



ЕГИПЕТ И СОПРЕДЕЛЬНЫЕ СТРАНЫ

EGYPT AND NEIGHBOURING COUNTRIES

Электронный журнал / Online Journal

Выпуск 1, 2019

Issue 1, 2019

DOI: 10.24411/2686-9276-2019-00002

Крашение текстиля в Египте: окраска шерстяных волокон мареной красильной

В. П. Голиков*

Археологический текстиль позднеантичного времени с территории Египта является вершиной искусства крашения. В гобеленовых вставках, выполненных шерстяными нитями, на так называемых коптских тканях можно насчитать до 10 цветов и их оттенков. Древние мастера обладали навыками работы со сложными биотехнологиями, не отдавая себе отчета о тех химических процессах, которые происходят в красильном растворе при различных условиях. Благодаря экспериментам и длительному опыту были выработаны достаточно устойчивые технологические параметры, которые закрепились в египетской культуре в IV в., позволив создать истинные шедевры декоративно-прикладного искусства. Постепенно текстильное производство в Египте попало под арабское влияние. Технологии упростились, цветовая палитра сузилась, исчезло былое разнообразие. В средневековый период аналогов «коптских» тканей не существовало. Только Китай и Иран в XV–XVII вв. в какой-то степени достигли этого уровня.

Ключевые слова: Египет, «коптский» текстиль, технологии, протравное крашение, шерстяные волокна, марена красильная.

Хромогенация, т. е. придание различным предметам материальной культуры цветовых характеристик, таких как цвет и его оттенки, яркость (интенсивность), чистота тона (насыщенность цвета), — важнейшая процедура, при помощи которой человек формирует вокруг себя многоцветный мир. Одной из первых технологий хромогенации была окраска текстиля при помощи природных красителей.

Позднеантичные («коптские») ткани из Египта представляют особую ценность, поскольку являются наиболее ранним собранием полихромного текстиля. Благодаря

* Валерий Платонович Голиков (1938–2018) являлся ведущим научным сотрудником Института культурного и природного наследия им. Д. С. Лихачева.

Статья для публикации подготовлена и представлена О. В. Орфинской (ЦЕИ РАН, Москва).

специфическим природным условиям региона сохранилось значительное число окрашенных текстильных изделий, демонстрирующих богатейшую палитру цветов и их оттенков¹.

Существует несколько источников сведений о красителях и технологиях крашения, использовавшихся при изготовлении «коптского» текстиля. Во-первых, это письменные памятники, например греческие папирусы IV в., ныне хранящиеся в Стокгольме и Лейдене (*Papyrus Graecus Holmiensis*, *Papyrus X Leidensis*)². В них подробно говорится о сырьевых источниках и технологиях, бывших на вооружении у египетских мастеров-красильщиков. Во-вторых, это экспериментальные исследования при помощи современного оборудования, которые позволяют определить технологию крашения и состав красителей в любых образцах, где сохранилась авторская окраска³. В-третьих, научная литература, начиная с работ Р. Пфистера 1930-х гг.⁴, содержит сведения о результатах изучения состава красителей в «коптских тканях», а также в образцах из других регионов древнего Ближнего Востока.

Совокупность данных, полученных из названных источников, позволяет выявить те виды красильного сырья, которые могли использоваться при изготовлении «коптского» текстиля⁵.

Важнейшим источником красных красителей для окраски шерстяных волокон в Египте были корни растений из рода Марена (*Rubia*) (рис. 1)⁶. Они с античных времен использовались в Южной Европе и Северо-Западной Азии, а в долине Нила их свойства стали известны приблизительно с эпохи XVIII династии. Наряду с мареной красильной египтяне могли также использовать марену дикую, которая произрастает по всему Средиземноморью.

Чтобы осознать всю сложность окраски шерстяных волокон мареной, надо вникнуть в биохимическую основу данного процесса и, вероятно, вспомнить курс органической химии.

Все красные красители в растениях рода Марена являются производными α -пурпурина и содержат два хелатных фрагмента, способных связываться с протеиновыми животными волокнами в форме прочных хелатных (клетшевидных) комплексных соединений замкнутого цикла⁷. Это значит, что в молекулах красителя имеются группировки, которые могут связываться с металлами. Наносимая на волокно на одной из стадий крашения протрава — соль металла, например Cr(III), Al(III), Fe(II) или Cu(II), образует связи, с одной стороны, с функциональными группами потравного красителя, а с другой — с белковыми волокнами. Таким образом формируются интенсивно окрашенные металлокомплексы, прочно удерживаемые волокнистым материалом⁸.

¹ Rutschowskaya 1990; Volbach 1969; Шуринова 1967; Каковкин 1978.

² Halleux 1981.

³ Forbes 1964; Neuberger 1969; Levey 1959; Lucas 1962.

⁴ Pfister 1934; 1935; 1937.

⁵ Hofmann-de Keijzer et al. 2007.

⁶ Cardon, Chatenet 1990; Hofenk de Graaf 2004; Schweppe 1993; Голиков 1981; Bellucci et al. 1991;

1992; Salice 1979; Mills, White 2006; Chenciner 2000.

⁷ Cardon, Chatenet 1990; Hofenk de Graaf 2004; Стихин и др. 1973.

⁸ Подробнее про протравное крашение см. Большую российскую энциклопедию: <https://bigenc.ru/chemistry/text/3169755> (дата обращения — 05.11.2018).



Рис. 1. Марена красильная. Внешний вид растения и его корней (по: Chenciner 2000: 23; <https://madeleinejude.co.uk/handspun-naturally-dyed-madder-reds>, дата обращения — 05.11.2018)

Технология крашения мареной включает следующие основные этапы:

- предварительная холодная ферментация измельченных корней в воде при различных водородных показателях (рН);
- обработка волокон в растворах протравных солей;
- горячая экстракция красителей из ферментированных корней;
- крашение протравленных волокон в красильном растворе.

Технология крашения мареной очень сложна, поскольку сопряжена с несколькими технологическими проблемами.

Первая проблема состоит в том, что все виды марены содержат около 10 красителей, различающихся по многим свойствам⁹:

1. *Эти красители по-разному окрашивают волокна* (рис. 2–3). Пурпурин дает ярко-красный цвет. Производные от пурпурина псевдопурпурин и галиозин окрашивают волокна в теплые оттенки красного цвета. Ализарин дает оттенки оранжевого и оранжево-коричневого цветов. Таниды из коры корней окрашивают волокна в оттенки коричневого цвета. Остальные красители дают оттенки желтого цвета. Поэтому для получе-

⁹ Это можно сравнить с коробочкой, наполненной цветными драже. Чтобы получить нужный цвет, необходимо выбрать соответствующие драже.



Рис. Шерстяные нити, окрашенные мареной
(по: <https://madeleinejude.co.uk/handspun-naturally-dyed-madder-reds>, дата обращения — 05.11.2018)

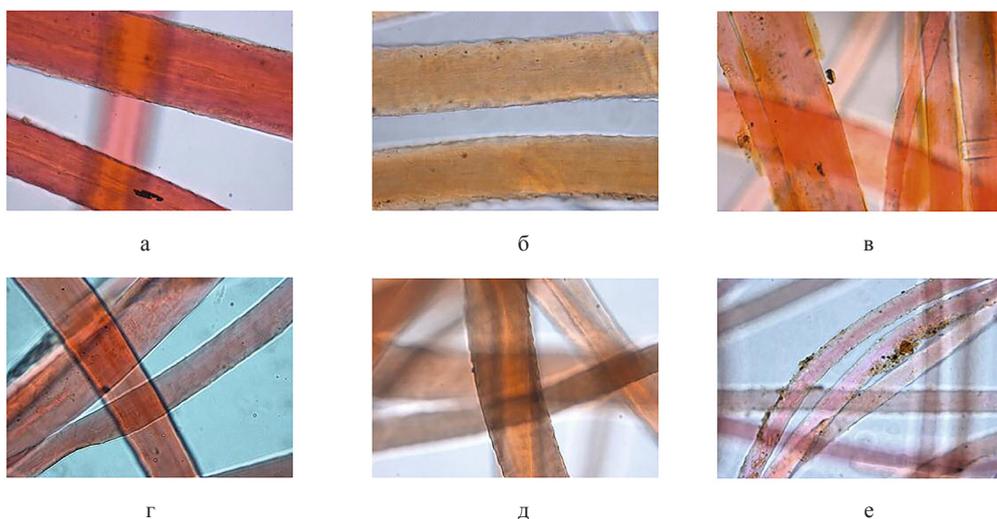


Рис. 4. Различные оттенки красного и оранжевого цветов в образцах коптского текстиля
(по: Голиков и др. 2010: 53): а — красный; б — оранжевый; в — розово-оранжевый;
г — красно-коричневый; д — оранжево-коричневый; е — светло-розовый

ния мареновых выкрасок с чистым красным цветом необходимо выполнить два условия. В окрашенных волокнах должны:

- 1) преобладать пурпурин и его производные;
- 2) отсутствовать другие мареновые красители, дающие выкраски не красного цвета и его оттенков.

Для получения выкрасок других цветов необходимы соответствующие смеси красителей в волокнах.

2. *Красители марены содержат разное количество хелатных фрагментов*, от которых зависит способность связываться с волокном в форме протравных красителей. Пурпурин и псевдопурпурин содержат два фрагмента, ализарин и некоторые другие красители — один фрагмент. У некоторых красителей-гликозидов единственный фрагмент экранирован сахаром.

3. *Красители марены могут по-разному связываться с волокном*. Как показано выше, красители марены формально относятся к протравным, так как содержат хелатные фрагменты, способные при участии протравных катионов металлов связываться с волокнами в прочные тройные хелатные комплексы «красители — катионы — волокно». Однако благодаря избытку полярных «нехелатных» функциональных групп -ОН и -COОН эти красители могут также связываться с волокном в форме прямых красителей за счет слабых межмолекулярных взаимодействий. Чем больше полярных групп содержит краситель, тем выше вероятность того, что он свяжется с волокном в форме прямого красителя.

Важно отметить, что показатели качества выкрасок зависят от механизма связывания: интенсивность, устойчивость и светопрочность у протравных красителей значительно выше, чем у прямых.

4. *В зависимости от содержания сахара красители марены относятся к двум разным биохимическим группам*. Первая группа — это агликоны (или свободные красители), в молекулах которых сахара отсутствуют. Вторая группа — гликозиды, в которых к агликону присоединен сахар примвероза, относящийся к биозидам и состоящий из двух моносахаров — глюкозы и ксилозы.

Свойства агликонов и гликозидов в красильном процессе неодинаковы. Агликоны эффективнее связываются с волокном, но плохо растворимы в воде (за исключением псевдопурпурина). Поэтому в красильном растворе при нейтральных или слабокислых рН трудно получить высокую концентрацию слабополярных агликонов. Гликозиды же хорошо растворимы в воде, но хуже связываются с волокном в виде протравных красителей, чаще взаимодействуя с ним в форме прямых красителей.

5. *В корнях марены содержатся гликолитические ферменты α - и β -гликозидаз*, способные отщеплять сахар от α - и β -гликозидов красителей соответственно. α -гликозидазы максимально активны при нейтральных и слабокислых рН, в то время как β -гликозидазы — при слабощелочных рН. При температуре 80–100°C гликозидазы инактивируются. Поэтому варьирование рН, температуры и длительности ферментативной обработки позволяет избирательно включать в реакцию различные гликозидазы или полностью их выключать.

6. *Правильный выбор рН на различных этапах крашения*. На этапе ферментативной обработки красильщик, создав нейтральные или слабокислые рН, включает в реакцию β -гликозидазы. Это превращает гликозиды в плохо растворимые при этих рН аг-

ликоны, которые выпадают в осадок. В результате происходит обогащение красильного сырья псевдопурпурином и галиозином.

При слабощелочных рН на этапе ферментации включается α -гликозидаза, так что галиозин превращается в псевдопурпурин. Кроме того, при этих рН за счет образования фенолят-анионов возрастает растворимость всех красителей, включая слабополярные агликоны.

На этапе горячей экстракции при нейтральных и слабокислых рН преимущественно экстрагируются псевдопурпурин, галиозин и различные гликозиды, а ализарин и другие желтые агликоны экстрагируются значительно хуже.

При щелочных рН во время горячей экстракции хорошо экстрагируются все красители. Различия в степени щелочной экстракции конкретных красителей зависят от типа и количества полярных групп, а также величин их рН.

Во время крашения рН очень важны. Связывание с волокном в форме протравных красителей имеет узкий оптимум рН — 5,5–7. При более кислых и щелочных рН агликоны и гликозиды марены связываются только как прямые красители.

При значительных щелочных рН связывания красителей вообще не происходит.

Винный камень и (или) чернильные орешки способны нейтрализовать избыток групп -ОН. Поэтому если добавить их, то можно выкрасить волокно даже в сильнощелочных мареновых экстрактах.

7. Правильный выбор температуры на различных этапах крашения.

Очевидно, что на этапе ферментации температура не должна превышать 40°C, иначе инактивируются гликозидазы.

На этапах горячей экстракции и крашения при температурах свыше 80°C псевдопурпурин теряет группу -COOH и превращается в пурпурин.

При температуре кипения воды (100°C) многие гликозиды, первоначально слабо связанные с волокном, могут непосредственно в нем превращаться в агликоны за счет термического разрушения гликозидных связей. При определенных условиях эти агликоны могут связаться с волокном как протравные красители.

8. Выбор протравных катионов.

Наилучшие выкраски красного цвета пурпуринов и его производные дают, если используются одновременно два катиона — алюминий и кальций. Ализарин с большинством катионов не дает красных выкрасок. Исключением является катион цинка, который дает с ализарином пурпурные выкраски.

Катионы железа дают с красителями марены желто-коричневые, красно-коричневые и коричневые выкраски.

При окраске текстиля огромное значение имеют природные качества воды, а также ее количество¹⁰. Не следует забывать, что для крашения необходима посуда, а элементный состав материала, из которого она сделана, тоже влиял на процесс крашения¹¹.

По отношению к целлюлозе (а ее содержат все растительные волокна) протравные красители (например, ализарин) не образуют прочных связей «краситель — катион металла — волокно». Закрепление красителя возможно только после нанесения на

¹⁰ Hopkins 2018.

¹¹ Hopkins et al. 2018.

волокно алюминивокальциевой протравы в виде гидроксидов этих металлов. Тогда на поверхности волокна образуется нерастворимый комплекс, который и придает окраску текстилю из растительных волокон¹². Из-за сложности и продолжительности крашения протравные красители утратили свое значение при работе с растительным волокном.

Без протравы красители марены из водного раствора могли оседать на волокна или ткани, но это поверхностное соединение очень нестойкое и окраска быстро смылась.

Таким образом, крашение мареной — это сложный многокомпонентный динамический процесс. Красильщики должны были одновременно регулировать очень большое число переменных технологических факторов, чтобы получить высококачественные мареновые выкраски.

Поэтому мастерство древних красильщиков, сумевших в «донаучный» период на практике решить все эти проблемы и получавших великолепные выкраски мареной, достойно глубочайшего восхищения и уважения.

Библиография

- Голиков и др. 2010** Голиков В. П., Семикин В. В., Жарикова З. Ф., Исследование красителей и технологии крашения коптского текстиля в коллекции ГМИИ им А. С. Пушкина // Лещицкая О. В., Коптские ткани. Каталог (Москва, 2010): 38–57.
- Голиков 1981** Голиков В. П., Природные органические красители музейных текстильных изделий (Москва, 1981).
- Каковкин 1978** Каковкин А. Я., Коптские ткани в собрании Эрмитажа. Каталог выставки (Ленинград, 1978).
- Стихин и др. 1973** Стихин В. А., Баньковский Ф. И., Пименов М. Г., Журба О. В., Изучение различных видов марен и подмаренников на содержание производных антрацена // Сборник трудов ВИЛР. Поиски и химическое изучение биологически активных веществ, VIII (Москва, 1973): 118–123.
- Шуринова 1967** Шуринова Р. Д., Коптские ткани. Собрание ГМИИ им. А. С. Пушкина. Каталог (Ленинград, 1967).
- Bellucci et al. 1991** Bellucci A., Dolcini L., Lanterna G., Pradel C. M., Da Zara C. P., Colore e coloranti. La tintura naturale nel restauro del tessile antico // Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze 3 (1991): 10–40.
- Bellucci et al. 1992** Bellucci A., Dolcini L., Lanterna G., Pradel C. M., Da Zara C. P., Colore e coloranti. La tintura naturale nel restauro del tessile antico // Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze 4 (1992): 32–50.
- Cardon, Chatenet 1990** Cardon D., Chatenet G. du, Guide des teintures naturelles (Paris, 1990).
- Chenciner 2000** Chenciner R., Madder red. A history of luxury and trade. Plant dyes and pigments in world commerce and art (Richmond, 2000).
- Forbes 1964** Forbes R. J., Studies in ancient technology, IV (Leiden, 1964).
- Halleux 1981** Halleux R., Papyrus de Leyde, papyrus de Stockholm, fragments de recettes. Texte établi et traduction (Les alchimistes grecs 1; Paris, 1981).
- Hofenk de Graaf 2004** Hofenk de Graaf J. H., The colourful past. Origins, chemistry and identification of natural dyestuffs (London, 2004).

¹² На волокне создается окрашенный «чехол». При исследовании под микроскопом хорошо видно, что краситель находится только на поверхности волокна и не проходит в его объем.

- Hofmann-de Keijzer et al. 2007** Hofmann-de Keijzer R., Bommel M. R. van, De Keijzer M., Coptic textiles: dyes, dyeing techniques and dyestuff analysis of two textile fragments of the MAK Vienna // De Moor A., Fluck C. (ed.), *Methods of dating: ancient textiles of the 1st millennium AD from Egypt and neighbouring countries* (Tielt, 2007): 214–228.
- Hopkins 2018** Hopkins H. J., The supply of water to the dyeing workshops of Pompeii // Hopkins H., Kania K. (ed.), *Ancient textiles, modern science II* (Ancient textile series 34; Oxford, 2018). Digital source, mode access: https://www.academia.edu/37982856/The_supply_of_water_to_the_dyeing_workshops_of_Pompeii.
- Hopkins et al. 2018** Hopkins H. J., Kania K., Ringenberg S., The influence of metal kettle materials on the mordanting and dyeing outcome // Hopkins H., Kania K. (ed.), *Ancient textiles, modern science II* (Ancient textile series 34; Oxford, 2018). Digital source, mode access: https://www.academia.edu/37982786/The_influence_of_metal_kettle_materials_on_the_mordanting_and_dyeing_outcome.
- Levey 1959** Levey M., *Chemistry and chemical technology in ancient Mesopotamia* (Amsterdam — London — New York — Princeton, 1959).
- Lucas 1962** Lucas A., *Ancient Egyptian materials and industries* (London, 1962).
- Mills, White 2006** Mills J. S., White R., *The organic chemistry of museum objects* (Oxford — Boston, 2006).
- Neuberger 1969** Neuberger A., *The technical arts and science of the ancients* (New York, 1969).
- Pfister 1934** Pfister R., *Textiles de Palmire* (Paris, 1934).
- Pfister 1935** Pfister R., *Teinture et alchimie dans l’Orient hellehistique* (Praha, 1935).
- Pfister 1937** Pfister R., *Nouveaux tesices de Palmire* (Paris, 1937).
- Rutschowscaya 1990** Rutschowscaya M.-H., *Coptic fabrics* (Paris, 1990).
- Salice 1979** Salice M. E., *La tintura natural* (Milano, 1979).
- Schweppe 1993** Schweppe H., *Handbuch der Naturfarbstoffe: Vorkommen, Verwendung, Nachweis* (Landsberg, 1993).
- Volbach 1969** Volbach W. F., *Early decorative textiles* (London — New York — Hamlyn, 1969).

Dyeing of textiles in Egypt: the common madder

V. P. Golikov

Late Antique archaeological fabrics from Egypt are unparalleled masterpieces of the art of dyeing. Tapestry inserts on so-called Coptic textiles features up to 10 colors and their tints. Ancient craftsmen used complex biotechnologies without having any idea of chemical processes that occur in dyeing solution under different conditions. By the 4th century AD as a result of experiments and long experience Egyptians developed a number of certain technological parameters, knowing of which allowed them to create true masterpieces of the applied arts. Gradually textile production in Egypt fell under the influence of Arabs. Technologies became easier, range of colors got limited, past variety disappeared. In the Middle Ages there were no analogies to the ‘Coptic’ textiles. It is only China and Iran that in the 15th–17th centuries reached this level up to some extent.

Keywords: Egypt, ‘Coptic’ textile, technologies, techniques, mordant dyeing, wool fibers, common madder.

Ссылка для цитирования:

Голиков В. П. Крашение текстиля в Египте: окраска шерстяных волокон мареной красильной // Египет и сопредельные страны 1 (2019): 28–35. DOI: 10.24411/2686-9276-2019-00002.