmują działanie przeciwbakteryjne, antyoksydacyjne, przeciwzapalne, przeciwcukrzycowe, oraz przeciwpadaczkowe. Przegląd dotychczasowych badań fitochemicznych oraz farmakologicznych rodzaju *Indigofera* znaleźć można w pracach przeglądowych⁴⁸.

Najważniejszy gatunek tego rodzaju – indygowiec barwierski (*I. tinctoria* L.) wykorzystywano tradycyjnie w szerokim zestawie schorzeń. Najczęściej stosowano przetwory z liści lub całej części nadziemnej w postaci soku, odwarów, proszku czy pasty, podawanych zarówno wewnętrznie, jak i zewnętrznie. Zarówno w Południowej Azji (Indie, Chiny, Sri Lanka), jak i w Afryce (Ghana, Mali, Madagaskar, Somalia, Maroko) roślinę często stosowano w schorzeniach dermatologicznych (głównie jako środek antyseptyczny) oraz schorzeniach przewodu pokarmowego i wątroby. Powtarzające się jest także wykorzystanie części nadziemnej oraz korzeni na ugryzienia insektów, skorpionów oraz węży, a także w chorobach układu nerwowego, w tym epilepsji⁴⁹. Jeden z gatunków występujących na terenie Indii i obszarów tropikalnych, *I. tsiangiana* Metcalf (syn. *I. enneaphylla* L.), stosowany był przez miejscowych lekarzy jako środek w chorobach syfilitycznych. Sokiem z młodych roślin smarowano afty w ustach dzieci, z kolei proszkiem indygo posypywano wrzodziejące rany. Niekiedy po zastosowaniu indygo obserwowano przemijające działania niepożądane⁵⁰. Poza wymienionymi gatunkami na terenie Indii jako rośliny lecznicze wykorzystywane są także inne gatunki: *I. arrecta*, *I. articulata*, *I. aspalathoides*, *I. enneaphylla*, *I. oblongifolia*, *I. pulchella*, *I. trifoliata*⁵¹.

Sproszkowany liść indygowca anil (*I. suffruticosa* Mill.) w Ameryce Środkowej stosowano w chorobach przewodu pokarmowego, jak np. zapaleniu wątroby oraz żołądka. Ponadto w chorobach dróg moczowych oraz często zewnętrznie w stanach zapalnych skóry i infekcjach. Co ciekawe, wyciągi z części nadziemnej wykorzystywano także jako środek uspokajający, przeciwbólowy oraz w epilepsji⁵².

⁴⁸ E. Gerometta et al., op. cit.; S.N. Motamarri et al., *Indigofera tinctoria* Linn – *A Phytopharmacological Review*, „International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences” 2012, no. 3, vol. 1, s. 164–169.

⁴⁹ E. Gerometta et al., op. cit.

⁵⁰ S.F. Gray, T. Redwood. *Gray's Supplement to the Pharmacopoeia*, Longman and Co., London 1848, s. 263.

⁵¹ C.P. Khare (red.), *Indian Medicinal Plants*, Springer, New York 2007, s. 326–328.

⁵² E. Gerometta et al., op. cit.

Urzet barwierski

W Europie niebieski barwnik otrzymywano z urzetu barwierskiego (*Isatis tinctoria* L.), nazywanego dawniej w Polsce także siniem, sińcem⁵³. To dwuletnia roślina należąca do rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*), występująca naturalnie w strefie umiarkowanej, obecnie spotykana jest w całej Europie, południowej Azji, Stanach Zjednoczonych Ameryki i na zachodnim wybrzeżu Ameryki Południowej⁵⁴. Urzet dorasta do ok. 1,5 m wysokości pojedynczą łodygą, zakończoną baldachowato-wiechowatym kwiatostanem. Drobne kwiaty w kolorze żółtym pojawiają się od maja do lipca, a owocem są zwisające łuszczyzny (Ryc. 7). Roślina ta w Polsce jest rzadko spotykana, rośnie zwykle na przydrożach, suchych murawach i siedliskach ruderalnych, preferuje gleby bogate w azot.

Nazwa urzetu wskazuje na dwa zastosowania – człon rodzajowy wywodzi się od łacińskiego słowa *isazein* i greckiego *isadso*, wskazującego na leczenie ran, natomiast gatunkowy określa możliwość użycia jako barwnika. Wykorzystanie urzetu jako źródła niebieskiego barwnika sięga czasów starożytnych; znajdowane artefakty z epoki neolitycznej, brązu i żelaza potwierdzają ówczesne jego stosowanie w tym celu. Z kolei źródła historyczne nazywają go *błękitem bitewnym*, gdyż służył do malowania ciał wojowników. Opis takiego użycia przez Brytów znany jest z opisów batalii prowadzonych przez wojska Cezara (ok. 54 r. n.e.) czy opisów Pliniusza Starszego⁵⁵.

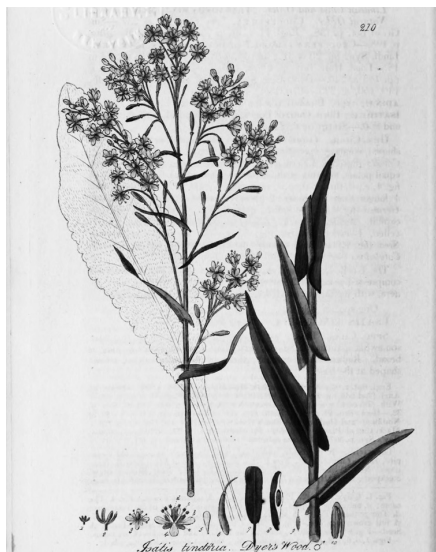
Historycznie urzet jest przede wszystkim rośliną farbiarską. Proces otrzymywania barwnika urzetowego różnił się nieco od tego dla indyga prawdziwego (z indygowców), a produkt obecny w handlu występował najczęściej w postaci kul z suszonej masy roślinnej, które należało wygotować, aby otrzymać kąpiel farbiarską. Większość funkcjonujących europejskich farbiarni prowadziło własne uprawy urzetu, z płodozmianem, ze względu na dość szybkie wyjaławianie gleby. Największe ośrodki upraw i produkcji barwnika powstawały od XII w. w Niemczech, Francji, Anglii i we Włoszech⁵⁶. Przetwarzanie ściętego

⁵³ O urzecie farbiarskim i jego uprawie, „Izys Polska” 1821–1822, t. 5, cz. 1, s. 64–69.

⁵⁴ Royal Botanic Gardens, *Isatis tinctoria*, <https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:285873-1> [dostęp 1.09.2022].

⁵⁵ J. Speranza et al., *Isatis tinctoria* L. (Woad): a review of its botany, ethnobotanical uses, phytochemistry, biological activities, and biotechnological studies, „Plants” 2020, no. 9, <https://doi.org/10.3390/plants9030298>.

⁵⁶ Największe uprawy prowadzone były na terenach dzisiejszej Anglii (Somerset, Lincolnshire), Francji (Langwedocja, Normandia), Niemiec (Turyngia – Erfurt) czy Włoch (Toskania). W Polsce były rzadkie, wykorzystywano głównie gotowe produkty: kule z urzetu, barwnik lub ufarbowane tkaniny. Por. także J. Feng et al., *Isatis indigo-*



Rycina 7. Urzet barwierski (*Isatis tinctoria* L.). W. Baxter, *British phaenogamous botany, or, Figures and descriptions of the genera of British flowering plants*, t. 3, J.H. Parker [etc.], Oxford 1837.

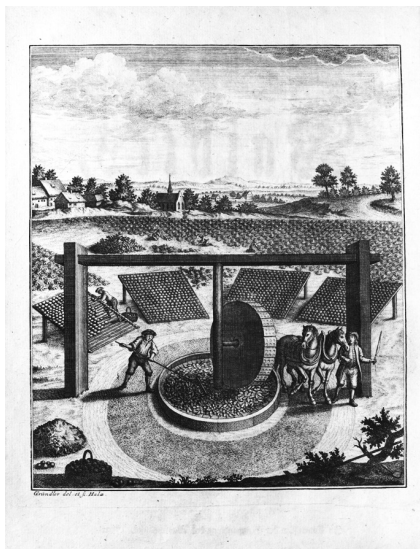


Rycina 7a. Urzet barwierski (*Isatis tinctoria* L.) – pokrój rośliny. Fot. Alupus.

ziela następowało bez dalekiego transportu surowca, stąd w krajach Europy Zachodniej rozpowszechnione były łatwo demontowane, przenośne młyny⁵⁷. Surowiec zbierano w pierwszym roku wegetacji kilkakrotnie, od czerwca do później jesieni. Zaraz po porannym zbiorze liście urzetu przenoszone były do młyna, gdzie wrzucano je do okrągłego koryta. Miażdżenie masy roślinnej prowadzono kołem (lub nawet trzema kołami równocześnie), prowadzonymi przez konie. Następnie prowadzono fermentację powstałej masy, zwykle z ograniczonym dostępem powietrza (w dołach, kopach itp.). Następnie z odsączonej miazgi formowano na desce ręcznie zwijane kule wielkości jabłek. Kule podsuszano w suszarniach nawet do trzech tygodni, zalepiając powstające otwory. Jedną ze stosowanych metod było ponowne kruszenie w młynie lub młotami i powtórna długa fermentacja w dołach ziemnych. W procesie powolnego suszenia i fermentacji następował

tica: from (ethno) botany, biochemistry to synthetic biology, „Molecular Horticulture” 2021, no. 1, <https://doi.org/10.1186/s43897-021-00021-w>.

⁵⁷ Przykładowo, w Anglii ostatnią przetwórną urzetu (młyn z suszarnią), z trzech zachowanych jeszcze na początku XX w., zamknięto w 1931 r. N. Hodge, *Mills make the world go round*. Woad Mills, Mills Archive, <https://new.millsarchive.org/2020/06/25/mills-make-the-world-go-round/6/> [dostęp 14.09.2022].



Rycina 8. Przygotowywanie barwnika z urzetu. D.G. Schreber, *Historische, physische und öconomische Beschreibung des Waidtes*, Waysenhaus, Halle 1752.

rozkład prekursora występującego w urzecie (indykanu A i B) i tworzenie błękitu indygowego.

Krótki opis procesu przetwarzania urzetu (tu: urzetu siniło) znajdziemy m.in. w *Dykcyonarzu roślinnym* autorstwa księdza Krzysztofa Kluka: „Z liści tej rośliny, chociaż i dzikiej, jest farba do różnego błękitnego farbowania. Gdy liście żółknąć zaczynają, zbierają się, tłuką, gnoją, kilka razy w kule zgniatają, przesuszają i znowu rozbiwszy odwilżają, na koniec w fasy pakują i do farbierni odwożą”⁵⁸.

Proces powyższy przedstawia rycina (Ryc. 8), pochodząca z połowy XVIII w. Na pierwszym planie widoczne jest miażdżenie roślin, natomiast z tyłu suszą się kule

urzetowe, a na dalszym planie widoczna jest uprawa i zbiór liści tej rośliny.

Na przestrzeni od XII do XVII w. uprawy urzetu były w Europie rozpowszechnione. Z chwilą, gdy indygo prawdziwe (tj. otrzymywane z indygowców) pod koniec XVII w. zaczęło być coraz bardziej popularne i łatwiej dostępne, przetwórnictwo urzetu zaczęło upadać. Ostatecznie, podobnie jak indygo, zostały wyparte przez syntetyczny barwnik.

Isatis tinctoria L. zawiera w swoim składzie liczne związki aktywne: alkaloidy, pochodne indolu, flawonoidy, lignany, glikozynolaty (charakterystyczne dla rodziny *Brassicaceae*), cykloheksanony, karotenoidy, kwasy tłuszczowe i porfiryny. Proces suszenia liści jest kluczowy dla powstawania niektórych aktywnych składników, w tym tryptantryny i indirubiny, wykazujących aktywność przeciwwzapalną⁵⁹.

Jako roślina lecznicza urzet wykorzystywany był w leczeniu głównie schorzeń skórnych, ran, wrzodów i guzów, ale także hemoroidów, co wspomina Hipokrates (460–377 r. p.n.e.), Galen (ok. 129–216 r. n.e.)

⁵⁸ K. Kluk, *Dykcyonarz roślinny*, t. 2, Drukarnia Xięży Piarów, Warszawa 1808, s. 81 (pisownia zmodernizowana).

⁵⁹ T. Mohn, I. Plitzko, M.A. Hamburger, *A comprehensive metabolite profiling of Isatis tinctoria leaf extracts*, „Phytochemistry” 2009, nr 70, s. 924–934; J. Speranza et al., op. cit.

czy Pliniusz Starszy (23–79 r. n.e.). W okresie średniowiecza rozpowszechniło się stosowanie urzetu w razie ukąszeń węży, w przypadku ran i różnych stanów zapalnych⁶⁰. W badaniach farmakologicznych *in vitro* i *in vivo* potwierdzono aktywność przeciwbakteryjną i przeciwwirusową, a także aktywność przeciwnowotworową surowca i jego przetworów⁶¹. Współczesne badania aktywności farmakologicznej urzetu barwierskiego potwierdzają zasadność dawnego stosowania tego surowca m.in. w schorzeniach dermatologicznych, ale równocześnie poszerzają zakres potencjalnego zastosowania.

Gdy urzet stracił na znaczeniu w Europie jako roślina dostarczająca barwnika, równocześnie zmniejszyło się jego zastosowanie jako surowca leczniczego. Rośliny z rodzaju *Isatis* sp. pozostały natomiast w użyciu w Tradycyjnej Medycynie Chińskiej (TCM). W 2011 r. do 7. edycji Farmakopei Europejskiej została włączona monografia korzenia urzetu (*Isatidis radix*)⁶².

Chińska *materia medica* wymienia kilka surowców indygowych, wśród nich m.in. urzet, gł. gatunek *Isatis indigotica* Fort., z którego stosowany jest liść (*Isatidis folium*, *Da Qing Ye*) oraz korzeń (*Isatidis radix*, *Ban Lan gen*)⁶³. Oba środki stosuje się często łącznie, gdyż wzmacniają swe działanie przeciwzapalne. Liść częściej stosuje się zewnętrznie w schorzeniach skórnych, natomiast korzeń łagodzi obrzęki i działa antybiotycznie – często podawany jest w zapaleniach gardła czy śwince.

Inne gatunki indygodajne

Mimo że we wschodniej Azji uprawiano także indygowce, to do wytwarzania indygo w znacznej mierze wykorzystywano jeden z gatunków rdestów *Persicaria tinctoria* (Aiton) Spach (syn. *Polygonum tinctorum* Aiton, *Polygonaceae*). Na obszarach subtropikalnych kontynentu, m.in. w Japonii czy Tajwanie, źródłem tego barwnika był także gatunek *Strobilanthes cusia* (Nees) Kuntze z rodziny *Acanthaceae*. Z kolei na Półwyspie Indyjskim, poza indygowcami, innym źródłem

⁶⁰ M. Hamburger, *Isatis tinctoria – From the rediscovery of an ancient medicinal plant towards a novel anti-inflammatory phytopharmaceutical*, „Phytochemistry Reviews” 2002, nr 1, s. 333–344; D. Atukuri, *Recent update on the pharmacological significance of Isatis tinctoria L. (Brassicaceae) extracts*, „Polycyclic Aromatic Compounds” 2022, no. 432, vol. 7, s. 4843–4861.

⁶¹ J. Speranza et al., op. cit.; D. Atukuri et al., op. cit.

⁶² Chodzi o edycję *European Pharmacopoeia*, 7th ed. Suppl. 7.3 (2566), Strasburg 2011. Monografia surowca *Isatidis radix* pojawiła się po raz pierwszy w „Farmakopei Polskiej” X (2014, s. 1492–1493).

⁶³ T. Mohn, I. Plitzko, M.A. Hamburger, op. cit.

tego barwnika była roślina *Wrightia tinctoria* (Roxb.) R.Br. (syn. *Neerium tinctorium*, L.) z rodziny *Apocynaceae*. To bardzo powszechne w Indiach drzewo zawiera dużą ilość prekursorów indyga, ale aby je wyekstrahować, liście były poddawane obróbce na gorąco zamiast na zimno⁶⁴. Inne gatunki, które niekiedy wykorzystywane były w farbiarstwie dla niebieskiego barwnika, to: *Asclepias tingens*, *Spilanthes tinctoria*, *Tankervillea cantonensis*, *Mercurialis annua* i *M. perennis*.

Środkiem leczniczym wykorzystywanym w TCM, który w ostatnich latach jest coraz częściej przedmiotem badań farmakologicznych, jest tzw. *Indigo naturalis* (*Qing Dai*). Otrzymywane jest ono z kilku roślin występujących na terenie Chin, w tym głównie liści i korzeni urzutu (*Isatis tinctoria*), rdestu (*Persicaria tinctoria*) oraz *Strobilanthes cusia*. Za aktywność odpowiadają głównie dwie substancje: błękit indygowy (zaw. 5,8%) oraz indirubina (zaw. 0,05–0,4%). Środek ten znajduje zastosowanie głównie w schorzeniach dermatologicznych (m.in. łuszczycy)⁶⁵.

Wspomniany powyżej azjatycki gatunek *Strobilanthes cusia* (Nees) Kuntze (syn. *Baphicacanthus cusia* Nees. Bremek.) wykorzystywany jest w TCM pod nazwą *Rhizoma et Radix Baphicacanthis Cusiae*. Jako główne związki czynne zawiera liczne związki azotowe, w tym alkaloidy (błękit indygowy, indirubinę, indykan) i adenozyne, a także polisacharydy i glikozydy o zróżnicowanej budowie chemicznej. Jak wspomniano wyżej, gatunek ten wchodzi w skład produktu leczniczego *Indigo Naturalis*, stosowanego w rozmaitych stanach zapalnych skóry. Zarówno ten produkt, jak i wyciągi z surowca wykazują obiecujące aktywności, m.in. w terapii białaczki promielocytowej, wrzodzącego zapalenia jelita grubego i łuszczycy⁶⁶.

⁶⁴ N.J.B.G. Guibourt, op. cit., s. 483.

⁶⁵ N. Stasiak, W. Kukuła-Koch, K. Główniak, *Modern industrial and pharmacological applications of indigo dye and its derivatives – a review*, „Acta Poloniae Pharmaceutica” 2014, no. 71, vol. 2, s. 215–221; Y-K. Lin i wsp., *Efficacy and safety of indigo naturalis ointment in treating atopic dermatitis: a randomized clinical trial*, „Journal of Ethnopharmacology” 2020, nr 250, s. 112477; Q. Zhang et al., *Psoriasis treatment using Indigo Naturalis: progress and strategy*, „Journal of Ethnopharmacology” 2022, nr 297, s. 115522.

⁶⁶ M. Naganuma et al., *Efficacy of Indigo Naturalis in a multicenter randomized controlled trial of patients with ulcerative colitis*, „Gastroenterology” 2018, nr 154, s. 935–947; H. Yu et al., *Strobilanthes cusia (Nees) Kuntze, a multifunctional traditional Chinese medicinal plant, and its herbal medicines: A comprehensive review*, „Journal of Ethnopharmacology” 2021, nr 265, s. 113325.

Błękitne barwniki nieindygowe

Barwa niebieska, jaką można otrzymać, wykorzystując rośliny farbiarskie, warunkowana jest przede wszystkim obecnością pochodnych indygooidowych (zawierających w swojej strukturze układ indolu) oraz pochodnych antocyjanowych. Ta druga grupa należy do szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie związków flawonoidowych. Choć większość flawonoidów oscyluje w zakresie barwy żółtej, to wyjątkowa budowa struktur antocyjanowych warunkuje ich barwę od czerwieni do ciemnego niebieskiego, zależną od pH roztworu, w którym się znajdują, oraz obecności innych związków (np. jonów metali). Surowce antocyjanowe, dające różowofioletową lub niebieskofioletową barwę, wykorzystywane do farbowania tkanin czy – znacznie rzadziej – jako barwniki malarskie, to głównie owoce bzu czarnego (*Sambuca nigra* L.), borówki czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.), tarniny (*Prunus spinosa* L.), ligustru (*Ligustrum vulgare* L.) oraz kwiaty chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.).⁶⁷

Kolejnym ciekawym źródłem niebieskiego barwnika w roślinach jest tzw. drzewo kampeiszowe. Mowa o modrzejcu kampechiańskim (*Haematoxylum campechianum* L.), znanym także pod innymi nazwami: kampeiszyn, hematoksylon, niebieskie drzewo czy drzewo nikaraguańskie. Ta roślina, należąca do rodziny bobowatych (*Fabaceae*), pochodzi z Ameryki Środkowej. Na stanowiskach naturalnych spotykana jest zwłaszcza na górzystych lub podmokłych obszarach Gwatemali i Nikaragui, choć uprawy prowadzono także na terenie innych krajów Ameryki Południowej i Azji. Drzewo dorasta do ok. 15 m wysokości. Ma liście złożone z trzech lub czterech par listków, żółto kwitnące kwiaty zebrane w grona, a owocem jest strąk, zawierający jedno nasiono.

Surowcem jest drewno o barwie czerwono-brunatnej, które na powietrzu szybko ciemnieje, aż do koloru brązowo-fioletowego, a wykorzystywana była jedynie ciemna twardziel (część wewnętrzna pnia). Drewno drzewa kampeiszowego już od XVI w. przywożono do Europy jako surowiec farbiarski, będący tańszym zamiennikiem dla drogiego indyga, a w mniejszym stopniu urzetu⁶⁸.

⁶⁷ M.J. Melo, *History of natural dyes in the Ancient Mediterranean world*, [w:] T. Bechtold, R. Mussak (red.), *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley & Sons 2009, s. 1–20, <https://doi.org/10.1002/9780470744970.ch1>; K. Phan et al., *The potential of anthocyanins from blueberries as a natural dye for cotton: a combined experimental and theoretical study*, „Dyes and Pigments” 2020, nr 176, s. 108180; W. Tuszyńska, *Farbowanie barwnikami naturalnymi*, Wydawnictwo Warta, Warszawa 1986; R. Herman, *O handlowo-przemysłowym użytku ciał roślinnych*, nakł. wł., Lwów 1864, s. 180–224.

⁶⁸ M. Titford, *The long history of hematoxylin*, „Biotechnic & Histochemistry” 2015, no. 80, vol. 2, s. 73–78; M. Gulmini et al., op. cit.

Drewno kampeaszowe trafiło do Anglii prawdopodobnie w drugiej połowie XVI w., a już w 1581 r. ustawą parlamentu zakazano sprowadzania tego produktu (nazwanego *Logwood* lub *Blockwood*), gdyż sądzono, że wytwarza ulotne kolory, które są szkodliwe dla tkaniny. Mimo formalnego zakazu wwozu było jednak przemycane. Ostatecznie 80 lat później dopuszczono je do stosowania, w tym czasie farbiarze nauczyli się już bowiem uzyskiwać trwałe kolory przy użyciu tego surowca. Późniejsza nazwa rośliny związana jest z miastem Campeachy na Półwyspie Jukatan, skąd w dużej ilości sprowadzano ten surowiec do Europy⁶⁹. Handel kłodami drzewa kampeaszowego pod koniec XVII i na początku XVIII w. przynosił ogromne zyski. Stał się nawet wówczas elementem walki o wpływy między Hiszpanami i Brytyjczykami, prowadzonej oficjalnie, a wzmacnianej przez piratów⁷⁰.

Drzewa ścinano w wieku ok. 10 lat, ciemną korę i żółtawą biel ściągano lub ociosywano, by dostać się do czerwonej twardej rdzy. Po wysuszeniu bale cięto na kłody i tak transportowano. Dopiero w Europie – aby ograniczyć niepożądane ciemnienie – rozdrabniano je w specjalnych młynach na wióry lub proszek. Surowiec *Lignum campeachense* (*Lignum Haematoxyli*) używano do barwienia na czerwono lub fioletowo, do wzmacniania barwy niebieskiej, a z odpowiednią zaprawą uzyskiwano barwę czarną. Ma lekki zapach trawy morskiej, smak słodkawy i cierpki, żuty zabarwia ślinę na czerwono. Wprowadzenie technik mikroskopowych do praktyki farmakognostycznej w połowie XIX w. umożliwiło łatwe odróżnienie jego charakterystycznej budowy od zafałszowań lub innych podobnych surowców. Fluckiger i Hunbery podają, że w Londynie *Lignum Haematoxyli* występowało w czterech sortach handlowych: *Campeachy*, *Honduras*, *St. Domingo* i *Jamaica*. Na tę ostatnią wyspę drzewo kampeaszowe sprowadzono w 1715 r. i dość szybko naturalizowano również na pozostałych wyspach Indii Zachodnich⁷¹.

Jako surowiec leczniczy drewno modrzeczka zaczęło być stosowane prawdopodobnie pod koniec pierwszej połowy XVIII w., a wprowadzono go do wydania Farmakopei Londyńskiej z 1746 r. pod nazwą

⁶⁹ F.A. Flückiger, D. Hanbury, *Pharmacographia*, Macmillan and Co., London 1879, s. 187; G.M. Joseph, *British loggers and Spanish governors: the logwood trade and its settlements in the Yucatan peninsula*, „Caribbean Studies” 1974, no. 14, vol. 2, s. 7–37.

⁷⁰ G.M. Joseph, op. cit.

⁷¹ Ponadto autorzy wskazują ilość i wartość importu drewna drzewa kampeaszowego, podając, iż w latach 1869–1872 sięgał on od ponad 39 tys. do ponad 62 tys. ton rocznie. W ostatnim wymienionym roku wartość towaru sprowadzonego do Zjednoczonego Królestwa wyniosła ok. 233 tys. funtów. F.A. Fluckiger, D. Hanbury, op. cit., s. 216.

*Lignum tinctile Campechense*⁷². Modrzejec kampszowy jest silnym środkiem ściągającym i stosowany był niekiedy w postaci wywaru w biegunce i dezynterii (czerwonce) jako substytut kino czy katechu. Aż do XIX w. stosowano go w chronicznych biegunkach, szczególnie u dzieci. Ponadto opisano aktywność przeciwłękową, przeciwbiegunkową oraz przeciwkrwotoczną⁷³.

Drewna z drzewa kampszowego używano w Anglii głównie do barwienia wełny w szerokim zakresie kolorów, odcieni czerni i szarości, fioletu, mocnej i jaskrawej czerwieni, a także nietrwałego niebieskiego i zielonego. Tak szeroki zakres barw możliwy był dzięki odpowiednim zaprawom. Proces farbowania prowadzi się przez wygotowanie wiórków drewna i kąpiele tkaniny w powstałym roztworze. W farbiarstwie drewno kampszowe często stosowane było też jako podkład dla innych kolorów. Pod koniec XIX w. wyciąg z drewna modrzejca służył także do... fałszowania tytoniu, do którego dodawano w ilości nawet 20–30% kwiat rumianku barwiony „rozcieńczonym wyciągiem kampszowym”, a następnie skropiony „roztworem wyciągu lukrecyjowego”⁷⁴. Z drewna wykonywano też luksusowe meble. Obecnie modrzejec wykorzystywany jest przede wszystkim jako surowiec w przemyśle meblarskim, gdyż daje twarde i odporne na uszkodzenia mechaniczne drewno, wykonuje się z niego także m.in. smyczki.

W drewnie występuje bezbarwny związek hematoksylina, który podczas kontaktu z powietrzem tworzy barwną hemateinę (Ryc. 9). Barwnik jest czerwono-różowy, ale zmienia kolor w obecności jonów metali, takich jak Al^{3+} , Fe^{2+} lub Cu^{2+} . Może być wykorzystywany jako wskaźnik pH, barwiąc się na różowo w środowisku alkalicznym, a na niebiesko w kwaśnym. Hemateina, produkt utleniania hematoksyliny, znajduje zastosowanie także do analitycznego barwienia związków mineralnych w skałach⁷⁵.

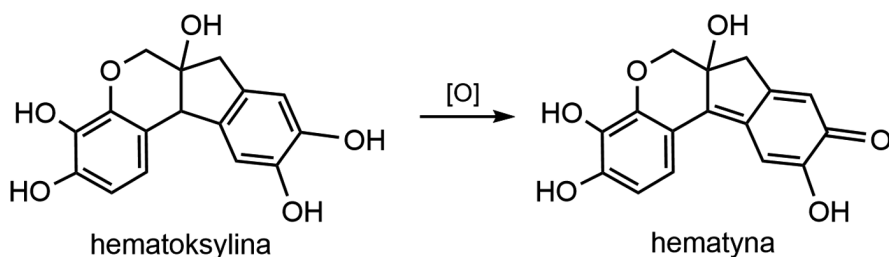
Hematoksylinę stosuje się współcześnie głównie w histologii. Może być stosowana do barwienia przeglądowego lub trwałego, łącząc ją z solami metali, dzięki którym łatwiej wnika w tkanki. W obecności hematoksyliny struktury chromatyny jądrowej (elementy zasado-

⁷² *Pharmacopoea Londinensis (Pharmacopoeia Collegii Regalis Medicorum Londinensis)*, London 1746, s. 12.

⁷³ A. Escobar-Ramos et al., *Anxiolytic effect of the heartwood of Haematoxylum campechianum L. and sappanhalcone in an in vivo model in mice*, „Journal of Ethnopharmacology” 2022, nr 284, s. 114764.

⁷⁴ M. Dunin-Wąsowicz, *Zafałszowanie tytoniu*, „Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego” 1881, nr 11, s. 138–139.

⁷⁵ J. Rzechowski, *Metody barwienia skaleni*, „Przegląd Geologiczny” 1966, no. 14, vol. 4, s. 170.



Rycina 9. Budowa hematoksyliny i hemateiny, związków występujących w modrzejcu kampszowym.

chłonne) barwią się na kolor od niebieskiego do fioletowego. W połączeniu z eozyną (pochodną fluoresceiny), która należy do barwników kwaśnych, uzyskuje się wybarwienie cytoplazmy i struktur kwasochłonnych na kolor różowy⁷⁶.

Syntetycznymi barwnikami organicznymi wykorzystywanymi do wybarwiania preparatów biologicznych w histologii są także m.in. błękit anilinowy⁷⁷ oraz błękit metylenowy⁷⁸. Ta ostatnia substancja, pod nazwą *Methylenum coeruleum*, wykorzystywana jest w leczeniu jako środek dezynfekujący, z którego przygotowuje się recepturowe proszki stosowane w schorzeniach nerek.

Błękitne indygo pozostaje współcześnie nadal najważniejszym barwnikiem pochodzenia roślinnego, choć od przeszło stu lat otrzymywane jest syntetycznie. Historia jego pozyskiwania z różnych gatunków roślin w wielu rejonach świata, sięgająca kilku tysięcy lat, pełna jest fascynujących i zaskakujących wątków. Nie brakuje w niej także mniej chwalebnych dla ludzkości stron. Naturalne barwniki indygoowe mają także znaczenie kulturowe dla ludzi z różnych mniejszości etnicznych wielu rejonów świata, dla których tradycyjne błękitne tka-

⁷⁶ E. Bres, *Kariera barwników w histologii*, „Wszechświat” 2012, no. 113, vol. 10–12, s. 260–267.

⁷⁷ Błękit anilinowy, nazywany także błękitem metylowym czy bawełnianym, to syntetyczna pochodna aniliny, wykorzystywana w badaniach mikroskopowych m.in. do barwienia kolagenu w tkankach zwierzęcych czy grzybni i zarodników grzybowych.

⁷⁸ Błękit metylenowy (łac. *Methylthionii chloridum*, syn. *Methylenum coeruleum*) to barwnik tiazynowy wykorzystywany jako odczynnik redoks, barwnik zależny od pH (w roztworach mocno kwasowych przyjmuje barwę zieloną, a w słabo kwasowych, obojętnych i zasadowych niebieską do granatowego). Medyczne zastosowania obejmują wykorzystanie go jako środka diagnostycznego w badaniach mikroskopowych (barwi tylko żywe tkanki i bakterie), dezynfekującego oraz przy zatruciach cyjankiem i tlenkiem węgla (redukuje methemoglobinę do hemoglobiny). Po ponad stuletnim stosowaniu w leczeniu we współczesnych badaniach wykazywane są nadal nowe kierunki działania tego związku.

niny były elementem tożsamości kulturowej. Wśród tych grup warto wymienić Tuaregów, których z racji noszenia ubrań farbowanych indygiem nazywano „błękitnymi ludźmi pustyni”, a barwnikiem tym kobiety wykonywały nawet zwyczajowe tatuaże. Także wśród niektórych grup etnicznych południowo-wschodniej Azji użycie farbowanych indygiem tkanin ma znaczenie symboliczne lub wiąże się z ich tożsamością.

Zastosowanie roślin indygodajnych, także jako roślin leczniczych, zasadniczo nie uległo zmianie, a naturalne indygo (we wszelkich aspektach jego wykorzystania) ponownie wraca do łask. Indygowce (*Indigofera* sp.), jako główne źródła do otrzymywania barwnika indygo, niewątpliwie nazwać można jednymi z najważniejszych roślin w naszej historii.

Bibliografia

- Agustarini R. et al., *The Development of Indigofera spp. as a source of natural dyes to increase community incomes on Timor Island, Indonesia*, „Economies” 2022, no. 10, vol. 2.
- Archiwum Państwowe w Zielonej Górze, Cech farbiarzy miasta Wschowa: Ekstrakty z protokołów ksiąg miejskich miasta Wschowy w sprawie rozstrzygania sporów między farbiarzami a płóciennikami i tkaczami wschowskimi o wyłączność farbowania tkanin niektórymi składnikami i kolorami (1700 r.), 89/667/0/-/4; Próbki farbowanego sukna (1700–1800 r.), 89/667/0/-/9.
- Arnold D.E. et al., *The first direct evidence for the production of Maya Blue: rediscovery of a technology*, „Antiquity” 2008, nr 82.
- Arnold D.E., *Maya Blue*, [w:] E. Selin (red.), *Encyclopaedia of the History of Science, Technology, and Medicine in Non-Western Cultures*, Dordrecht 2014, https://10.1007/978-94-007-3934-5_10170-1.
- Atukuri D., *Recent update on the pharmacological significance of *Isatis tinctoria* L. (Brassicaceae) extracts*, „Polycyclic Aromatic Compounds” 2022, no. 432, vol. 7.
- Berg O., *Pharmazeutische Waarenkunde*, R. Gaertner, Berlin 1863.
- Bhattacharya S., *The Indigo Revolt of Bengal*, „Social Scientist” 1977, no. 5, vol. 12.
- Bres E., *Kariera barwników w histologii*, „Wszechświat” 2012, nr 113(10–12).
- Choi K.-Y., *A review of recent progress in the synthesis of bio-indigo-ids and their biologically assisted end-use applications*, „Dyes and Pigments” 2020, nr 181.

- Cooksey C.J., *Tyrian Purple: 6,6'-dibromoindigo and related compounds*, „Molecules” 2001, nr 6.
- Coon D.L., *Eliza Lucas Pinckney and the reintroduction of indigo culture in South Carolina*, „Journal of Southern History” 1976, no. 42, vol. 1.
- Czajkowski W., *Indygo – historia i terażniejszość*, [w:] XXX Seminarium Polskich Kolorystów. Osiągnięcia wykańczalnictwa i jego przyszłość, Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź 2014.
- Die Pharmaziehistorische Sammlung „Dittrichiana”*. <https://www.uibk.ac.at/forschung/sammlungen/dittrichiana/index.html.de>.
- Doménech-Carbó A. et al., *Composition and color of Maya Blue: re-examination of literature data based on the dehydroindigo model*, „Journal of Physical Chemistry C” 2019, no. 123, vol. 1.
- Doménech-Carbó A. et al., *On the dehydroindigo contribution to Maya Blue*, „Journal of Materials Science” 2013, nr 48.
- Dunin-Wąsowicz M., *Zafalszowanie tytoniu*, „Czasopismo Towarzystwa Aptekarskiego” 1881, nr 11.
- Escobar-Ramos A. et al., *Anxiolytic effect of the heartwood of Haematoxylum campechianum L. and sappanchalcone in an in vivo model in mice*, „Journal of Ethnopharmacology” 2022, nr 284.
- Feng J. et al., *Isatis indigotica: from (ethno) botany, biochemistry to synthetic biology*, „Molecular Horticulture” 2021, no. 1, „Molecular Horticulture” 2021, no. 1, <https://doi.org/10.1186/s43897-021-00021-w>.
- Fischer B., Hartwich C. (red.), *Hagers Handbuch der Pharmaceutischen Praxis für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medicinalbeamte*, Zweiter Band, Springer-Verlag, Berlin 1902.
- Flückiger F.A., Hanbury D., *Pharmacographia*, Macmillan and Co., London 1879.
- Geiger P.L., Mohr C.F., *Pharmacopoea Universalis*, Heidelbergae, 1835.
- Gerometta E. et al., *A review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology of the genus Indigofera*, „Journal of Ethnopharmacology” 2020, nr 253.
- Gilbert (nee Stoker) K.G., Cooke D.T., *Dyes from plants: past usage, present understanding and potential*, „Plant Growth Regulation” 2001, nr 34..
- Głowacki E.D. et al., *Indigo and Tyrian purple – From ancient natural dyes to modern organic semiconductors*, „Israel Journal of Chemistry” 2012, no. 52, vol. 6.

- Gray S.F., Redwood T., *Gray's Supplement to the Pharmacopoeia*, Longman and Co., London 1848.
- Guibourt N.J.B.G., *Histoire naturelle des drogues simples*, t. 3, J.-B. Baillière et fils, Paris 1876.
- Gulmini M. et al., *Identification of dyestuffs in historical textiles: strong and weak points of a non-invasive approach*, „Dyes and Pigments” 2013, no. 98, vol. 1.
- Hamburger M., *Isatis tinctoria – From the rediscovery of an ancient medicinal plant towards a novel anti-inflammatory phytopharmaceutical*, „Phytochemistry Reviews” 2002, nr 1.
- Hartmann H., *The historical dyestuff collection at the Technical University Dresden: a cultural–historical treasure and a rich source of light-absorbing materials with great prospects for current and future research*, „ChemPhotoChem” 2021, no. 5, vol. 1.
- Herman R., *O handlowo-przemysłowym użytku ciał roślinnych*, nakł. wł., Lwów 1864.
- Hodge N., *Mills make the world go round*. Woad Mills, Mills Archive. <https://new.millsarchive.org/2020/06/25/mills-make-the-world-go-round/6/>.
- Holme I., *Sir William Henry Perkin: a review of his life, work and legacy*, „Coloration Technology” 2006, no. 12, vol. 5.
- Indigo Revolt in Bengal*, Indian Culture, <https://indianculture.gov.in/stories/indigo-revolt-bengal#>.
- Jones J., *Why most ancient civilizations had no word for the color blue*, Open Culture, 9.06.2021, <https://www.openculture.com/2021/06/why-most-ancient-civilizations-had-no-word-for-the-color-blue.html>.
- Joseph G.M., *British loggers and Spanish governors: the logwood trade and its settlements in the Yucatan peninsula*, „Caribbean Studies” 1974, no. 14, vol. 2.
- Khare C.P. (red.), *Indian Medicinal Plants*, Springer, New York 2007.
- Kluk K., *Dykcyonarz roślinny*, t. 2, Drukarnia Xięży Piarów, Warszawa 1808.
- Konarski S., *Jakub Natanson*, Internetowy Polski Słownik Biograficzny. <https://www.ipsb.nina.gov.pl/a/biografia/jakub-natanson>.
- Krówczyński L., *Florian Sawiczewski – chemik i farmaceuta krakowski*, „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1959, nr 3.
- Lapis lazuli*, Mindat.org, <https://www.mindat.org/min-2330.html>.
- Lin Y.-K. et al., *Efficacy and safety of indigo naturalis ointment in treating atopic dermatitis: a randomized clinical trial*, „Journal of Ethnopharmacology” 2020, nr 250.

- Łukarska M., Zywert A., Kowalak S., *Błękit Majów, jedno z najważniejszych osiągnięć Mezoameryki*, „Wiadomości Chemiczne” 2012, nr 66(7–8).
- Makowska-Wąs J., Rzepiela A., Podolak I., *Florian Sawiczewski (1797–1876), founder of the pharmacognostic collection in Kraków*, „Journal of the History of Collections” 2021, no. 34, vol. 2.
- Matthysens F.J., *Manuel de matière commerciale ou Traité des marchandises*, Impr., Fontaine et Gevaert, Anvers 1866.
- Melo M.J., *History of natural dyes in the Ancient Mediterranean world*, [w:] T. Bechtold, R. Mussak (red.), *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley & Sons 2009, <https://doi.org/10.1002/9780470744970.ch1>.
- Mohn T., Plitzko I., Hamburger M.A., *A comprehensive metabolite profiling of Isatis tinctoria leaf extracts*, „Phytochemistry” 2009, nr 70.
- Muspratt S., *Chemistry, theoretical, practical, and analytical: as applied and relating to the arts and manufactures*, t. 1, William Mackenzie, 1853.
- Naganuma M. et al., *Efficacy of Indigo Naturalis in a multicenter randomized controlled trial of patients with ulcerative colitis*, „Gastroenterology” 2018, nr 154.
- Nastova I., Grupče O., Minčeva-Šukarova B., Kostadinovska M., Ozcal M., *Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts. III. Old-Slavonic manuscripts with multicolored rubication*, „Vibrational Spectroscopy” 2015, nr 78.
- Natanson J., *Ueber Acetylamin und seine Derivate*, „Journal für Praktische Chemie“ 1856, nr 67.
- O urzecie farbiarskim i jego uprawie*, „Izys Polska” 1821–1822, t. 5, cz. 1.
- Phan K. i wsp., *The potential of anthocyanins from blueberries as a natural dye for cotton: a combined experimental and theoretical study*, „Dyes and Pigments” 2020, nr 176.
- Pharmacopoea Londinensis (Pharmacopoeia Collegii Regalis Medicorum Londinensis)*, London 1746.
- Rembert Jr. D.H., *The indigo of commerce in colonial North America*, „Economic Botany” 1979, no. 33, vol. 2.
- Royal Botanic Gardens, <https://powo.science.kew.org>.
- Rzechowski J., *Metody barwienia skaleni*, „Przegląd Geologiczny” 1966, no. 14, vol. 4.
- Rzepiela A., *Nauczanie farmacji na Uniwersytecie Jagiellońskim w latach 1804–1857*, [w:] Z. Bela (red.), *225 lat Farmacji na Uniwersytecie Jagiellońskim*, Kraków 2008.

- Sassi M.M., *The sea was never blue*, Aeon, 31.07.2017, <https://aeon.co/essays/can-we-hope-to-understand-how-the-greeks-saw-their-world>.
- Schatz P.F., *Indigo and Tyrian Purple – in nature and in the lab*, „Journal of Chemical Education” 2001, no. 78, vol. 11.
- Siemion I., *Notatki chaotyczne. XV. O Jakubie Natansonie*, „Wiadomości Chemiczne” 1997, nr 51(9–10).
- Skobel F.K., *Gabinet farmakognostyczny*, [w:] *Zakłady uniwersyteckie w Krakowie*, Kraków 1864.
- Słownik chemii praktycznej*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1992.
- Smith A.E. i wsp., *Mn³⁺ in Trigonal Bipyramidal Coordination: A New Blue Chromophore*, „Journal of American Chemical Society” 2009, no. 131, vol. 47.
- Speranza J. et al., *Isatis tinctoria L. (Woad): a review of its botany, ethnobotanical uses, phytochemistry, biological activities, and biotechnological studies*, „Plants” 2020, nr 9.
- Stasiak N., Kukuła-Koch W., Głowniak K., *Modern industrial and pharmacological applications of indigo dye and its derivatives – a review*, „Acta Poloniae Pharmaceutica” 2014, no. 71, vol. 2.
- Szkarłatniki, czyli jak Fenicjanie barwili szaty*, Muzeum Przyrodnicze. Uniwersytet Wrocławski, <http://www.muzeum-przyrodnicze.uni.wroc.pl/index.php?go=ciekawe-eksponaty-purpura-tyryjska>.
- Szperl L., *Materyały do historii Szkoły Głównej Warszawskiej (Jakób Natanson)*, Warszawa 1913.
- The Nobel Prize in Chemistry 1905*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1905/summary/>.
- The Story of YInMn Blue*, Oregon State University, <https://chemistry.oregonstate.edu/content/story-yinmn-blue>.
- Titford M., *The long history of hematoxylin*, „Biotechnic & Histochemistry” 2015, no. 80, vol. 2.
- Trąbska J., *Barwny świat pigmentów mineralnych – od prehistorii do wieku XVIII*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2021.
- Trapp J., *Farmakognozya*, t. 2, Drukarnia Gazety Polskiej, Warszawa 1869.
- Trew C.J., Ehret G.D., *Plantae selectae (1750–1773)*, vol. 6, Nuremberg 1759.
- Tuszyńska W., *Farbowanie barwnikami naturalnymi*, Wydawnictwo Warta, Warszawa 1986.
- Ullrich R. et al., *Synthesis of indigo-dyes from indole derivatives by unspecific peroxygenases and their application for In-Situ dyeing*, „Catalyst” 2021, no. 11, vol. 12.

Wigand J.W.A., *Lehrbuch der Pharmakognosie*, Hirschwald, Berlin 1863.

Witruwiusz, *Marka Witruwiusza Polliona o budownictwie ksiąg dziesięć*, t. 2, E. hr Raczyński (przekł.), Z. Schletter (red.), Wrocław 1840 [M. Vitruvii Pollionis, *De Architectura*].

Yu H. et al., *Strobilanthes cusia (Nees) Kuntze, a multifunctional traditional Chinese medicinal plant, and its herbal medicines: A comprehensive review*, „Journal of Ethnopharmacology” 2021, nr 265.

Zhang Q. et al., *Psoriasis treatment using Indigo Naturalis: progress and strategy*, „Journal of Ethnopharmacology” 2022, nr 297.