



Archäologie trifft Chemie

Pharaonen ins -Glas geschaut

* Altägyptisches Schriftzeichen für „Wein“

Über den Weinbau im alten Ägypten wissen Altertumsforscher recht gut Bescheid. Doch was genau die Pharaonen im Trinkgefäß hatten, wenn sie dem Rebensaft zusprachen, und ob sie Wein als Rauschmittel, Aphrodisiakum oder Arznei schätzten, lag lange im Dunkeln – bis den Archäologen und Historikern unlängst Chemiker aus den USA zur Seite sprangen und mithilfe der Thermodesorption in Verbindung mit der GC/MS die Ingredienzen altägyptischen Weins detektierten.

W ein aus dem alten Ägypten soll honigsüß gewesen sein – und ist trotzdem staubtrocken. Kein Wunder, schließlich ist er mittlerweile komplett verdunstet, zumindest aus den Jahrtausenden, die in Grabder altägyptischen Herrscher, der Pharaonen, gefunden wurden. Den Herrschern waren auf ihren Weg ins Totenreich neben Gold und allerlei Kostbarkeiten auch mit Wein gefüllte Krüge mitgegeben worden; auf manchem ist sogar der Name des Weinbauers und – mit dem Regierungsjahr des Herrschers – auch der Wein-Jahrgang vermerkt. Überdies zieren in einigen Grabkammern Malereien mit Szenen altägyptischen Winzerlebens die Wände (siehe Abbildung unten). Aus derlei bildlichen Darstellungen sowie dem Aufkommen einer Hieroglyphe für „Wein“ konnten Archäologen ermitteln, dass bereits um das Jahr 3000 v. Chr. im Nildelta (Unterägypten) Weinbau betrieben



wurde und eine königliche Weinherstellende Industrie entstanden war. Gepflanzt wurde der Weinstock in Gruben, die mit fruchtbarem Nilschlamm aufgefüllt waren; bei reichlicher Bewässerung gelang so der Anbau auch in Oasen.

Opfergabe für die Götter

Bekannt ist Altertumsforschern, dass Wein, wie zu erwarten, bei festlichen Anlässen als Getränk beliebt war, allerdings auch manch guter Tropfen den Göttern vorbehalten blieb, indem er ihnen geopfert wurde. Indes lässt sich nur spekulieren, was genau die alten Ägypter sich einverleiben, wenn sie dem Rebensaft zusprachen. Die Amphoren sind schließlich samt und sonders leer, die Weinbestände von damals seit Ewigkeiten verdunstet. Chemiker wurden auf den Plan gerufen, die die Tongefäße auf eventuelle Rückstände hin untersuchen sollten. Schließlich fand man in Weinkrügen aus dem Grab Tut-ench-Amuns den Farbstoff Malvidin-3-Gluko-

sid – womit klar war, dass man dem kaum 18-jährig verstorbenen Pharaon Rotwein mit ins Grab gegeben hatte, vermutlich weil er für ihn zu Lebzeiten eine Vorliebe besaß („Analytical Chemistry“, Vol. 76, No. 6 vom 15. März 2004).

Mindestens wissenschaftlich ebenso reizvoll erschien es, die im oberägyptischen Abydos entdeckten 700 Weinkrüge auf Weinrückstände zu analysieren. Sie waren auf 3150 v. Chr. datiert worden und damit gut 1800 Jahre älter als die Grabbeigaben für Tut-ench-Amun. Mehr noch: Sie entstammten dem Grab des wohl ersten ägyptischen Pharaos, Skorpion (Dynastie 0). Eine Voruntersuchung hatte ergeben, dass es sich bei den in den Abydos-Krügen enthaltenen 4000 Litern Wein um Importware aus dem 600 Kilometer entfernten Jordantal handelte.

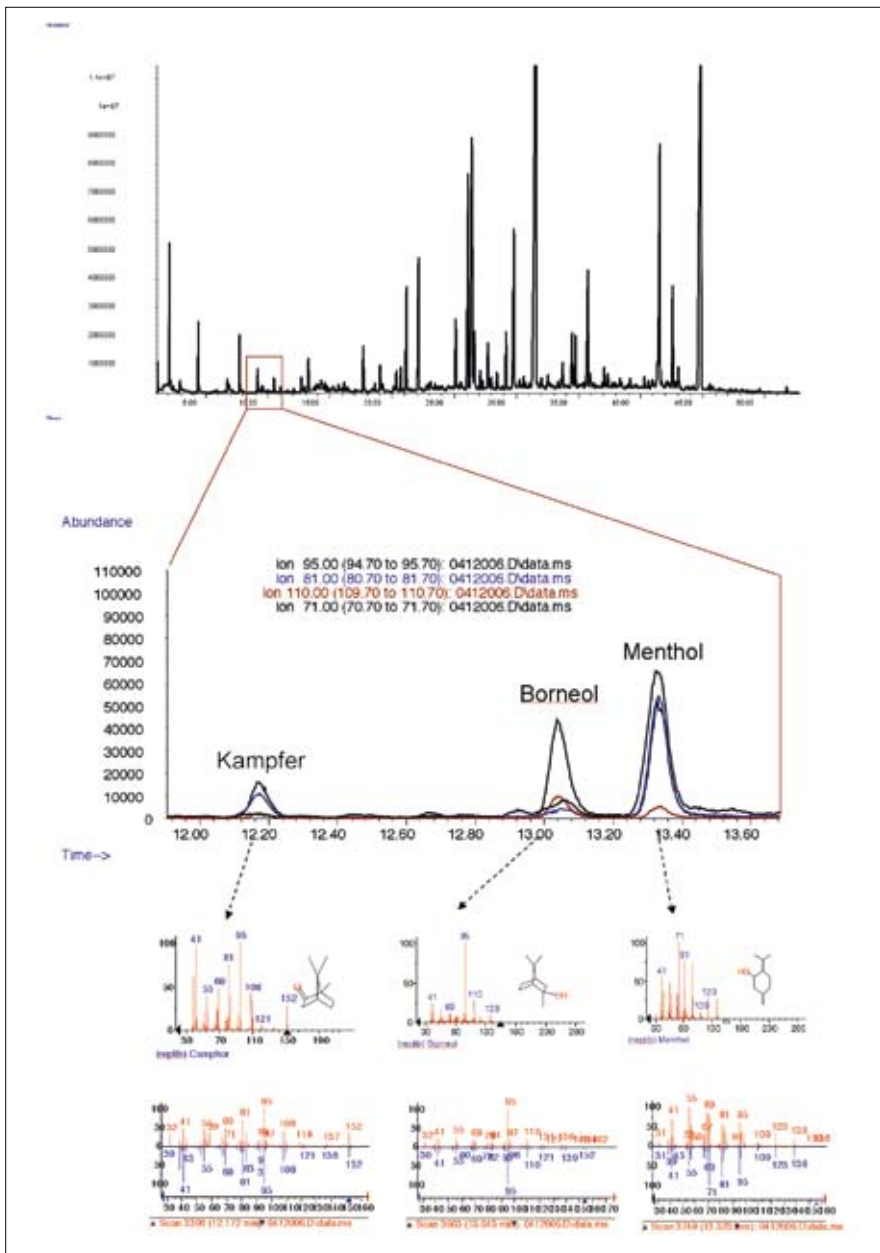
Doch das Hauptinteresse US-amerikanischer Wissenschaftler des Alcohol and Tobacco Tax and Trade Bureau (TTB) am Beverage Alcohol Laboratory in Beltsville/Maryland sowie des Museums der University of Pennsylvania (MASCA) in Philadelphia galt nicht der Herkunft des Weins, sondern seinen Inhaltsstoffen. Die Aufgabe lautete, im Weinrückstand aus Abydos flüchtige und halbflüchtige Komponenten



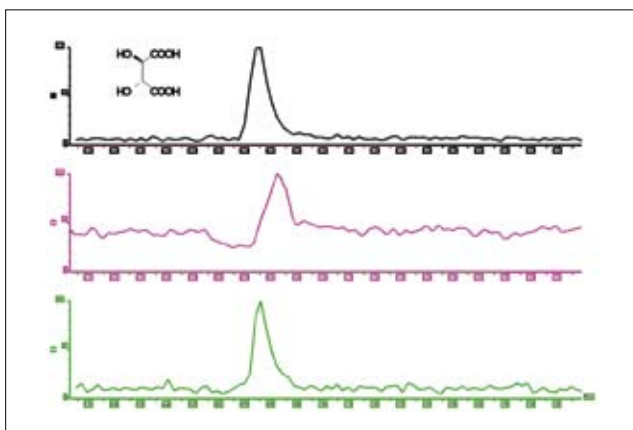
Wandbemalung in der Grabkammer des Nebamun, Soldat im Heer des Pharaos Thutmosis IV (Foto: Archiv)



Um einem Wein in die Seele zu blicken, der gar keinen Körper mehr hat, blieb den Forschern nichts anderes übrig, als die tönernen Weinbehälter zu zermahlen und die vinotropen Substanzen aus dem Granulat zu extrahieren.



SPME-Totalionenchromatogramm (oben) der Probe aus Abydos und gespreizte (12,00-13,60 min) „Selected Ion“-Chromatogramme (Mitte), zusammen mit den experimentellen und Bibliotheksmassenspektren ausgewählter Komponenten (unten)



Multiple reaction monitoring (MRM): LC/MS/MS-Spuren von L-Weinsäure-Standardlösung (oben), übereinstimmend mit m/z 149 → 87 Molekülionfragment. Die mittlere und die untere Spur dokumentieren die Aufzeichnungen zu den wässrigen Extrakten der jeweiligen Proben aus Abydos bzw. Djebel Adda

zu detektieren. Nicht verzichten wollten die Forscher auf eine historisch differente Vergleichsprobe – und entschieden sich für eine dem vierten Jahrhundert nach Christus zugeordnete Weinamphore von der nubischen Stätte Djebel Adda.

Tonscherben als Wein-Probe

Um einem Wein in die Seele zu blicken, der gar keinen Körper mehr hat, blieb den Wissenschaftlern nichts anderes übrig, als die tönernen Weinbehälter zu zermahlen und die vinotropen Substanzen mittels saurer oder basischer Lösungen aus dem Granulat zu extrahieren. Diese Extrakte wurden filtriert und schließlich chromatographiert. Hier das Vorgehen und die Analysemethoden im Überblick:

Festphasen-Mikroextraktion (SPME): Verwendet wurde eine 50/30 µm DVB/CAR/PDMS-Faser, die für 40 Minuten bei einer Temperatur von 80 °C in Gegenwart von wässriger Natriumchloridlösung in das Probenvial eingefahren wurde. Die angereicherten Analyten wurden dann für die Dauer von drei Minuten bei 250 °C desorbiert. Die SPME erfolgte automatisiert mit dem GERSTEL-MultiPurposeSampler.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie: Zum Einsatz kam ein GC/MS-System (6890/5973) von Agilent Technologies. Details der Trennung: Zum Einsatz kam eine HP-5MS-Säule 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm; die Injektion erfolgte splitlos, die massenselektive Detektion im „Scan Mode“ von m/z = 40 bis 400. GC-Ofen: 1 h, 60 °C auf 240 °C mit 3 °C/min, Flussrate: 1,2 mL/min. Die Komponenten wurden durch Übereinstimmung mit der Massenspektrenbibliothek und den Kovats-Retentionsindizes, berechnet aus einer C₅-C₂₂-n-Alkanreihe, identifiziert.

Thermodesorption (TD): Rückstände aus den Amphoren wurden auch mit dem ThermalDesorptionSystem (TDS) von GERSTEL untersucht. Die anfängliche Desorptionstemperatur betrug 50 °C und wurde mit 50 °C/min auf 250 °C gesteigert.

Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC/MS/MS): Acquity UPLC von Waters und Micromass Quattro Premier XE Dreifach-Quadrupol-Massenspektrometer. LC-Parameter: UPLC BEH C₁₈-Säule. Isokratischer Fluss mit 0,20 mL/min, 98 % H₂O: 2 % MeCN, 0,1 % FA. MS/MS: ES-, Cap. 4,50 KV, CV 20 V, CE 16 V.

Von Aufguss bis Umschlag: Zehn Heilkräuter und ihre traditionellen Anwendungen

1 Basilikum (*Ocimum basilicum*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) bei Völlegefühl, Verdauungsstörungen, Erkältung, Unterleibsentzündung, auch harntreibendes Mittel; äußerliche Anwendung bei Entzündungen des Mund- und Rachenraums (Gurgelwasser) sowie bei schlecht heilenden Wunden (Umschlag);

2 Beifuß (*Artemisia vulgaris*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) bei Verdauungsbeschwerden, Nervosität sowie bei ausbleibender oder schmerzhafter Menstruation;

3 Fenchel (*Foeniculum vulgare*): innerliche Anwendung (Teeaufguss, Fenchelhonig) bei Erkältungskrankheiten, Völlegefühl, Blähungen, Appetitlosigkeit, Menstruationsbeschwerden, auch harntreibendes, entwässerndes Mittel;

4 Minze (*Mentha spicata*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) bei Magendrücken, Völlegefühl, Blähungen; äußere Anwendung (Inhalation) bei Erkältungskrankheiten;

5 Oregano (*Origanum vulgare*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) bei Erkältung, Verdauungsbeschwerden, Leibkrämpfen, Appetitlosigkeit; äußerliche Anwendung bei schlecht heilenden Wunden (Bad, Umschlag) oder Entzündungen im Mund- und Rachenraum (Gurgelwasser);

6 Pinie (*Pinus sylvestris*): innerliche Anwendung (Teeaufguss, Sirup) bei Erkältung, Husten, Heiserkeit, Erkrankungen der unteren Atemwege; äußerliche Anwendung bei Atemwegserkrankungen (Inhalation, Bad), Muskelschmerzen, Nervenentzündungen (Bad, Öl, Salbe), unterstützend bei Rheuma;

7 Rosmarin (*Rosmarinus officinalis*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) als magenstärkendes, galle- und harntreibendes Mittel; äußerliche Anwendung (Öl, Salbe) bei Muskel- und Gelenkrheuma, Nervenentzündungen; wirkt zudem desinfizierend und hält Insekten ab;

8 Salbei (*Salvia officinalis*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) gegen Nachtschweiß, bei Gallen- und Magenleiden sowie bei Entzündungen der oberen Atemwege; äußerliche Anwendung bei Entzündungen im Mund- und Rachenraum (Gurgelwasser) sowie bei schlecht heilenden Wunden (Umschlag);

9 Schafgarbe (*Achillea millefolium*): innerliche Anwendung (Teeaufguss) bei Verdauungsbeschwerden sowie als blutstillendes Mittel, auch bei zu starker Menstruation; äußerliche Anwendung bei Hautausschlägen (Umschlag) sowie bei entzündetem Zahnfleisch und Mundfäule (Gurgelwasser);

10 Thymian (*Thymus vulgaris*): innerliche Anwendung (Teeaufguss, Tropfen, Sirup) bei Erkältung und Husten sowie bei Verdauungsstörungen; äußerliche Anwendung bei eiternden Wunden (Bad, Umschlag) sowie bei Entzündungen im Mund- und Rachenraum (Gurgelwasser).



Spuren von Baumharz und Kräutern

Das Resultat: Die US-Wissenschaftler identifizierten in beiden Proben eine Reihe von Terpenoiden, Estern, Alkoholen, weitere flüchtige Komponenten und L-Weinsäure. Somit war definitiv bewiesen, dass die Tongefäße Wein enthielten. Zudem lassen die detektierten Substanzen darauf schließen, mutmaßen die Wissenschaftler, dass ihm Kräuter und Pinienharz zugesetzt wurden, sodass eine Art Retsina entstand. Die Untersuchung belegt mithin die Beliebtheit geharzter Kräuterweine am Hof der Pharaonen vom Anfang der altägyptischen Hochkultur (Abydos) bis zu ihrem Ausklang (Djebel Adda).

Interpretieren lässt sich die Anwesenheit pflanzlicher Zusätze zum einen als Tribut an geschmackliche Präferenzen, zum anderen als medizinisch motiviert. Baumharz und Kräuter sind nämlich Bestandteile der altägyptischen Pharmakopöia. Ein

Ausschnitt aus dem „Papyrus Ebers“, einer 20 Meter langen Rezeptliste – und damit der umfangreichsten medizinischen Handschrift, die aus dem alten Ägypten überliefert ist. Thematisch sind vor allem innere Krankheiten sowie deren Behandlung. Erworben wurde der Papyrus 1872 für die Universität Leipzig von dem dort lehrenden Ägyptologen Georg Ebers (1837-1898) und ist seither nach ihm benannt



RT (min)	Komponente	Abydos	Djebel Adda	Mögliche Quelle
3,75	1-Hexanol	x		Wein
5,81	Benzaldehyd	x	x	Wein
5,62	Camphen	x		Pinie
5,99	Heptanol	x		Wein
6,27	Phenol	x		Minze
6,48	Menthen	x		Minze
7,68	p-Cymol	x	x	Pinie, Rosmarin
7,82	Limonen	x		Minze, Pinie
7,97	Benzylalkohol	x		Wein
9,27	1-Octanol	x		Minze, Wein
9,96	Fenchon		x	Rosmarin, Fenchel, Salbei
10,09	2-Nonanon		x	
10,91	Phenethylalkohol		x	Wein
10,92	Fenchol	x	x	Pinie
12,17	Camphen	x	x	Pinie, Minze, Wildfenchel, Salbei, Beifuß, Rosmarin
12,53	γ -Heptalacton		x	
13,05	Borneol	x	x	Pinie, Rosmarin, Minze, Oregano
13,31	1-Nonanol	x		Minze
13,42	L-Menthol	x		Minze
14,12	α -Terpineol	x		Pinie, Minze, Wein
14,46	Ethylactanoat	x		Wein
15,63	Cuminaldehyd		x	Rosmarin
16,41	Carvon	x		Minze, Schafgarbe, Wildfenchel, Salbei, Beifuß
17,57	Ethylsalicylat		x	Wein
17,67	Decanol	x		Minze
18,55	Thymol	x		Minze, Wildfenchel, Salbei, Basilikum, Thymian
23,11	Ethyldecanoat	x		Wein
23,13	Vanillin		x	Rosmarin, Thymian
25,53	Geranylaceton	x		Rosmarin
35,34	Farnesol		x	Pinie
37,76	Benzylbenzoat		x	Pinie
38,85	Ethylpalmitat	x	x	Wein
45,76	Ethylstearat	x	x	Wein
46,28	Manoyloxid	x		Pinie
47,65	Biformen	x		Pinie
56,24	Methyldehydroabietat		x	Pinie

Mit SPME-GC/MS und TD-GC/MS identifizierte Komponenten in den Weinkrügen aus Abydos und aus Djebel Adda

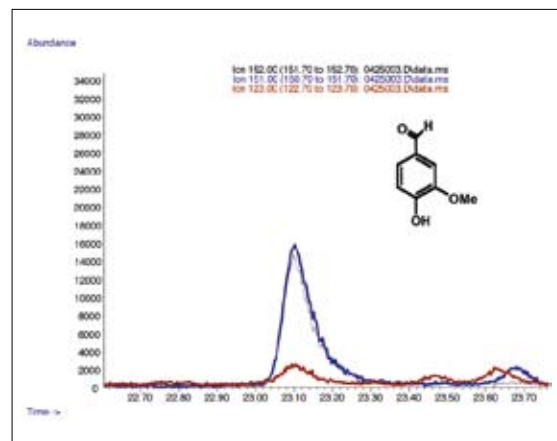


Guter Tropfen auf dem Weg ins Jenseits: Wein in Amphoren war bei den Ägyptern eine beliebte Grabbeigabe

blick in die Heilkunst der Ägypter geben die insgesamt 13 überlieferten Papyri medizinischen Inhalts, teils meterlange Rezeptlisten wie der „Papyrus Smith“ (2500 v. Chr.), der „Papyrus Ebers“ (1500 v. Chr.) oder der „Papyrus Hearst“ (1500 v. Chr.), sämtlich benannt nach ihren späteren Käufern. Im „Papyrus Smith“ werden sorgfältig nichtheilbare und heilbare Erkrankungen unterschieden und systematisch Be-

handlungsanweisungen gegeben. Allerdings war das Wissen über Aufbau (Anatomie) und Funktionsweise des Organismus (Physiologie) im alten Ägypten noch dürftig, wodurch die Heilkunst unweigerlich an Grenzen stieß. In vielen Fällen behelfen die Ärzte sich mit der „Diagnose“ und Funktionsweise des Organismus (Physiologie) im alten Ägypten noch dürftig, wodurch die Heilkunst unweigerlich an Grenzen stieß. In vielen Fällen behelfen die Ärzte sich mit der „Diagnose“, die Kranken seien von Dämonen besessen, und verordneten Gebete oder einen Gegenzauber. Empirie, Religion und Magie gingen so in der altägyptischen Medizin vielfach Hand in Hand.

Fehlt noch ein Wörtchen zum Alkoholgehalt des Weines: Als Lösemittel und Trägerstoff spielt Alkohol in der Kräutermedizin eine nützliche Rolle, doch die berauschende Wirkung lässt sich nicht von der Hand weisen – und war wohl ein geschätzter Nebeneffekt. Zwar war nicht Wein, sondern Bier im alten Ägypten das Nationalgetränk; zubereitet aus Gerstenmalz, Emmerweizen und Dattensaft galt es neben Brot sogar als Hauptnahrungsmittel. Doch sich zu betrinken, war Wein nicht weniger willkommen. Ein ägyptischer Lehrer beklagte jedenfalls vor fast vier Jahrtausenden, einer seiner Schüler führe ein liederliches Leben und fröne dem Suff: „Ach, könntest du erkennen, dass der Wein ein Gräuöl ist, könntest du den Becher vergessen!“



Ausgewähltes Ionenchromatogramm des Peaks bei 23,13 min; Retentionszeit und Massenspektrum stimmen mit Vanillin überein

Literatur

Maria Rosa Guasch-Jané, Maite Ibern-Gómez, Cristina Andrés-Lacueva, Olga Jáuregui, and Rosa Maria Lamuela-Raventós: Liquid Chromatography with Mass Spectrometry in Tandem Mode Applied for the Identification of Wine Markers in Residues from Ancient Egyptian Vessels. Analytical Chemistry, Vol. 76, 2004 No. 6 vom 15. März 2004, 1672 - 1677.

Armen Mirzoian, Gretchen R. Hall und Patrick E. McGovern: Chemical Identification of Ancient Egyptian Herbal Wines. Vortrag auf dem 58th Annual Meeting der American Society of Enology and Viticulture (ASEV), Juni 2007. Abstract im Internet: <http://asev.org/docs/2007TechAbsBook.pdf>; publiziert auch in: American Journal of Enology and Viticulture 58 (2007), S. 410-419.