

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX202303023

www.dxhx.pku.edu.cn

## 芙蓉不及美人妆——古代化妆品的奥秘

黄陈辰, 尹守春\*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 杭州 311121

**摘要:** 传统化妆产品看似与化学化工无关联, 实际上却息息相关。本文从古代化妆美容的角度, 着重选取具有代表性的胭脂、眉黛、澡豆三类化妆品, 了解其背后的化学知识和制作工艺。在感受古代传统生活氛围, 鉴赏古代物质世界的星星碎片的同时, 体会化学与传统日用品间的密切关联。

**关键词:** 科普; 古代化妆美容; 颜色; 染料

**中图分类号:** G64; O6

## Lotus Is Inferior to Beauty Makeup: The Mystery of Ancient Cosmetics

Chenchen Huang, Shouchun Yin \*

College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

**Abstract:** Traditional makeup products seem to have nothing to do with chemicals, but in fact they do. From the perspective of ancient cosmetics, in this article three kinds of representative cosmetics, rouge, eyebrow powder and bath bean are chosen to reveal the knowledge of chemistry and production process. The close relationship between chemistry and traditional daily necessities is shown through ancient traditional life and ancient material world.

**Key Words:** Popularization of science; Ancient cosmetics; Colors; Dyes

我们总能在广告上看到“纯天然无添加化学物质”“不含任何化学物质”之类的宣传用语, 许多人有化学恐惧症, 追求纯天然。但是, 人怎么可能离开化学呢? 我们的衣食住行无一不与化学有关。“纯天然、无添加”成为了很多化妆品商家销售的宣传点, 也出现了不少打着“天然植物制作”的旗号炒作商品的乱象。针对这一现象, 本文从化学角度来探索古代化妆品的成分和制作, 解析古代化妆品的奥秘, 使人们正确看待化学的同时, 继承古代追求健康的理念, 改进和丰富现有的美妆产品, 促进其绿色可持续发展<sup>[1]</sup>。

### 1 兰汤竞夕宜温玉, 帘外风来澡豆香

“懒起画蛾眉, 弄妆梳洗迟”, 清洁和化妆总是紧密相连, 没有洗面奶、洗衣粉的时候, 人们又是如何清洁的呢?

《礼记·内则》说: “冠带垢, 和灰清漱; 衣裳垢, 和灰清。”《肘后备急方》: “以灰汁净洗须发。”在非常古老的时候, 人们就开始用草木植物燃烧后留下的灰烬制成“灰水”来洗头、洗衣服。草木灰的主要成分是强碱金属和弱酸根所组成的离子型化合物——碳酸钾( $K_2CO_3$ )。碳酸钾是一种盐类物质, 其溶于水后会电离出碳酸根离子( $K_2CO_3 = 2K^+ + CO_3^{2-}$ ), 碳酸根离子会发生水解反应

收稿: 2023-03-04; 录用: 2023-06-05; 网络发表: 2023-06-28

\*通讯作者, Email: yinsc@hznu.edu.cn

基金资助: 2022年浙江省一流课程; 2021年浙江省课程思政教学研究项目

( $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ )导致溶液中的氢氧根离子浓度大于氢离子浓度,使溶液呈碱性,便可以用来去污,可谓是将大自然的赠予实现了物尽其用。

除了植物燃烧所得的灰烬,古人还会人工种植皂角树来获得果实“皂角”(如图1(b)),皂角的种子中具有丰富的皂苷。皂苷是一大类有机分子,是能形成水溶液或胶体溶液并能形成肥皂状泡沫的植物糖苷统称。皂苷主要包含苷元(糖苷类化合物中与糖缩合的非糖部分)和糖链,例如大豆皂苷Bb(如图1(a)),苷元具有亲油性,而糖链具有很强的亲水性,这种结构决定了皂角成为一种天然表面活性剂<sup>[2]</sup>,可以用作清洁产品。如图1(d),水中的表面活性剂具有界面活性,游离的表面活性剂可以逐步吸附于皮肤的油脂上,亲水基朝向水相,亲油基朝向油脂。随着吸附聚集过程的持续,皂苷分子将油脂包围起来,包裹着油脂的聚集体从皮肤脱离后进入水相,最终被水带走,就完成了整个清洁过程。这种清洁方式对眼睛和皮肤都没有刺激,对环境友好<sup>[3]</sup>。由此,“皂”这个字作为清洁用品的指称便流传下来,并在后续的发展中衍生了“肥皂”“香皂”等词。可见语言是人们生产生活所得,并随着我们的实践活动传承繁衍<sup>[4]</sup>。

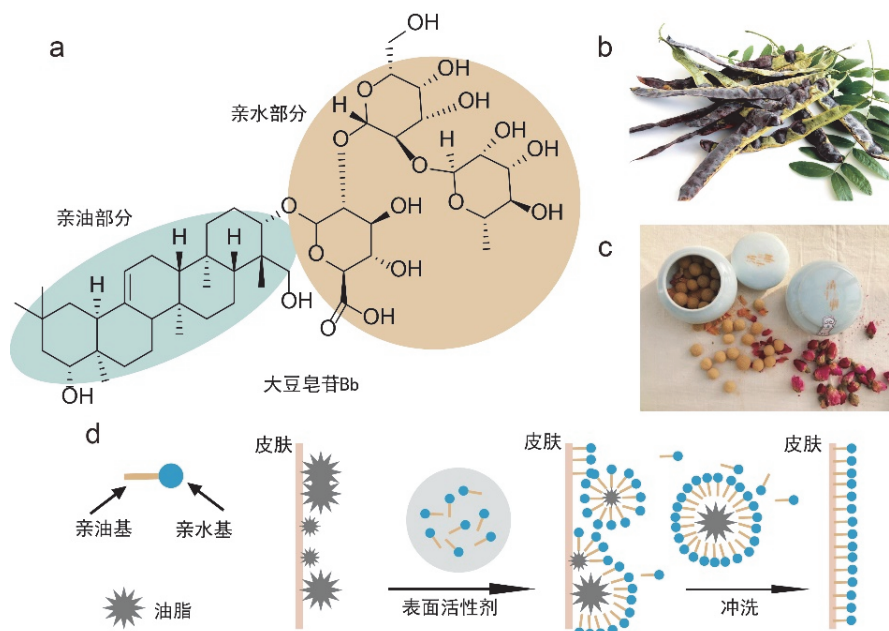


图1 (a) 大豆皂苷Bb的结构式; (b) 皂角; (c) 澡豆(王一帆制); (d) 表面活性剂洗涤油污原理

《齐民要术》提到:“凡浣故帛,用灰汁则色黄而且脆。捣小豆为末,下绢筛,投汤中以洗之,洁白而柔韧,胜皂荚矣。”贾思勰记载小豆粉末的洗衣效果胜过草木灰汁和皂角;在《红楼梦》中阐述大观园的夫人小姐们吃了螃蟹后,要用“菊花叶儿、桂花蕊熏的绿豆面子”来洗手。这些都说明在过去,人们会使用豆粉来去污、去异味。再后来豆粉作为清洁用品不断发展,出现了以豆粉、猪胰为主要原料的澡豆(如图1(c))。澡豆是古代发展较为成熟的清洁用品,但是在开始的时候也闹了不少笑话。“王敦初尚主,如厕,见漆箱盛干枣,本以塞鼻,王谓厕上亦下果,食遂至尽。既还,婢擎金澡盘盛水,琉璃碗盛澡豆,因倒箸水中而饮之,谓是干饭。群婢莫不掩口而笑之。”《世说新语·纰漏》中记载,王敦误将洗手用的澡豆当做吃食而闹出了笑话,可见当时澡豆的稀有少见,是贵族奢侈品。由于澡豆是以豆粉为主要材料,再加入药材、香料混合,闻上去满是香气,再加上王敦将澡豆与水混合成汤状饮之,自然成了“干饭”。然而,在当时谷物作为豆粉的原材料还是比较昂贵的,再加以药材和香料,导致澡豆的稀少<sup>[5]</sup>。随着时间的发展,澡豆这种生活必需品也慢慢普及开来。孙思邈在《千金方》中具体记录了澡豆的制作方法,包括澡豆洗手面方、洗面药澡豆方、澡

豆治手干燥少润腻方、桃人澡豆等。还有《千金翼方》《御药院方》等书中都大量记载了各种配方。可见澡豆配方多种多样,不仅有“洗面奶”和“洗手液”之分,还有去粉刺、抗皱、美白等各种功效。其中澡豆治手干燥少润腻方的主要成分为:大豆、苜蓿、零陵香子、赤小豆、丁香、麝香、冬瓜仁、茅香、猪胰,将其中前8种材料捣碎过筛,再加入洗干净的猪胰混合、干燥后重新捣碎过筛。而论起功效,大豆、赤小豆等豆类中含有卵磷脂、皂苷等成分,卵磷脂可以乳化分解油脂,苜蓿草、零陵香子、丁香等含有皂苷,皂苷可以起泡、清洁;猪胰可以润肤,减轻手部干燥;麝香用来调整气味。多种成分的使用使得澡豆不仅具有去污能力,还有药材赋予的特定功效、香料赋予的愉悦使用感,可见古人的智慧<sup>[6]</sup>。

## 2 三千宫女胭脂面,几个春来无泪痕

“分妆间浅靥,绕脸傅斜红”,唇红齿白,杏面桃腮,花颜月貌,尽态极妍。“胭脂”可是女子化妆必不可少的一类化妆品,直到如今也是我们非常熟悉的称呼,但是“胭脂”到底为何物?

“胭脂”其实是“燕支”,一种从西域移植来的植物,如图2(a)。《古今注》上说:“燕支出西方,土人以染;中国谓之红蓝,以染粉为妇人色。”可见,燕支是胭脂的发源地,西方燕支的妇女喜好用这种植物作为染料。当这种植物传入汉地以后,被称作“红蓝”。利用这种植物制得的“燕支粉”便是我们常说的胭脂,在《齐民要术》中详细地介绍了这种“作燕脂法”: (1) 摘花。要在天刚蒙蒙亮的时候,红蓝花上还带着露水的时候将其摘下。(2) 杀花(去除杂质)。红蓝花中含有红、黄两种色素,其中的红色素是用来染色的主要物质。红色素分子式为 $C_{21}H_{22}O_{10}$ ,黄色素分子式为 $C_{21}H_{22}O_{11}$ ,结构式如图2(c)所示。红色素分子易溶于碱性溶液而不溶于酸和水,黄色素分子溶于水和酸不溶于碱<sup>[6,7]</sup>。根据这一原理,智慧的古人把新鲜采回来的红蓝花捣烂,用水反复淘洗来去除其中的黄色素。然后再用酸性的“粟饭浆清”或是乌梅水进一步加强去除大量的黄色素。(3) 提取。将红蓝花放在草木灰汁等碱性溶液中反复揉洗,由于红色素能够溶解到碱性溶液中,所以在该过程中能够得到纯化提取,从而得到富含红色素的溶液。(4) 中和。碱性的溶液无疑是对皮肤有害的,古人选择酸石榴汁(或者醋和饭浆)来进行酸碱中和。(5) 染色干燥。把磨制好的细米粉加入溶液中,用竹条搅拌,使之充分融合。这个过程中红色素会吸附在米粉上,而米粉和溶液的比例决定着胭脂的颜色深浅。最后,静置溶液一段时间后,弃去上层清液,再脱水阴干磨成粉状,就得到了“胭脂”的成品<sup>[8]</sup>,如图2(b)。

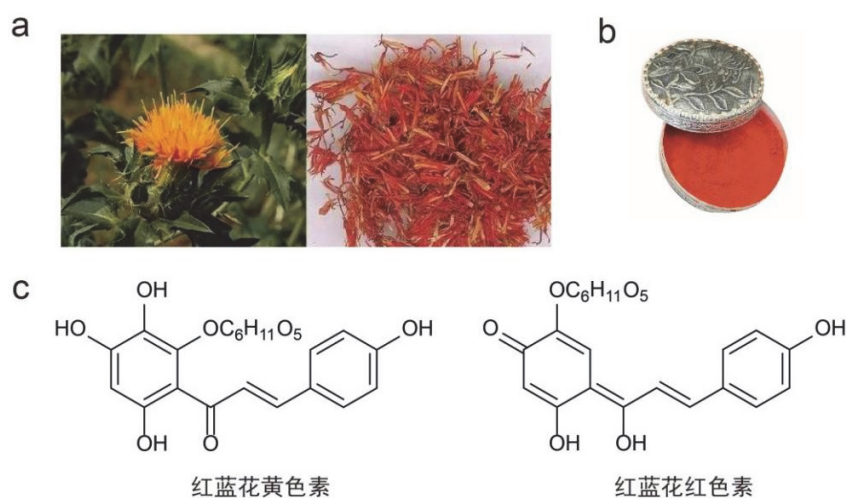


图2 (a) 红蓝花; (b) 红蓝花制得的胭脂; (c) 红蓝花黄色素和红色素的结构式

在红蓝花传入之前,难道就没有其他红色的化妆品了吗?当然不是。根据考古资料,在江苏等早期汉墓出土的物品中就发现了装有朱砂粉的妆奁<sup>[9]</sup>。朱砂是一种矿物颜料(如图3(a)),主要成分是硫化汞,并含少量氧化铁、粘土等杂质。其化学性质稳定,颜色经久不退,鲜艳明亮。《天工开物》:“凡将水银再升朱用,故名曰银朱。”随着古代炼丹术的发展,古人用朱砂得到水银后,再用水银和硫磺炼制得到了银朱,  $\text{HgS}(\text{朱砂}) + \text{O}_2 \triangleq \text{Hg}(\text{水银}) + \text{SO}_2\uparrow$ ,  $\text{Hg}(\text{水银}) + \text{S} = \text{HgS}(\text{银朱})$ 。银朱与朱砂的主要成分一样,都是硫化汞,但是由于制作成本相对朱砂便宜,得到了广泛的应用。一般来说,化学键趋于离子性还是共价性取决于化学键中成键元素电负性差值的大小,差值越大,电子云的重叠越小,离子性越强,反之共价性越强。但是离子键和共价键之间没有明显的界限,如硫化物不仅表现出共价性,同时还显示一定的离子性。这种复杂的过渡性质导致 $\text{HgS}$ 溶解度很小,仅溶于混合酸和碱金属硫化物溶液中,是典型的共价化合物,但是 $\text{HgS}$ 又具有离子晶体的结构。另外, $\text{HgS}$ 的晶型结构也不是单一不变的,具有多种同质多象变体。也就是说在不同的物理化学条件下,同种化学成分的物质可以形成不同结构晶体,并在其名称前用 $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -等希腊字母加以区分。如 $\text{HgS}$ 存在 $\alpha$ 和 $\beta$ 型,当温度超过 $410^\circ\text{C}$ 时 $\alpha$ - $\text{HgS}$ 可以转化为 $\beta$ - $\text{HgS}$ 。 $\alpha$ - $\text{HgS}$ 是常见的红色,其结构为自然存在的汞最普遍的形态,六方晶系结构。 $\beta$ - $\text{HgS}$ 则是黑色的,在自然界中不常见,是闪锌矿(立方 $\text{ZnS}$ )形晶体结构。硫化汞中如果含有一些杂质,在自然状态下会变黑,其结构由红色六方晶体的 $\alpha$ - $\text{HgS}$ 转变成黑色立方的 $\beta$ - $\text{HgS}$ 。古代的制备条件较差,所得的银朱纯度远不及矿物晶体朱砂,其化学性质自然没有朱砂稳定,会随着时间流逝慢慢变黑。而朱砂色泽稳定,到盛唐都在被广泛使用于制作胭脂<sup>[10]</sup>。

相较于矿物染料的高成本,植物染料更容易得到。古代女性会在自己家中的院子里,种上一些特定的植物,以供制作红粉之需,如苏木、山花、玫瑰花等。典型的还有茜草(如图3(b)),有些人对“茅蒐”这个别称可能更加熟悉。《说文解字》道:“茜,茅蒐也,搜,茅搜,茹蘂,人血所生,可以染绛,从草从鬼。”茜草作为一种染大红色的植物,还带有一些恐怖色彩,有传言说是人血所化,虽然这是不现实的,但是从这可以看出茜草的特点,可以染出浓郁的红色。茜草根部分含有多种蒽醌类化合物,其中主要色素成分是茜素及其衍生物如羟基茜素、伪羟基茜素(如图3(c))<sup>[11]</sup>。这种色素的结构与纤维分子间形成的氢键较少,范德华力较小,导致得色量(表示染料染色的颜色深浅程度)和色牢度(表示染色织物在使用或加工过程中的退色程度)较差。如今,我们会通过利用金属媒染剂来提高染料的得色量和色牢度。金属离子作为中心离子,与染料分子中的 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和纤维中的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等形成配位,充当桥梁的作用,使得纤维与染料间形成更牢固的结构<sup>[12]</sup>。如在一定条件下使用硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4$ )与羟基茜素发生反应,可获得铁离子络合羟基茜素制备的络合染料,根据络合比例的不同,可以获得1:1型或2:1型的络合染料(如图3(d)),从而提高染料的使用效果,使用不同的金属媒染剂还会获得不同颜色的染料<sup>[13,14]</sup>。

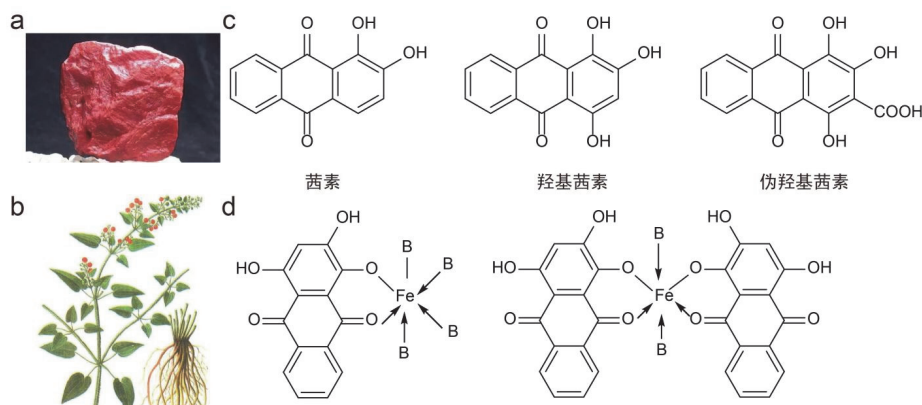


图3 (a) 朱砂石矿; (b) 茜草; (c) 茜素、羟基茜素、伪羟基茜素的结构式;  
(d) 铁络合羟基茜素络合物(B指染布纤维上的氨基、羟基、羧基、羰基等基团)

总之,自南北朝时期,红色化妆粉的原料和配方就是多种多样的了。正是有了这些胭脂,我们才有了胭脂泪的意象。“胭脂泪,相留醉,几时重。自是人生长恨水长东。”传统女性一旦心情不好,总要制造一些粉红色的眼泪,流到哪里便染到哪里,沁满红色泪痕的帕子成了一腔感情的见证<sup>[4]</sup>。“万事收心也。粉痕犹在香罗帕。恨月愁花,争信道、如今都罢。”

### 3 妆罢低声问夫婿,画眉深浅入时无

新妇晨起描眉,问丈夫深浅是否得宜,千万风情,尽在眉间,古人对眉妆的看重可见一斑,深、浅、长、短,眉形几何,千姿百态,各有讲究。李贺诗中曾经提到:“新桂如蛾眉”;白居易在《长恨歌》中提到:“芙蓉如面柳如眉”;《西京杂记》中提到:“文君姣好,眉色如望远山”;阎选在《虞美人》中提到:“月娥星眼笑微颦”……

《释名·释首饰》记载:“黛,代也。灭眉毛去之,以此画代其处也。”就是先把眉毛去掉,然后用“黛”画上自己想要的眉形,“黛”就是我们现在所说的眉笔。《太平御览》引《通俗文》云:“染青石谓之点黛。”此处的黛是一种矿石。如图4(a)所示,最开始古人画眉用的就是这种灰黑色的矿石,也叫“石墨”“石黛”。通常产于变质岩中,是碳质岩石受到变质作用或煤层受热变质形成的。其化学成分主要为碳(C),含有二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化酶( $\text{MgO}$ )等杂质,石墨是由碳原子组成的具有六方网环结构的层状晶体。石墨结构层内碳原子由 $sp^2$ 杂化成键,排列方式呈蜂巢式的多个六边形,构成共价分子。并形成一层面内的离域 $\pi$ 键,而结构层之间则是靠范德华力连接。“黛”在制备时首先将黛石磨成粉末,再加入动物胶质(如牛骨胶)搅拌,压制成形研磨成粉,使用时再加水调和成细腻液态,用软笔或枝条蘸取使用。具有质地细腻、色泽浓黑、更耐高温、不溶于水、性质稳定的特点,其颜色可以留存很久<sup>[4,15]</sup>。

《楚辞·大招》说:“粉白黛黑”,而宋王采的《蝶恋花》中说:“爱把绿眉都不展,无言脉脉情何限”。一个黑眉,一个绿眉,说明还有其他原料用作“黛”。“青黛者,似空青而色深,石属也(如石青之类)。”这里提到了一种矿石“石青”。青石是一种暗绿色的蓝铜矿,是一种碱性铜碳酸盐矿物,

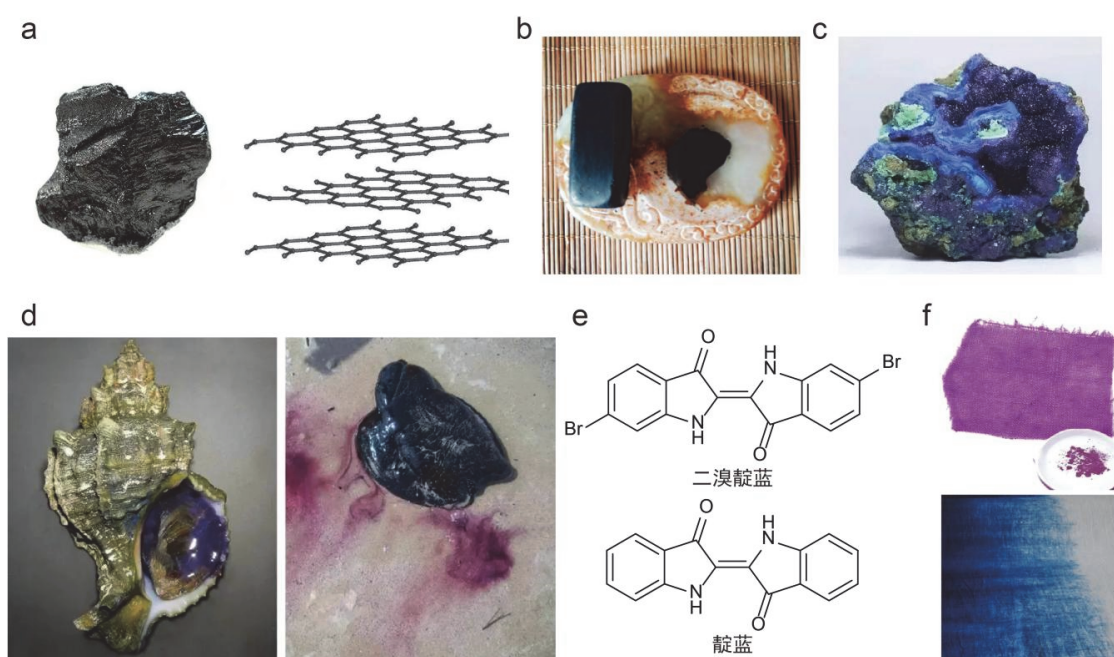


图4 (a) 石墨矿石及石墨的结构示意图; (b) 石黛复原效果(王一帆制); (c) 铜矿;  
(d) 贝紫; (e) 二溴靛蓝和靛蓝的结构式; (f) 贝紫染色布料

分子式为 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ，可以用来制得青黛(如图4(b))。与之非常相似的还有石绿，也就是孔雀石，分子式为 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 。另外还有“铜黛”的原料铜绿，其主要的化学成分为碱式氯化铜，分子式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ，这种氯铜矿和石青、石绿都是含铜的矿物质，是伴生关系(如图4(c))<sup>[15]</sup>。

提到眉黛，不得不提《甄嬛传》中引得皇上注意的螺子黛。这种眉黛不需要研磨调和后再使用，只需蘸水就可以。螺子黛稀少且昂贵，有种说法是这种眉黛需要的原料十分特殊，是地中海的海螺——贝紫(如图4(d))。颜师古《隋遗录》中记载：“螺子黛出波斯国，每颗值十金”，换成现代术语来说，这可是进口彩妆奢侈品。古代地中海收集这种贝类的粘液制得螺子黛。据说每提取1克染料需要消耗上万个骨螺，这种眉黛的主要化学成分其实是靛蓝，色泽鲜艳。从现代的靛蓝工艺可知，由于古时候还原染色是在光照下进行的，贝紫产生的紫红色粘液中含有的二溴靛蓝在阳光照射下会发生光诱导脱卤反应，使得二溴靛蓝丢失溴原子获得靛蓝(二溴靛蓝和靛蓝的结构式如图4(e))，于是从红紫色变为蓝色，从而获得深蓝色的眉黛<sup>[16]</sup>。古时候，人们还会利用贝紫进行衣物的染色(颜色如图4(f))，但是由于原料获取困难，制作工艺繁杂，这种染色方式很快被淘汰。

如今来看，这种昂贵的眉黛的主要成分也并不那么稀有，人们可以从蓝草中获得靛蓝。李时珍在《本草纲目》中云：“凡蓝五种，各有主治……而作靛则一也。”蓝草是豆科含蓝色素的植物，并不单只一种植物，包括有蓼蓝、菘蓝、马蓝等<sup>[17]</sup>。《天工开物》制靛蓝的方法是：“凡造淀叶与茎多者入窖，少者入桶与缸，水浸七日，其汁自来。每水浆壹石，下石灰五升，搅冲数十下。淀信即结，水性定时，淀沉于底……其掠出浮沫晒乾者曰靛花。凡靛入缸，必用稻灰水先和，每日手执竹棍搅动，不可计数。”也就是说，收割下来的蓼蓝在水中浸泡7天，这个时候水中的微生物大量繁殖，分泌出充分的糖化酶，糖化酶将蓼蓝中的糖苷彻底水解。然后往溶液中加入石灰，每日搅打促进反应进行，水解产生的3-羟基吲哚发生酮式互变异构，两分子的吲哚酮在碱性条件下发生缩合反应，氧化成靛蓝，呈不溶于水的悬浮物，下沉在溶液底部。静置以后，过滤晒干即可得到青黛<sup>[13,18]</sup>。其化学反应如图5所示。

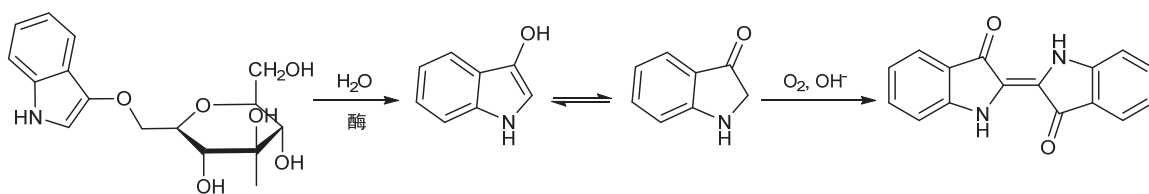


图5 古法制靛蓝的化学原理

古人含蓄，情不外露，却会通过画眉表现夫妻恩爱。西汉京兆尹张敞，怜惜妻子眉头有疤，日日早起为她画眉。可以想象清晨之际，旭日东升，幕帘半卷，张敞和妻子坐在铜镜前，张敞一手轻托对方下巴，一手轻轻描绘，而他的妻子看着他含羞带怯。一颦一笑，一描一画，情意绵绵。

## 4 结语

化学和天然从来都不是对立的。天然针对成分的来源而言，与成分的安全性并没有直接的关系。凡运用化学方法改变物质组成、结构或合成新物质的技术都属于化学生产技术<sup>[19]</sup>，天然产物的提取与应用也是化学的重要组成部分，而古法研制的“青黛”自然也是一种化学产品。使用天然原材料归根结底也是利用了材料里的某些化学成分，其制作工艺也离不开化学基础反应。但是从古代化妆品中，我们可以窥见我国灿烂科技文明的发展，可以感受古人对健康、功效的重视和追求，可以体会古人敬畏自然、利用自然、保护自然的生活态度。古代化妆品种类丰富，配方多样，拥有深厚的文化内涵，挖掘其中的有利元素，结合现代科学技术，从而制作更加绿色、环保、安全的化妆品。

## 参 考 文 献

- [1] 边磊, 徐烜峰, 高珍, 李维红, 高杨, 马艳子, 贾莉, 马锴果, 赵浩, 黄军, 关玲. 大学化学, **2018**, 33 (7), 138.
- [2] 皮永波. 当代化工研究, **2022**, No. 19, 84.
- [3] 梁静谊, 蒋建新, 朱莉伟, 孙达峰, 张卫明, 安鑫南. 中国野生植物资源, **2003**, No. 6, 58.
- [4] 孟晖. 香皂记与兰泽记. 南京: 南京大学出版社, 2016: 001-104.
- [5] 澡豆趣事——关于古代洁面产品澡豆之幽默故事. [2023-02-20]. [https://www.douban.com/note/522216935/?\\_i=65448035W56KQd](https://www.douban.com/note/522216935/?_i=65448035W56KQd)
- [6] 张苇航. 中医药文化, **2013**, 8 (2), 27.
- [7] 薛伟明, 张效林, 亢茂德. 化学工程, **1999**, No. 1, 44.
- [8] 贺晓亚. 印染助剂, **2020**, 37 (6), 6.
- [9] 高宇. 中国古代化妆品制作技艺研究[硕士学位论文]. 合肥: 安徽医科大学, 2018.
- [10] 曹喆. 月读, **2022**, No. 1, 89.
- [11] 田露梅. 中国古代红色颜料考[硕士学位论文]. 西安: 陕西师范大学, 2018.
- [12] 李伟. 栀子黄天然染料染色机理及耐光稳定性研究[硕士学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2018.
- [13] 齐迪, 丁洪, 王祥荣. 印染, **2022**, 48 (6), 23.
- [14] 陈荣圻. 染整技术, **2018**, 40 (8), 1.
- [15] 李芽. 艺术设计研究, **2018**, No. 2, 44.
- [16] 李依洋, 李芽. 服饰导刊, **2022**, 11 (4), 26.
- [17] 何绮婷, 张皓帆. 大学化学, **2021**, 36 (10), 59.
- [18] 榕嘉. 丝绸, **1991**, No. 1, 45.
- [19] 化工. [2023-02-23]. <https://baike.baidu.com/item/%E5%8C%96%E5%B7%A5/1262631?fr=aladdin>