



ЕГИПЕТ И СОПРЕДЕЛЬНЫЕ СТРАНЫ

EGYPT AND NEIGHBOURING COUNTRIES

Электронный журнал / Online Journal

Выпуск 1, 2020

Issue 1, 2020

DOI: 10.24411/2686-9276-2020-00002

Синий цвет в Египте

В. П. Голиков*

Статья освещает технологию кубового крашения. Этот способ, применявшийся при работе с тканями как из шерсти, так и из растительного сырья, позволял добиться глубокого синего цвета изделия. Подготовка красильного раствора и окраска в нем текстиля, будь то волокно, пряжа или готовая вещь, сопряжены с рядом технологических сложностей, которые перечислены в данной работе. Получение из растения-индигоноса пигмента индиготина рассмотрено на примере вайды красильной, использовавшейся в Египте.

Ключевые слова: «коптский» текстиль, вайда красильная, индиготин, красильные технологии, кубовое крашение.

Хромогенация, то есть придание предметам материальной культуры различных цветовых характеристик, тона, яркости (интенсивности) и чистоты (насыщенности), — важнейшая процедура, овладев которой человек получил в свое распоряжение инструмент для формирования многоцветной окружающей среды. Для хромогенации текстильных волокон используются в том числе природные органические красители растительного и животного происхождения. Это одна из первых биотехнологий, освоенных человеком, с помощью которой текстильным изделиям успешно придавались семантические, информационные функции.

В природе единственным синим красителем является индиготин (индиго), содержащийся в различных растениях-индигоносах. Уже в глубокой древности во многих регионах было широко распространено крашение с помощью индиго. Об этом свидетельствуют сами текстильные изделия (рис. 1), окрашенные в различные оттенки синего цвета, а также скульптуры красильщиков и руины красильных мастерских, включая мастерские для кубового крашения античного времени, найденные в средиземноморском регионе. Наиболее распространенным видом растений-индигоносов была вайда

* Статья издается посмертно. Текст для печати подготовила Д. А. Беляева при содействии О. В. Орфинской.



Рис. 1. Фрагмент бинта с синей полосой по боковой кромке. Дейр-эль-Банат. Фото О. В. Орфинской

(*Isatis tinctoria* L.) (рис. 2). Ее дикая форма произрастала в Юго-Восточной Европе и Центральной Азии (рис. 3). Использование вайды в Египте подтверждает Стокгольмский папирус IV в.¹ Помимо вайды синий индиготин содержится в растениях, известных под собирательным названием индиго, — в индигоноске красильной (*Indigofera tinctoria*) и других видах рода индигофера (*Indigofera*). В Египте они не росли, но краситель из них мог импортироваться. К сожалению, установить по волокнам, какое именно растение использовалось для крашения, крайне трудно, однако многочисленные исследования подтвердили факт применения в Египте вайды в качестве сырьевого источника².

Крашение кубовыми красителями

Ни один из индигоидных красителей (ни индиготин, ни тирийский пурпур) в окисленной форме не растворим в воде, основном растворителе в красильной технологии³. Поэтому невозможно получить водный экстракт окисленных индигоидных красителей так же, как это делается при использовании природных красителей других технологических типов, например протравных, прямых или основных. Естественно,

¹ Стокгольмский папирус — рукопись, датируемая примерно 300 г. н. э., написана на древнегреческом языке и содержит сведения о таких основанных на химических процессах технологиях, как облагораживание драгоценных камней, окрашивание текстиля и т. д. (примеч. Д. Б.).

² Zech-Matterne 2010.

³ Крашение текстиля происходит только в водном растворе (примеч. О. О.).



Рис. 2. Общий вид растения вайды (*Isatis tinctoria* L.). Источник изображения: <https://images-na.ssl-images-amazon.com/images/I/71%2BtPavWIOL.jpg>, дата обращения: 24.12.2019



Рис. 3. Карта распространения индигоносных растений. Источник изображения: <https://magicbazaar.ru/upload/medialibrary/f7d/f7d9c519fdf10c66ab03e4a9d51f59e6.jpg>, дата обращения: 24.12.2019

что молекулы индигоидов из-за низкой растворимости в воде не способны проникать в объем волокон⁴. Поэтому главная проблема при крашении текстильных волокон с помощью индигоидов — их нерастворимость в воде и других растворителях.

Чтобы окрасить ткань, необходимо восстановить индигоиды до растворимой формы, затем дать возможность восстановленным красителям проникнуть в волокна и связаться с функциональными группами волокон; после этого нужно окислить восстановленные индигоиды непосредственно внутри или на поверхности волокна⁵. Для проведения всего комплекса вышеуказанных процедур уже в глубокой древности был создан так называемый куб.

Кубом (англ. *vat*) называют емкость, куда предварительно помещаются растительные и животные органические остатки, залитые водой, а затем добавляется моча для получения щелочных рН. Это на первый взгляд столь простое приспособление по своей сути является специфическим «биохимическим реактором», в котором возникают условия, необходимые для восстановления индигоидов в лейкоиндигоиды и последующего крашения лейкоиндигоидом различных материалов, прежде всего текстильных волокон⁶. Поэтому все индигоидные красители относятся к особому технологическому типу — к кубовым красителям.

Восстановление индигоидов происходит под действием присутствующих в кубе восстановленных продуктов гликолиза растительного сырья и ферментов особых микроорганизмов из класса *Clostridia*⁷.

Крашение текстиля индигоидными красителями в кубе происходит в три этапа.

1. Восстановление и растворение индигоидов в кубе. Чтобы окрасить текстильные волокна любым из индигоидных красителей, их необходимо сначала перевести в восстановленную растворимую форму и растворить в воде, получив тем самым красильный раствор. Процесс восстановления — ключевой, обязательный этап крашения индигоидными красителями. На этом этапе в кубе происходит следующая реакция. Окисленные, окрашенные индигоиды восстанавливаются с образованием бесцветных лейкоиндигоидов: окисленная кето-группа $>C=O$ восстанавливается до гидроксильной группы $-C-OH$.

Лейкоиндигоиды принципиально отличаются от индигоидов по способности окрашивать текстильные волокна в кубе:

А. Лейкоиндигоиды за счет гидроксильных групп легко растворяются в воде, результатом чего становится получение обычного красильного раствора.

Б. Лейкоиндигоиды диффундируют из красильного раствора на поверхность текстильных волокон или других материалов, а затем легко проникают и во внутренний объем волокон.

В. Эти процессы могут происходить как в растительных, целлюлозных, так и в животных, протеиновых волокнах.

Необходимо отметить, что на данном этапе мастер должен решить сложные технологические проблемы:

⁴ Hofenk de Graaf 2004.

⁶ Cardon, Du Chatenet 1990.

⁵ Т. е. вернуть в нерастворимую, окрашенную форму (примеч. О. О.).

⁷ Dronsfield, Edmonds 2001: 7–12.

А. Определить количество окисленного индигоидного красителя, необходимого для получения нужной окраски.

Б. Создать в кубе оптимальный уровень щелочного pH.

В. Создать такую концентрацию восстановителей, которая, во-первых, позволит восстановить всё количество индигоида, присутствующего в кубе, а во-вторых, обеспечит достаточную продолжительность восстановительной фазы, чтобы весь восстановленный индигоид смог продиффундировать на поверхность, а затем и внутрь волокон.

2. По структуре молекулы лейкоиндигоидов в красильном растворе похожи на молекулы прямых и (или) кислотных красителей. Поэтому на втором этапе процедуры крашения они взаимодействуют с волокнами точно так же.

Сначала анионы лейкоиндигоидов диффундируют из кубового красильного раствора в волокна. Для оптимизации диффузии лейкоиндигоидов на втором этапе кубового крашения необходимо постоянно поддерживать в кубе щелочную восстановительную среду. Следует обеспечить достаточно высокую концентрацию восстановителей в течение всего времени, которое нужно, чтобы окисленные индигоиды из куба закрепились на поверхности и проникли в объем волокон. Для проникновения красителей во внутренний объем волокна необходимо преодолеть отрицательно заряженную поверхность волокон. В щелочной среде куба на поверхности как растительных, так и животных волокон возникают отрицательно заряженные группы, которые формируют отрицательно заряженный потенциал, препятствующий проникновению анионов лейкоиндигоидов внутрь волокон. Поэтому мастеру-красильщику требуется нейтрализовать эти отрицательно заряженные группы. Для этого в куб добавляются соответствующие концентрации солей поливалентных катионов. Положительно заряженные поливалентные катионы при взаимодействии с отрицательно заряженными группами на поверхности волокон не только нейтрализуют их, но и создают положительный потенциал.

Если мастер не сумеет нейтрализовать отрицательно заряженные группы на поверхности волокон, выполнив соответствующие технические условия, то индигоиды не проникнут в объем волокон и сконцентрируются на их поверхности. Поэтому во многих исторических выкрасках индигоидные красители присутствуют только на поверхности волокон или нитей и отсутствуют во внутреннем объеме волокон. Наличие индигоидных красителей во внутреннем объеме волокон — показатель высокого качества кубового крашения.

Кроме того, для более эффективного проникновения молекул лейкоиндигоидов внутрь волокон желательно обеспечить хотя бы незначительное связывание красителя с функциональными группами во внутреннем объеме волокон. Это возможно, так как гидроксильные группы ($-\text{OH}$) и аминогруппы ($>\text{NH}$) лейкоиндигоидов могут образовывать межмолекулярные водородные связи с полярными функциональными группами текстильных волокон. За счет этих связей лейкоиндигоиды способны взаимодействовать с текстильными волокнами как прямые красители, т. е. без предварительной обработки самих волокон. В отличие от других технологических типов красителей лейкоиндигоиды могут связываться с любыми волокнами, имеющими полярные функциональные группы: как с растительными волокнами, содержащими единственную функциональную гидроксильную группу $-\text{OH}$, так и с животными волокнами шерсти и шелка, содержащими различные полярные функциональные группы ($-\text{OH}$; $>\text{NH}$; $-\text{NH}_2$).

3. После того как на поверхности и (или) в объеме волокон достигнута желаемая концентрация лейкоиндигоида, волокна, нити или готовое изделие вынимают из куба на воздух и несколько часов держат в воздушной среде. Под действием воздуха происходит вторичное окисление лейкоиндигоидов с образованием окрашенных, окисленных индигоидов. Очевидно, что этот процесс окисления на третьем этапе кубового крашения является обратным по отношению к процессу восстановления окисленных индигоидов на первом этапе. Он происходит как на поверхности, так и в объеме волокон, но, естественно, с разной скоростью.

Такой процесс в древности казался непосвященному человеку самым настоящим волшебством: в течение нескольких минут бесцветный текстиль превращался в ярко-синий. А если учесть, что кубовое крашение сопровождалось отвратительным запахом гниющих органических продуктов, то неудивительно, что таких красильщиков обвиняли в том, что они знают с нечистой силой.

Таким образом, технология крашения индигоидным красильным сырьем включает две стадии. Первая предполагает приготовление окисленных и окрашенных комплексов индигоидов из мономерных, бесцветных компонентов. Вторая стадия — это крашение текстильных волокон индигоидными красителями.

Эти две стадии могут следовать непосредственно одна за другой, если индигоиды готовят в тех же мастерских, в которых осуществляется крашение текстиля. Однако часто стадии могли быть разделены во времени и пространстве, поскольку уже в древности многие мастерские специализировались либо на производстве красителей, либо на крашении ими. Этому разделению также способствовало то, что индигоидные красители применялись не только для крашения текстиля. Поскольку индигоиды неразстворимы в окисленном состоянии ни в одном из растворителей, известных в античные времена, они использовались в качестве пигмента в красках и чернилах.

Сложнейшие биотехнологические проблемы интуитивно были решены древними мастерами-красильщиками⁸. Лишь сравнительно недавно удалось реконструировать весь технологический процесс приготовления индигоидных красителей из бесцветных, мономерных компонентов на биохимическом уровне⁹.

Свойства текстиля, окрашенного индигоидными красителями

Для окрашенных форм индигоидов характерна слабая связь с функциональными группами волокна. Качество выкрасок определяется распределением частиц индигоидов в волокнах. Если частицы индигоида расположились только на поверхности волокон, выкраски характеризуются следующими особенностями:

1. Такая выкраска будет крайне неустойчива к механическим воздействиям.
2. Даже незначительное трение поверхности выкраски будет легко удалять частицы индигоида с поверхности текстиля.
3. Однако необходимо отметить, что на поверхности волокон индигоидов находится в виде довольно крупных «глыбок», что повышает их устойчивость к действию света.

⁸ Fergusson 1968: 12–43.

⁹ Cardon, Du Chatenet 1990: 3–21.

Если частицы индигоида расположились только во внутреннем объеме волокон, то выкраски имеют иные свойства:

1. Такая выкраска будет, наоборот, крайне устойчива к механическим воздействиям.

2. Однако выкраски с индигоидом во внутреннем объеме волокон могут быть неустойчивы к действию света. Это объясняется тем, что частицы индигоида во внутреннем объеме волокон значительно меньше, чем на их поверхности.

Синий краситель и позднеантичный («коптский») текстиль

Текстиль позднеантичного времени из Египта обладает большим цветовым диапазоном (рис. 4). Если было необходимо получить нити сложных цветов, то существовало две возможности добиться желаемого результата. Следовало либо поочередно окрашивать волокна или нити двумя и более красителями, либо смешивать в одной нити волокна, окрашенные в разные цвета, которые вместе дадут желаемый цвет или оттенок. Окрашенные нити «коптского» текстиля демонстрируют оба варианта получения сложных оттенков.

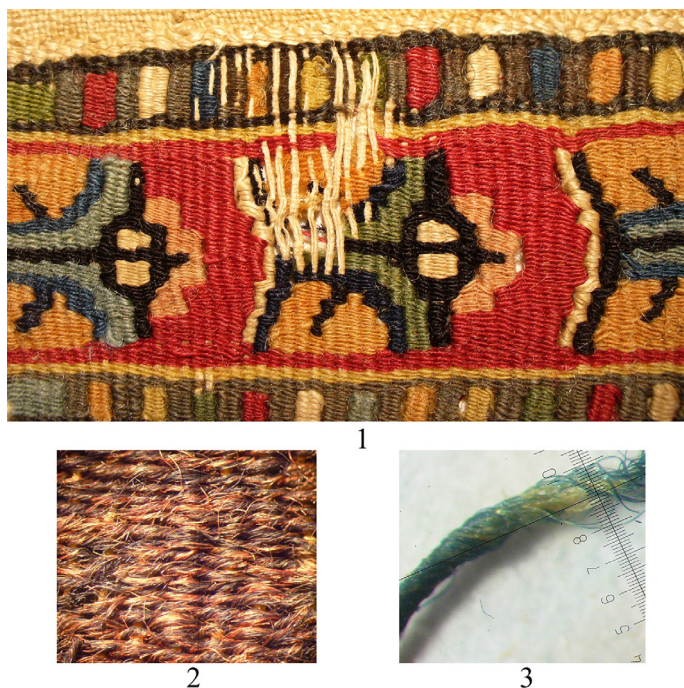


Рис. 4. «Коптские» ткани. Дейр-эль-Банат (все фото О. В. Орфинской): 1 — цветовая полихромия гобеленовой вставки; 2 — использование волокон разного цвета для создания сложных оттенков; 3 — льняная нить, окрашенная индиго

Исследование красителей, использованных при изготовлении «коптских» тканей из коллекции ГМИИ им. А. С. Пушкина¹⁰, позволяет реконструировать некоторые важные параметры кубового крашения. Оттенок чисто синих выкрасок определяется цветом самого индиготина и наличием его красноватого изомера индирубина. Однако дополнительное крашение синих выкрасок другими, чаще всего протравными красителями позволяет корректировать оттенок. Меняя второй краситель и состав протравных катионов, а также соотношение между содержанием индиготина и других красителей, можно добиваться различных оттенков синего и зеленого цветов. Для получения ярко-зеленых выкрасок чаще всего нити дополнительно окрашивали ярко-желтыми красителями — лютеолином (*Reseda luteola*) и, возможно, его гликозидами.

В большинстве изученных синих и зеленых нитей помимо индиготина были обнаружены протравные природные красители из класса танидов (дубильных веществ). Таниды окрашивают шерстяные волокна в грязно-желтые, темно-коричневые или черные (серые) цвета. По-видимому, мастера предпочитали получать сложные оттенки зеленых и синих шерстяных волокон и нитей за счет дополнительного окрашивания танидными красителями, а не ярко-желтыми.

Такую цветовую характеристику, как интенсивность, можно менять, варьируя технологические признаки кубового крашения индиготином. В изученных синих и зеленых нитях эти признаки имеют следующие значения:

- суммарное содержание индиготина варьируется от 0,01% до 2%;
- индиготин в основном присутствует в объеме волокон, преобладают волокна с равномерным распределением индиготина внутри волокна;
- внутри объема волокон преобладают довольно мелкие частицы индиготина размером 2–5 мкм.

В «коптский» период мастера нашли оптимальные технологические факторы кубового индиготинового крашения. Это позволило им получать максимально интенсивные выкраски при минимальных затратах красителя, а также освоить богатый набор градаций интенсивности.

Важно рассмотреть также фактор чистоты тона. Максимальная чистота тона может быть достигнута только в выкрасках, полученных без использования дополнительных красителей. В нитях более сложных оттенков, содержащих другие красители, насыщенность цвета уменьшается по сравнению с чисто синими нитями. Особенно сильно насыщенность уменьшается в результате дополнительного крашения танидами при использовании железных протрав.

Как было отмечено выше, ключевым фактором, определяющим показатели светостойкости и устойчивости к механическим воздействиям, в том числе к обработке с использованием воды, является распределение индиготина между объемом и поверхностью волокна. Кроме того, важен способ крашения: была ли это обработка волокнистого сырья или уже готовых нитей. Наиболее стойкими являются выкраски, в которых индиготин находится только внутри объема окрашенных волокон. Добиться этого можно лишь в том случае, когда окрашивается волокнистое сырье, а не готовые нити. Тогда ароматические аминокислоты шерсти максимально защищают индиготин от ультра-

¹⁰ Лечицкая 2010.

трафиолетовых лучей. Если окрашивают нити, то часть индиготина осаждается на их поверхности и легко разрушается под действием внешних факторов.

В изученных образцах обнаружены преимущественно шерстяные нити, спряденные из окрашенного индиготином волокнистого сырья, с идеальным распределением частиц красителя внутри волокон. Очевидно, эта особенность крашения обусловила такую хорошую сохранность цвета археологического «коптского» текстиля.

Изучение основных характеристик индиготина и особенностей его применения проливает свет на историю появления и трансформации красильных технологий. Кубовые красители характеризует трудоемкий способ добычи, также они требуют специального обращения и высокого мастерства при их использовании. В настоящее время сложные биохимические процессы, лежащие в основе окрашивания индиготином, известны, однако мастера древности проводили сложнейшие технологические процедуры, пользуясь знаниями, полученными эмпирическим путем и закрепленными с помощью успешных экспериментов. Работа с индиготиновыми красителями является удивительным примером изобретательности и безграничной способности людей того времени использовать природные материалы для удовлетворения своих нужд.

Библиография

- Лечицкая 2010** Лечицкая О. Коптские ткани (Москва, 2010).
- Cardon, Du Chatenet 1990** Cardon D., Du Chatenet G., Guide des teintures naturelles (Paris, 1990).
- Dronsfield, Edmonds 2001** Dronsfield A., Edmonds J., The transition from Natural to Synthetic dyes (London, 2001).
- Fergusson 1968** Fergusson S. F., Bibliography of the history of technology (Cambridge, 1968).
- Hofenk de Graaf 2004** Hofenk de Graaf J., The colorful past: origin, chemistry, and identification of natural dyestuffs (London, 2004).
- Zech-Matterne 2010** Zech-Matterne V., New archaeobotanical finds of *Isatis tinctoria* L. (woad) from Iron Age Gaul and a discussion of the importance of woad in ancient time // *Vegetation history and archaeobotany* 19(2) (2010): 137–142. DOI: 10.1007/s00334-009-0229-3.

The blue colour in Egypt

V. P. Golikov

The article is focused on a phenomenon of ‘vat’ dyeing. This method, typical for ‘Coptic’ textiles, allows getting a deep blue color — the so-called indigo. Extraction, processing and use of raw materials to obtain a dye solution are associated with a number of technological difficulties, which are listed in this work. The process of transformation of indigorous plants in pigment indigotin is viewed through the case of *Isatis tinctoria* L. used in Egypt.

Keywords: ‘Coptic’ textiles, *Isatis tinctoria* L., indigotin, dyeing technologies, vat dyeing.

Ссылка для цитирования:

Голиков В. П. Синий цвет в Египте // Египет и сопредельные страны 1 (2020): 23–31. DOI: 10.24411/2686-9276-2020-00002.