

ВИНО ОТ ДРЕВНА ТРАКИЯ (IV–III В. ПР. Н.Е.)

Диана Николова

Въведение

При археологически разкопки край с. Златиница, Ямболско през 2005 г. бе разкрито могилно погребение, датирано от археолозите IV–III в. пр. н.е. Сред многото предмети бе установена и амфора, която при вдигането от терена се е разделила на два фрагмента по наличната върху нея пукнатина. По чистата ѝ от почвени замърсявания вътрешна повърхност бяха установени налепи от съхранявана в нея течност. Видът на налепите водеше до предположението, че в нея е имало вино. Това предположение обаче можеше да бъде потвърдено само от резултатите от анализа на налепите.

Целта на настоящето изследване бе да се направи анализ на органиката в налепите от амфората, който да даде категоричен извод за произхода им

Археологичните разкопки са финансирани от Национални исторически музей. Ръководител на обекта е д-р Даниела Агре от Националния археологически институт на БАН.

Благодарности: Авторът изказва благодарност на фондация РЕМИ и лично на г-жа Гинка Чолакова – Хенле за оказаната финансова подкрепа при осъществяването на изследването, както и на специалистите от лаборатория Инфрачервена спектроскопия

при института по органична химия с център фитохимия – БАН за заснемането на FTIR- спектрите.

Материали и методи

За анализите бяха взети 8,5 g налепи, остъргани от вътрешната страна на амфората.

Антоцианини бяха доказани по промяната на цвета на метанолови екстракти от налепите в обеми от 40 μ l след добавяне към тях съответно на 20 μ l 5 % HCl и 20 μ l 5% NaOH, както и по VIS – спектъра на екстракт в MeOH : 2% NCl = 1:1. Като стандарт бе използван сух устатък от червено вино от диво грозде без каквито и да е химикали. Виното бе приготвено специално за настоящето изследване. VIS – спектрите бяха заснети с двулъчев спектрофотометър Shimadzu 3000 Япония. Използвани бяха кювети с редуциран обем и $d = 1$ cm.

За доказването на глюкоза бе приложен метода на Somogy [1].

Определянето на фруктоза бе осъществено съгласно модификация на метода на Roy [2], разработена за случая с цел елиминиране приноса на антоцианините.

Модификацията се състои в следното:

Общият реакционен обем бе редуциран до 700 μ l.

Увеличен бе относителния обем на анализирания воден екстракт за сметка на останалите реагенти, чиито концентрация обаче бяха увеличени. Така епруветката с проба съдържаше 250 μl воден екстракт от налепите, 150 μl 0,15 % резорцин в 96 % етилов алкохол и 300 μl концентриран HCl. Разликата между пробата и контролата се състоеше в това, че докато към пробата бе закапван алкохолен разтвор на резорцин, към контролата бе добавен същият обем само етилов алкохол. Абсорбацията на пробата спрямо контролата при 490 nm бе замервана на Spocol 11 (Германия). Съгласно изложената модификация бе построена необходимата стандартна права за разтвори със известни концентрации на фруктоза.

Винена киселина бе доказано чрез специфичния тест на Figel [3] с β , β' -динафтол (MERCK) и концентрирана H_2SO_4 . Анализиранията проба от налепите предварително бе третирана с абсолютен алкохол, за да се избегне негативен ефект на антоцианините : с тях в алкохола минава и от свободната винена киселина, но киселият калиев тартарат, съдържащ се във вината е не разтворим в разтвори с високи концентрации на алкохол, в случая абсолютен. При третирането с к. H_2SO_4 от него се освобождава винена киселина, която реагира със β , β' -динафтола.

Резултатът бе сравняван с паралелна контролна проба без β , β' – динафтол

За извличане на добавката от растителна смола 1,5 g от налепите, остъргани от по – жълтите на цвят остатъци по вътрешната повърхност

на амфората (фит 3 – в) първоначално бяха третирани в гореща dest. H_2O . Утайката след центрофугиране (6000 об/мин, 10 min) бе изсушена и трикратно обработвана с абсолютен етилов алкохол. Трите супернатанти бяха обединени. След евакуиране на разтворителя бяха получени 6, 4 mg суха субстанция, използвана за идентификация.

Качествените реакции със KMnO_4 и KJ/ нишесте за доказване на двойни връзки в терпениви смоли бяха проведени съгласно [4].

Плаки на алуминиево фолио със Silica gel 60/MERCK, Германия) бяха използвани за тънкослойна хроматография /TLC/ на смолната субстанция. Като елуент бе използван абсолютен етилов алкохол. Предварително плаките бяха прогонени със 70% Et OH.

Спектрите в инфрачервената област бяха заснети на FTIR – спектофотометър (BRUKER, Германия)

Мастикът, използван като стандарт бе набавен от Гърция.

Всички останали химикали бяха закупени от фирма Валериус, България.

За теглата на проби от налепите за отделните анализи бе използван аналитична везна Sartorius с точност до пети знак след десетичната точка

Резултати и дискусия

На фиг. 1 са представени амфората и налепите по вътрешната и страна, обект на изследването.

Екстрактът от налепите, получен с MeOH: 2% HCl = 1:1 бе жълт на цвят с леко розов нюанс на мениску-

са. След концентриране на вакуум – изпарител той придоби винено червен цвят. (фиг. 2)

Относително концентриран метанолов екстракт, но все още жълт на цвят, след закипване с 5% HCl придобива червен цвят, а с 5% NaOH цветът му става виолетово-син. Същото поведение показва и стандартът – сух екстракт от домашно приготвени вино от червено диво грозде.

Наблюданията резултат отговаря на поведението на антоцианидите (агликони на антоцианините, които са цветните съставки в червените вина), в кисела и алкална среда, което се дължи на хиноидните им структури [5, 6]

На фиг. 3 са сравнени VIS – спектрите на екстракт от налепите (2) и стандарта (1) в MeOH : 2% HCl = 1:1, заснети в обхвати съответно 0–0,2 и 0–0,5. И в двата спектъра се наблюдават максимуми при една и съща дължина на вълната – λ_{\max} около 525 nm. Този резултат бе убедително доказателство за наличие на антоцианини. Той бе получен след като от изходните налепи под микроскоп за спектрофотометричното определяне бяха отстранени във възможно максимална степен силикатни частици, остъргани от амфората със същинския налеп от наличната някога течност в нея. Положителен бе и теста на Figel, с който бе установено наличие на винена киселина в анализираната проба.

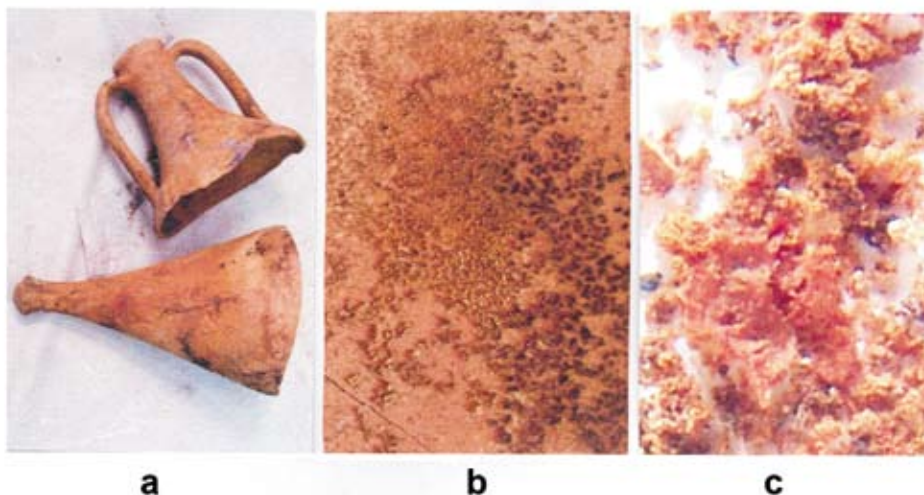
За глюкоза и фруктоза бяха получени измерими резултати. Проведени бяха по три успоредни определения. И в трите случая стойностите за фруктоза бяха много по-високи от тези за глюкоза. Осреднените стойности за

установените захари, отнесени към водоразтворимите компоненти във взетите за определенията налепи, са 26 μg (23 μg фруктоза и 3 μg глюкоза) в 1 mg водоразтворими т.е 2,6%.

Гроздовият сок съдържа 70–80% вода и 10 – 30% захари [7]. При едно средно съдържание на вода 75% (т.е 25% сух остатък, водоразтворими компоненти) и относително по-ниска захарност от 17%, захарите спрямо водоразтворимите са 68%. Този процент е многократно по-висок (около 26 пъти) от получения от анализа на налепите резултат – 2,6%. По принцип много по-ниско е съдържанието на захари във вината, тъй като те се получават при алкохолна ферментация на гроздовия сок, при която захарите се трансформират в алкохол.

Следователно в амфората е имало вино, а не гроздов сок.

Към времето, от което датира изследвания обект са били отглеждани диви сортове грозде. Те дават гъста шира с високо захарно съдържание. При производството на съвременни сухи вина, съдържанието на захари в тях е до 4 g на 1000 ml, т.е 0,4% [8]. Ако за производство на такова вино се изходи от грозде, примерно съдържащо 75% вода и 22% захари, т.е 22 g захари в 25g водоразтворими за 100 ml, в хода на алкохолната ферментация от тях 22 g захари ще останат до 0,4 g. Останалите 21, 6 g ще преминат в алкохол и CO₂, като изходните водоразтворими ще намалеят на 4,4 g (25 g – 21,6 g). Наличните до 0,4 g остатъчни захари ще бъдат до 9% спрямо така определените водоразтворими – показател, съпоставим с този от анализа на



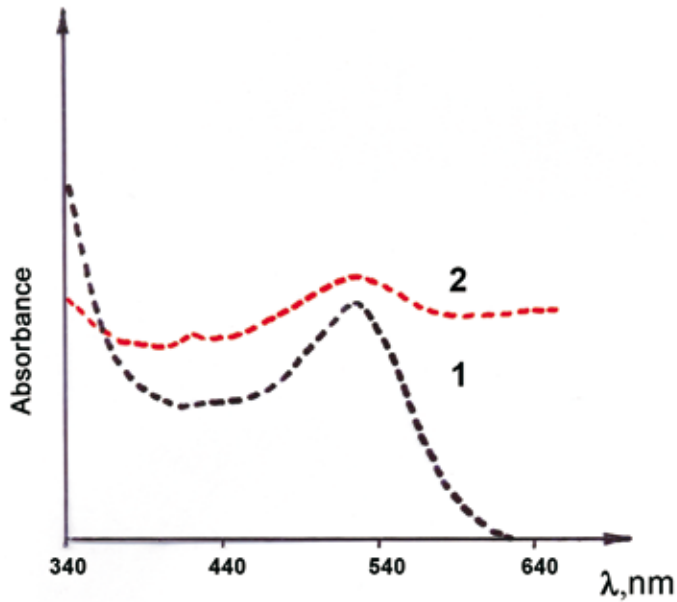
Фиг. 1. Амфората с налепите от вътрешната и страна, обект на изследването
а – общ вид на амфората преди консервация
в – общ вид на налепите
с – увеличен детайл от 1 – в.



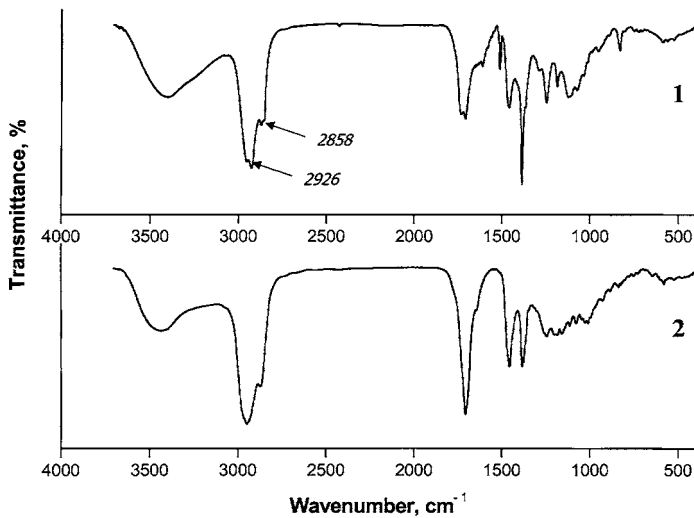
Фиг. 2. Алкохолен екстракт от налепите преди (а) и след (б) концентриране



Фиг. 4. TLC хроматограма на субстанцията, извлечена от налепите с абсолютен етилов алкохол (S) и на мастикс (M)



Фиг. 3. VIS – спектрите на екстракт от налепите (2) и стандарта (1) в $\text{MeOH}:2\% \text{HCl} = 1:1$. Спектър 1 е заснет в обхват $0 - 0,5$, а спектър 2 – в обхват $0 - 0,2$.



Фиг. 5. FTIR – спектрите на субстанцията, извлечена от налепите с абсолютен етилов алкохол (1) и мастикс (2)

налепите, който е 2,6% захари спрямо водоразтворимите компоненти. От тук и извода, че анализираният налеп са от вино, отговарящо на съвременните сухи вина, които са силни, с най-висок алкохолен градус и лека сладка жилка.

Полученият резултат е в съответствие с автентичния писмен източник с информация за виното на траките, а именно “Одисей” на Омир [9]. Според автора виното, с което Марон (жрец от тракийското племе кикони, обитавало крайбрежието близо до устието на р. Марица), черпел Одисей и спътниците му било “изкрящо, ароматно червено вино “ като “ смесвал винена чаша в 12 водни стакана “. С три чаши от същото това “руйно вино “, Одисей напива циклопа Полифем, след което го ослепява и спасява другарите си. От тези данни от литературното произведение следва, че виното на траките е било силно, както показват и резултатите от изследването.

Качествените тестове за двойни връзки в растителни терпенови смоли с KMnO_4 и KJ /нищесте, приложени към извлек от налепите с абсолютен алкохол, бяха положителни.

Терпеновите смоли имат много близък химичен състав [10]. За това като стандарт за TLC и FTIR при търсенето на растителна смола в налепите бе използван мастикс.

TLC (фиг. 4) показва, че анализиранията проба (S) и стандартът (M) имат еднакви R_f – стойности и жълто – зелена флуоресценция в UV – светлина. Петното на пробата, обаче има “опашка”, а това на стандарта – “език”. Танините, компоненти на вината,

също дават жълто – зелена флуоресценция в UV- светлина. Изводът, който се налага е, че пробата съдържа растителна смола, но най-вероятно тя не е мастикс и е онечистена с дъбилни вещества.

На фиг. 5 са представени FTIR – спектрите на пробата (1) и на мастикс (2).

Тритерпеновите смоли имат много сходни IR спектри. Във всички тях присъстват типични ивици като тях при $1700\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ (CO – групи от ароматни киселини) 1385 cm^{-1} (CH_3 – групи от изоприлови групировки), $1460\text{ – }1470\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 и CH_2 – групи) [10, 11]

Ивиците при 1737 cm^{-1} , $1615\text{ – }1620\text{ cm}^{-1}$, 1202 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} и други, в IR спектъра на пробата са характерни за танините [12]. Елиминирането на тези ивици на спектъра на пробата води до трансформирането му в спектъра, много сходен с този на мастикса в интервала $500\text{ – }2000\text{ cm}^{-1}$. Така, че пробата е растителна смола, онечистена с танини. Най вероятно освен тях в анализиранията проба има и други компоненти. Например ивицата при 1385 cm^{-1} е характерна за тритерпеновите смоли, но тя индикира и карбоксилни групи [13]. Поради това силно изявената ивица при 1385 cm^{-1} в спектъра 1 може да се свърже с принос на онечиствания и от винена киселина в анализиранията проба.

Ивиците в интервала $2850\text{ – }3000\text{ cm}^{-1}$ индикират трептения на CH и CH_2 – групи. Приноса за тях имат както смолата, така и примесите в нея. Няма точно съответствие между ивиците в двата спектъра за разглеждания интервал. Информативни обаче в слу-

чая са ивиците в спектъра на пробата при 2926 cm^{-1} и 2858 cm^{-1} , като последната се явява по-скоро като рамо. Съгласно Mc Govern et al. [13] тези две ивици във IR спектрите характеризират смолата от *Pistacia terebinthus* var. *Atlantica* (терпентиново дърво). Същите автори са изследвали керамична делва (5400–5000 пр. н.е) от неолитно селище в планината Загрос в днешен Северен Иран и са установили, че в нея е имало вино с добавка от смола от *Pistacia terebinthus* var. *Atlantica*, т. н. смолно вино.

Терпентиновото дърво освен в Близкия Изток се среща и в Турция и Кипър. Смолата от него все още се събира в Кипър (особено около Пафос) и от нея се прави вид дъвка [14, 15].

Терпеновите смоли имат изразено бактерицидно действие [16]. Добавяни към вино те са инхибирали развитието на оцетни бактерии, превръщащи виното в оцет. На тези свой-

ства се дължи широкото използване в Древността на смолата от *Pistacia terebinthus* var. *Atlantica* като лекарство и добавка към вино [13, 15].

Установяването на смола в налепи по амфори [15] понякога е грешно интерпретирано като остатък от смолни вина, тъй като смоли са били използвани и за запечатване на съдове с вино.

При огледа на амфората, обект на настоящето изследване, не бяха установени по устието и налепи, предполагащи запечатване с смола. Така, че установената смола се явява добавка към виното.

Заклучение

В амфората от могиленото погребение на Тракийски цар (IV–III в. пр. н. е) е имало силно червено смолно вино. Добавката от смола сочи, че това вино е било произведено съгласно източна традиция датираща от 5400–5000 хил. пр. н.е

ЛИТЕРАТУРА

1. Somogy, M. J. Biol. Chem., 195, 1952, 19–23
2. Roy Y.H., Y. Biol. Chem., 107, 1934, 15.
3. Figel, F., In: Spot Tests in Organic Analysis, Amsterdam, Elsevier, 1956, 357–358.
4. Ненов, Н., В: Практикум по химични проблеми в консервацията, София, Наука и изкуство, 1984, 63–65.
5. Иванов, Д., Учебник по органична химия, София, Наука и изкуство, 1964, 730–731.
6. Куняниц И. Л. И колектив, В: Краткая химическая Энциклопедия, Москва, Советская Энциклопедия, том I, 1961, 259, 261.
7. Бакулев А. Н. И др., Большая медицинская Энциклопедия, Москва, Медицинская литература, том 5, 1958, 402.
8. Закон за виното и спиртните напитки, чл. 20 изм.-ДВ, бр. 16, 2004.
9. Омир, Одисея /Превод от старогръдски на Г. Батаклиев) София, народна култура, 1971, 164–168.
10. Ненов, Н., Известия на НИМ, 8, 1989, 224–231.

11. Кънчева, М., Известия на НИМ, 3, 1983, 320–326.
12. Nakagawa, K., M. Sigita, JSYTC, 83, no 5, 1999, 261–263.
13. Mc. Govern P. E., D. L. Glusker, L. J. Exner, M.M. Volgt, Nature, 381, 1996, 480–481.
14. Mills J. S., R. White, Archaeometry, 31, 1, 1989, 37–44.
15. Mills, J. S., R. White. In: The Organic chemistry of Museum objects, London, Butterworths, 1987, 92–110.
16. Петров, В. И колектив, В: Съвременна фитотерапия, София, Медицина и физкултура, 1982, 239–240.

ВИНО ОТ ДЕВНА ТРАКИЯ (IV–III В. ПР. Н.Е.)

Диана Николова

Резюме

Изследвана е органика в налепи от вътрешната страна на амфора от могилно погребение край с. Златиница, Ямболско (IV–III в. пр. н.е.). Доказани са антоцианини, винена киселина и ниско съдържание на захари – глюкоза и фруктоза, което сочи, че в амфората е имало червено вино. Установяването на добавка от растителна смола, съгласувано с литературните данни, води до заключението, че виното в амфората е било приготвено в съответствие с древна Близкоизточна традиция на производство на смолни вина.

WINE FROM ANCIENT THRACE (4TH-3RD cent. BC)

Diana Nikolova

Summary

The paper concerns the determination of organic substances in the deposit on the inside of an amphora from the tomb burial near Zlatinitsa village, the district of Yambol (4th-3rd cent. BC). Anthocyanins, tartaric acid and low content of sugar – glucose and fructose, were identified in the deposit, which means that the amphora had once contained red wine. The attested addition of resin compared with the written sources allows the conclusion that the wine in the amphora had been made in accordance with an ancient Near East tradition of producing resinated wine.