



ArcheoSciences
Revue d'archéométrie

29 | 2005
Varia

Identification de résines végétales datant de l'Égypte ancienne par Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Carole Mathe, Michael Hovaneissian, Paul Archier et Catherine Vieillescazes



Édition électronique

URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/658>

DOI : 10.4000/archeosciences.658

ISBN : 978-2-7535-1594-9

ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 31 décembre 2005

Pagination : 157-161

ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Carole Mathe, Michael Hovaneissian, Paul Archier et Catherine Vieillescazes, « Identification de résines végétales datant de l'Égypte ancienne par Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse », *ArcheoSciences* [En ligne], 29 | 2005, mis en ligne le 31 décembre 2007, consulté le 19 avril 2019. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/658> ; DOI : 10.4000/archeosciences.658

Identification de résines végétales datant de l'Égypte ancienne par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Carole MATHE*, Michael HOVANEISSIAN*, Paul ARCHIER* et Catherine VIEILLESZAZES*

Résumé : Trois échantillons, respectivement référencés L24, L42 et L36 provenant de la collection Victor Loret de l'Institut d'Égyptologie (Université Lyon II, Pr J.-C. Goyon), ont été analysés. Ils ont été prélevés lors de fouilles effectuées par l'archéologue J. de Morgan sur le site de Dashour dans les années 1894 et 1895. L'analyse de ces matériaux, menée par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG/SM), a mis en évidence l'existence de véritables formulations. Le prélèvement L24 a été identifié comme étant un mélange constitué d'une résine appartenant à la famille des Umbellifères et plus précisément au genre *Ferula*, d'un corps gras ainsi que d'une résine de conifère.

Abstract: Three samples, respectively referred L24, L42 and L36 coming from the collection Victor Loret of the Egyptologic Institute (University Lyon II, Pr J.-C. Goyon), were analyzed. They were recovered from excavations at Dashour in 1894-1895 by the archaeologist J. de Morgan. The analysis of these materials carried out by Gas Chromatography coupled to a Mass Spectrometer (GC/MS) and the results show the existence of real formulations. L24 was identified as a mixture of a resin belonging to the family of *Umbelliferae* and more precisely to the *Ferula* genus, a fatty substance and a resin of conifer.

Mots-clés : CPG/SM, résine naturelle, umbellifénone, diterpènes, égyptologie.

Key-words: GC/MS, natural resin, umbelliferone, diterpenoids, egyptology.

1. Introduction

La mise en évidence de matériaux organiques résineux dans des échantillons archéologiques peut fournir de précieux renseignements quant à l'utilisation ancestrale des produits naturels lors de cérémonies rituelles ou en tant que colles, adhésifs, parfums, cosmétiques, etc. La stabilité chimique de ces matériaux les rend particulièrement intéressants lors de l'analyse de prélèvements archéologiques de nature organique. Les marqueurs biochimiques qui composent ces résines permettent souvent de définir leur origine botanique.

Les résines végétales sont des matériaux complexes, pouvant être constituées de trois familles distinctes de composés. Les huiles essentielles se composent de molécules volatiles de type mono- et sesquiterpènes. La fraction résinique rassemble des composés terpéniques (solubles dans l'alcool) à vingt atomes de carbones (diterpènes),

ou en C₃₀ (triterpènes) ; enfin la partie gomme est caractérisée par des polysaccharides (hydrosolubles). Diverses catégories de substances résineuses se distinguent alors : résines, gomme-résines et oléo-gomme-résines.

Parmi les matériaux résineux, souvent complexes et hétérogènes, les dérivés diterpéniques et triterpéniques sont plus particulièrement analysés aussi bien dans des échantillons contemporains qu'au sein de prélèvements archéologiques. D'une part, ces composés s'avèrent souvent spécifiques d'une famille ou d'une espèce botanique (biomarqueurs), d'autre part sous l'action de facteurs naturels (vieillesse) ou anthropiques (chauffage), ils constituent des marqueurs potentiels de dégradation.

Parmi les substances odorantes utilisées dans le monde antique, le galbanum (*Ferula galbaniflua*) et la gomme ammoniacque appartenant tous deux à la famille des Umbellifères sont souvent cités dans la littérature spécialisée. Sous l'appellation de gomme ammoniacque, sont

* Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, Faculté des Sciences, Université d'Avignon, 33 rue Louis Pasteur, 84000 AVIGNON.

carole.mathe@univ-avignon.fr

michael.hovaneissian@univ-avignon.fr

paul.archier@univ-avignon.fr

cathy.vieillescazes@univ-avignon.fr

apparus depuis des siècles, des produits commerciaux d'espèces botaniques différentes. Ainsi les anciennes variétés africaines de gomme ammoniacque provenaient probablement de *Ferula* spp., et plus particulièrement de l'espèce *gummifera* (Faure, 1996). Plus récemment, la gomme ammoniacque a été exclusivement désignée comme étant le produit d'exsudation des *Dorema* (*Dorema ammoniacum*) (Frocrain, 1994).

Les difficultés rencontrées quant à l'interprétation des textes anciens, la complexité de structures chimiques souvent voisines associées à des quantités de matière souvent infimes nous ont conduit à utiliser l'outil chromatographique CPG/SM (Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse).

2. Technique et échantillons

2.1. Description des échantillons archéologiques

Les échantillons possèdent la même origine : ils furent prélevés lors des fouilles effectuées par J. de Morgan dans les années 1894-1895 sur le site de Dashour.

L'échantillon référencé L24 provient du mobilier de la sépulture de la princesse Sat-Hathor, fille de Sésostris II, XII^{ème} dynastie (1897-1844 av. J.-C.). Ce prélèvement envoyé à Victor Loret fut répertorié grâce aux indications des hiéroglyphes comme l'association d'un premier groupe signifiant «un parfum de premier choix» et d'un second représentant un végétal. L'huile-onguent faisait partie des neuf huiles rituelles des funérailles jusqu'à la basse époque.

L42 provient du tombeau d'une "fille royale" nommée Khnoumit. Plus précisément, il fut prélevé au sein d'un récipient dans l'enceinte de la pyramide du pharaon Amenemhat II, troisième souverain de la XII^{ème} dynastie (1929-1892 av. J.-C. ou 1994-1797 av. J.-C.). Cependant Khnoumit comme ses consœurs ensevelies dans le même ensemble funéraire n'a en aucun cas pu être rattachée à la famille royale. Les éléments d'information sur la recette de fabrication reflètent une composition à base d'huile végétale, de graines, de parfum au lotus blanc et d'un produit non identifié pouvant correspondre à une résine végétale.

Quant au prélèvement L36, il provient du mobilier de la "princesse" Ita, sœur de Khnoumit. Sa provenance initiale est identique, c'est-à-dire l'enceinte de la pyramide d'Amenemhat II. La suscription relevée donne l'attribution à un "onguent d'exaltation". Selon le laboratoire d'Edfou, cet échantillon ne serait pas un produit naturel mais un mélange de graisse de canard ou d'oie et d'aromates.

2.2. Résines commerciales et molécules standards

Cette étude porte notamment sur des résines de la famille des Umbellifères : deux échantillons de galbanum (*Ferula galbaniflua*) d'origine commerciale différente (Encens du monde – Asie Concept, Castelnau-le-lez, France et Anselme, Marseille, France), ainsi qu'une gomme ammoniacque dont l'appartenance botanique n'est pas clairement définie (Anselme, Marseille, France).

En ce qui concerne les standards commerciaux utilisés comme molécules de référence, deux composés coumariniques, l'ombelliférone ou 7-hydroxycoumarine (Extrasyntèse, Genay, France) et la 4-méthylombelliférone (Fluka A.G., Nuchs, Suisse) et des dérivés diterpéniques à squelette abietane et pimarane (Helix Biotech, Richmond B.C., Canada) ont été analysés (tab. 1).

2.3. Préparation des échantillons

5 mg d'échantillons sont triméthylsilylés avec une solution constituée de 0,5 ml de pyridine anhydre, 0,45 ml d'hexaméthylidisilazane (HMDS) et 0,3 ml de triméthylchlorosilane (TMSCl). La réaction est effectuée à température ambiante pendant 30 min, temps au bout duquel la solution est évaporée à sec sous courant d'azote ou d'argon avec un chauffage inférieur à 40°C. Le résidu ainsi obtenu est alors solubilisé dans 0,6 ml d'éther éthylique de grade analytique (Merck), puis directement injecté en CPG/SM.

2.4. Conditions d'analyse chromatographique

Les analyses en chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe Varian Saturn 3900, équipé d'un injecteur Varian 1177 et couplé à un spectromètre de masse équipé d'un analyseur de type piège ionique, Varian 2100 T. La colonne capillaire utilisée possède une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0,25 mm et une épaisseur de film de 0,25 µm de 5 % phényl, 95 % diméthylsiloxane : il s'agit d'une CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS (Varian). La température initiale du four est de 50°C, pendant 2 min, puis il y a une augmentation de celle-ci de 8°C/min jusqu'à 250°C, suivi d'une deuxième élévation de température à 3°C/min jusqu'à 350°C. L'injecteur, la trappe ainsi que la ligne de transfert sont maintenus respectivement à 250, 200 et 300°C. Le temps d'analyse est de 60 minutes. Les échantillons sont injectés (1 µl) en mode split dont le rapport est de 20. Un débit continu de 1 ml/min d'hélium de grade analytique est utilisé.

Composé standard	Temps de rétention (min)
ombelliférone	21,9
4-méthylombelliférone	23,9
rétène	26,6
acide pimarique	27,4
acide sandaracopimarique	27,7
acide isopimarique	27,9
acide déhydroabietique	28,4
acide abietique	28,78
acide 7-oxodéhydroabietique	31,3

Tableau 1 : Temps de rétention des composés standards.
Table 1: Retention time of reference compound.

Le voltage du multiplicateur d'électron est à 1400 V, le temps d'ionisation dure 25000 µs et il s'effectue par impact électronique. Le détecteur scanne des masses comprises entre 40 et 650 (m/z) avec un voltage ionisant de 70 eV. L'identification des acides gras a été réalisée à partir de la banque de données de spectres de masse NIST'98.

3. Résultats et discussion

Les oléo-gommo-résines de la famille des Umbellifères (syn. Apiacées) sont définies comme étant des produits d'exsudation spontanés ou provoqués (Perrot, 1943). Elles sont sécrétées à partir d'un certain nombre d'Umbellifères appartenant aux genres botaniques *Ferula* et *Dorema* ; elles sont constituées par une émulsion naturelle d'huiles essentielles et de résines en présence de gomme (polysaccharides). Toutes les sécrétions des férules se caractérisent par la présence d'une molécule à squelette coumarique : l'ombelliférone qui est absente de la gomme ammoniacque *Dorema ammoniacum* (Frocrain, 1994). Cette molécule possède un caractère hautement spécifique dans le sens où elle est absente des autres espèces végétales. Il s'agit donc d'un véritable biomarqueur du genre *Ferula*.

Une étude préliminaire par CPG/SM a permis de caractériser des résines commerciales contemporaines d'Umbellifères. L'analyse des deux spécimens de galbanum traduit la présence de traces d'ombelliférone, tandis que dans l'échantillon étiqueté gomme ammoniacque sont présentes à la fois l'ombelliférone, en quantité non négligeable et la 4-méthylombelliférone, en faible proportion (fig. 1). Ceci permet de conclure que ce dernier n'est pas une gomme ammoniacque au sens actuel du terme (prove-

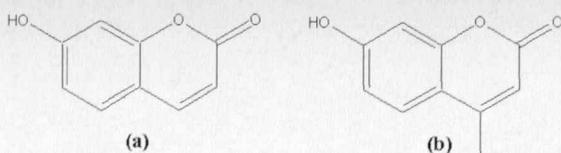


Figure 1 : Structures chimiques de l'ombelliférone (a) et de la 4-méthylombelliférone (b).

Figure 1: Chemical structures of umbelliferone (a) and 4-methylumbelliferone (b).

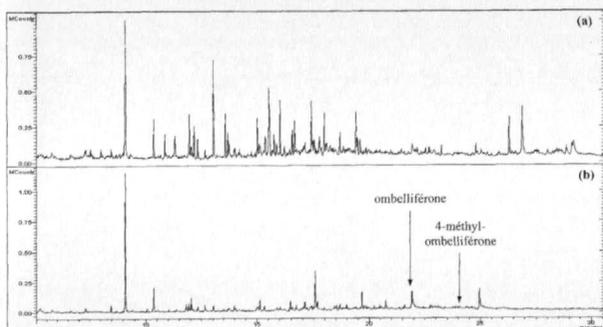


Figure 2 : Chromatogrammes RIC de deux espèces contemporaines commerciales de férules ((a) *Ferula galbaniflora* et (b) gomme ammoniacque (*Ferula*)).

Figure 2: RIC chromatogram of two fresh ferula species ((a) *Ferula galbaniflora* et (b) ammoniac gum (*Ferula*)).

nant de *Dorema*) mais issu d'une *Ferula* sp. Il est donc possible de distinguer chimiquement ces deux espèces de férules, d'une part en fonction de la proportion d'ombelliférone et d'autre part à partir de la présence ou de l'absence de son homologue méthylé en position 4 (fig. 2).

Ces résultats ont pu notamment être appliqués à l'étude de l'échantillon archéologique référencé L24. En effet, le chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse traduit la présence de deux molécules à noyau coumarique correspondant respectivement à l'ombelliférone et à la 4-méthylombelliférone. Ces deux composés sont observés en proportion non négligeable et traduisent la présence d'une résine appartenant à la famille des Umbellifères et plus précisément au genre *Ferula*.

La présence de glycérol et d'acides gras (saturés), constituants des triglycérides, a été également identifiée au sein de ce prélèvement (fig. 3). Les compositions qualitatives et quantitatives des différentes huiles ou graisses peuvent être significatives, compte-tenu de leur nature, animale ou végétale (Karleskind, 1992). Cependant, il n'en est pas de même pour des corps gras dégradés, soit naturellement, soit de manière anthropique. En effet, les acides gras saturés sont relativement stables au cours du temps, ce qui n'est pas le cas des corps gras insaturés. Ces acides se dégradent d'autant plus que leur nombre d'insaturations est grand. Les acides gras polyinsaturés sont si sensibles aux phénomènes d'oxydation, qu'ils sont rarement retrouvés (Evershed, 1992). Lors de la dégradation des graisses, les acides gras insaturés tendent à disparaître et sont remplacés par des acides gras saturés contenant deux atomes de carbone en moins (Tchaplakova *et al.*, 1999). Il faut donc être critique vis-à-vis des interprétations à donner quant à l'origine biologique du corps gras étudié. Le rapport des quantités d'acides gras saturés a souvent été utilisé comme critère d'identification de l'origine d'un corps gras (Mills & White, 1994 ; Bourgeois et Marquet, 1992). Les rapports des quantités acide palmitique / acide stéarique (C16:0 / C18:0) et acide palmitique/acide myristique (C16:0 / C14:0) ont été employés pour caractériser la présence d'un corps gras végétal ou animal.

Les divers rapports de quantités en acides gras saturés observés au sein de l'échantillon archéologique L24 correspondent à C16:0 / C18:0 = 2,7 et C16:0 / C14:0 = 30,5. L'interprétation prudente de ces résultats pourrait nous amener à conclure à la présence d'un corps gras d'origine animale, de type graisse de canard.

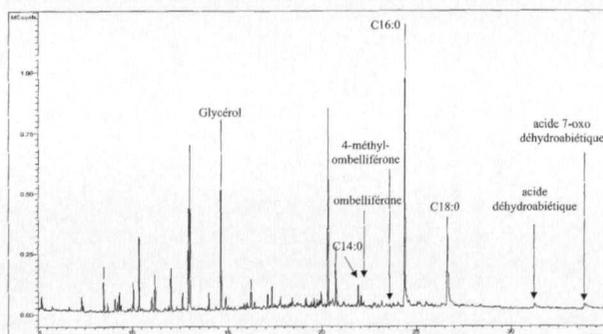


Figure 3 : Chromatogrammes RIC de l'échantillon archéologique L24. Figure 3: RIC Chromatogram of L24 archaeological sample.

Une autre famille de composés a été identifiée dans ce prélèvement, il s'agit de dérivés diterpéniques à squelette abiétane : les acides déhydro- et 7-oxodéhydroabiétique. Ces composés proviennent de la dégradation de l'acide abiétique qui est caractéristique des résines appartenant à l'ordre des Conifères, plus précisément à la famille des *Pinaceae*. Ce résultat est peu surprenant, compte-tenu de la présence relativement fréquente de ces molécules au sein d'échantillons archéologiques (Régert et Rolando, 2002 ; Serpico, 1995 ; Evershed *et al.*, 1985 ; Weser *et al.*, 1998). Par contre, il est beaucoup plus original d'identifier une formulation correspondant à un mélange complexe constitué d'un corps gras et de deux résines végétales différentes (Mathe *et al.*, 2003).

Deux autres échantillons archéologiques référencés L42 et L36 ont été également analysés par CPG/SM. Les résultats obtenus traduisent de grandes similitudes ; en effet, les deux chromatogrammes sont parfaitement superposables, seule l'intensité relative de l'ensemble des pics diffère (fig. 4). Concernant les constituants de ces mélanges, des diterpènes à squelette abiétane et pimarine ont pu être identifiés avec assurance. Bien que la plupart des acides diterpéniques contenus dans les résines aient la même masse, ils sont souvent faciles à différencier en spectrométrie de masse, car la localisation des doubles liaisons oriente les mécanismes de fragmentation (Audier *et al.*, (a) et (b) 1966 ; Enzell et Wahlberg, 1969). Par ordre d'éluion, les composés rencontrés sont le rétène et les acides sandaracopimarique, isopimarique, déhydroabiétique, abiétique (traces) et 7-oxodéhydroabiétique (traces) (fig. 5). Comme précédemment ces dérivés sont présents au sein des résines de Conifères, mais ne permettent pas de caractériser avec précision la famille et l'espèce de la matière résineuse détectée. Sous l'influence de la préparation de l'échantillon et/ou de sa dégradation au cours du temps, les biomarqueurs des résines fraîches ne sont pas toujours conservés dans les échantillons archéologiques d'où la difficulté d'identifier précisément l'origine botanique des matériaux résineux employés.

4. Bilan

Tous les lots d'échantillons archéologiques, parfaitement répertoriés dès réception par V. Loret, forment un ensemble homogène et intéressant à plus d'un titre. Les

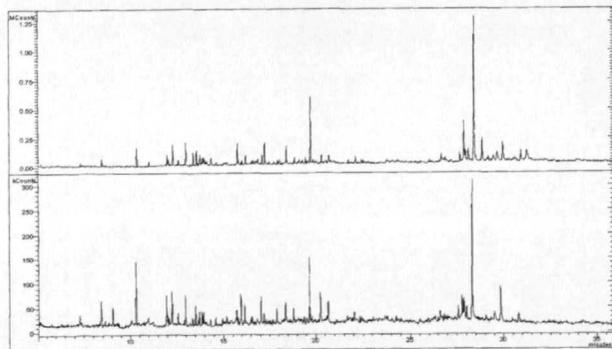


Figure 4 : Comparaison des chromatogrammes RIC des échantillons archéologiques L42 et L36.

Figure 4: Comparison of RIC chromatogram of L42 and L36 archaeological samples.

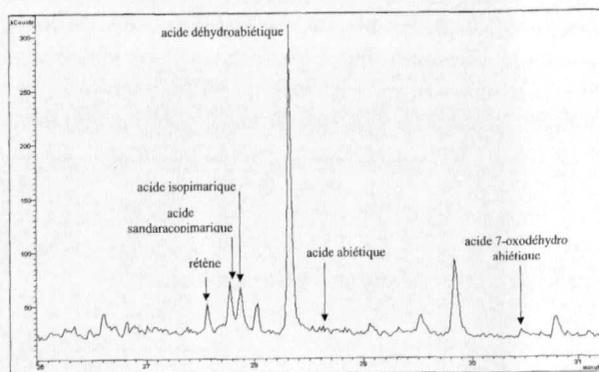


Figure 5 : Agrandissement de la zone diterpénique du chromatogramme RIC de l'échantillon L42.

Figure 5: Zoom of diterpene area of RIC chromatogram of L42 sample.

éléments d'information à leur sujet sont essentiels car ils correspondent à des mélanges complexes selon les listes d'Edfou ou de Dendera.

Le prélèvement L24 a été identifié comme étant un mélange d'un corps gras et de deux résines végétales, la première appartenant à la famille des Conifères et la seconde aux Ombellifères, plus précisément au genre *Ferula*. Cette composition est en accord avec le texte en hiéroglyphes évoquant une huile-onguent à base de végétaux.

Bien que la suscription hiéroglyphique des prélèvements L42 et L36 soit différente, ces échantillons traduisent une composition chimique identique. Cependant ni la présence d'un corps gras, ni celle d'une résine triterpénique n'ont été mises en évidence, ce qui ne permet pas en l'état de confirmer l'hypothèse d'une composition. Un élément est cependant acquis, ces échantillons contiennent une résine de Conifère.

L'outil analytique contribue à mieux cerner la composition chimique de mélanges parfois très complexes, en l'occurrence de nature archéologique. L'apport de la CPG/SM a ainsi permis de corroborer et de compléter les résultats obtenus sur ces mêmes échantillons par CLHP/détection fluorimétrique (Martin *et al.*, 2001).

Les informations recueillies sont précieuses car elles fournissent d'importants renseignements sur les habitudes d'une époque ou sur les recettes jadis employées.

Remerciements

Les auteurs expriment leur gratitude au Professeur J.-C. Goyon (Professeur émérite de l'Université de Lyon II) pour leur avoir permis d'accéder aux échantillons de la collection V. Loret, et pour les précieuses informations sur les données archéologiques qui s'y rapportent.

Bibliographie

- AUDIER, H. E., BORY, S., DEFAYE, G., FÉTIZON, M. et MOREAU, G., 1966 (a) - Spectres de masse des terpènes. II - Influence du noyau aromatique sur la fragmentation des diterpènes. *Bulletin de la société chimique de France*, 10, 3181-3186.
- AUDIER, H. E., BORY, S., FÉTIZON, M. et ANH, T., 1966 (b) - Spectres de masse de terpènes. III - Influence de la liaison éthylénique sur la fragmentation des diterpènes. *Bulletin de la société chimique de France*, 12, 4002-4010.

- BOURGOIS, G. et MARQUET, J.-C., 1992** - Des traces de graisses animales sur le site néolithique final du Petit Paulmy à Abilly (Indre et Loire), *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 89, 47-49.
- ENZELL, C. R. et WAHLBERG, I., 1969** - Mass spectrometric studies of diterpens. 6 Aromatic diterpenes, *Acta Chemica Scandinavica*, 23, 871-891.
- EVERSHED, R. P., JERMAN, K. and EGLINTON, G., 1985** - Pine wood from the Mary Rose, *Nature*, 314, 528-530.
- EVERSHED, R. P., 1992** - Chemical composition of a bog body adipocere, *Archaeometry*, 34, 253-265.
- FAURE, P., 1996** - *Parfums et aromates de l'Antiquité*, éd. Fayard, collection Pluriel, 30-35.
- FROCRAIN, I., 1994** - *Les gommo-oléorésines des Ombellifères : ase-fétide, galbanum et gomme ammoniacque*, thèse de pharmacie, Université de Paris V.
- KARLESKIND, A., 1992** - *Manuel des corps gras*, éd. Tec et Doc, Paris, chap. II.
- MARTIN, P., ARCHIER, P., VIEILLESZAZES, C. and PISTRE, M.S., 2001** - HPLC coupled with fluorimetric detection for the identification of natural resins in archaeological materials. *Chromatographia*, 53, 7/8, 380-384.
- MATHE, C., ARCHIER, P., CULIOLI, G. et VIEILLESZAZES, C., 2003** - Caractérisation chimique d'une résine naturelle en Égypte ancienne : application à un exemple de la collection Victor Loret, *Revue d'Archéométrie*, 27, 43-47.
- MILLS, J. S. and WHITE, R., 1994** - *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 171-172.
- PERROT, E., 1943** - *Matières premières usuelles du règne végétal*, tome II, Masson & Cie éditeur, Paris, 1624-1681.
- RÉGERT, M. et ROLANDO, C., 2002** - Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 74, n°5, 965-975.
- SERPICO, M., 1995** - Chemical analysis of coniferous resins from ancient Egypt using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 7th International Congress of Egyptologists, Cambridge, 3-9 september 1995, Oxbow Books, 163-164.
- TCHAPLA, A., BLETON, J., GOURSAUD, S. et MÉJANELLE, P., 1999** - Contribution à la connaissance des substances organiques utilisées en Égypte ancienne. L'apport de techniques physico-chimiques d'analyse. Dans : *Encyclopédie religieuse de l'Univers végétal - Croyances phytoreligieuses de l'Égypte ancienne*, OrMonsp X, 1, 445-488.
- WESER, U., KAUP Y., ETSPÜLER, H., KOLLER, J. and BAUMER, U., 1998** - Embalming in the old kingdom of pharaonic Egypt, *Analytical Chemistry News & Features*, 511-516.