



HAL
open science

Etudes chromatographique de matériaux organiques contenus dans des amphores romaines

Hitomi Fujii

► **To cite this version:**

Hitomi Fujii. Etudes chromatographique de matériaux organiques contenus dans des amphores romaines. Chimie analytique. Université d'Avignon, 2018. Français. NNT : 2018AVIG0270 . tel-01937917

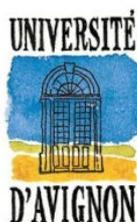
HAL Id: tel-01937917

<https://theses.hal.science/tel-01937917>

Submitted on 28 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ACADEMIE D'AIX- MARSEILLE
UNIVERSITE D'AVIGNON ET DES PAYS DE VAUCLUSE
Ingénierie de la Restauration des Patrimoines Naturel et Culturel
UMR IMBE, CNRS 7263-IRD 237



THESE

Présentée à l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse
Pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

SPECIALITE : Chimie

ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE DE MATERIAUX ORGANIQUES CONTENUS DANS DES AMPHORES ROMAINES

Présentée par

Hitomi FUJII

En vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Soutenue le 21 mars 2018

Membres du jury

BELLOT-GURLET Ludovic

Rapporteur, Professeur, Sorbonne Université, Paris

MORERE Alain

Rapporteur, Professeur, Université de Montpellier 2

DUFOUR Claire

Chargée de recherche HDR, INRA Avignon

OLMER Fabienne

Chargée de recherche, Centre CNRS Camille Julian, Aix-en-Provence

MATHE Carole

Co-directrice de thèse, Maître de conférences HDR, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

VIEILLESZAZES Catherine

Directrice de thèse, Professeur, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse



Remerciements

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse, le Professeur Catherine Vieillescazes, pour son accueil, ses conseils précieux, sa patience et sa confiance.

Je remercie également la co-directrice de thèse, Dr. Carole Mathe De Souza, Maître de conférences, HRD qui a enrichi ce travail par ses conseils et qui a toujours été disponible tout au long de la réalisation de cette thèse.

A toutes les deux, merci de m'avoir supporté au quotidien et de m'avoir accueillie très chaleureusement dès mon stage en deuxième année de Master.

Pour l'honneur qu'ils me font de participer à ce jury de thèse et particulièrement à Dr. Bellot-Gurlet Ludovic, professeur à l'université Pierre et Marie Curie et Dr. Morere Alain, professeur à l'université de Montpellier 2 qui ont accepté la charge de rapporteur. Mes remerciements s'étendent notamment aux membres du jury : Dr. Dufour Claire, chargée de recherche, HDR à INRA et Dr. Olmer Fabienne, chargée de recherche au Centre CNRS Camille Julian.

Merci aux archéologues du DRASSM et du colloque à Cadiz, aux conservateurs du Musée de l'Arles Antique et du Musée gallo-romain de Lyon qui m'ont apporté leurs connaissances quant à l'histoire des amphores ainsi que pour le prélèvement des nombreux échantillons.

Un remerciement à Céline Joliot qui a su résoudre les problèmes sur les instruments analytiques, qui a toujours bien organisé les équipements du laboratoire et pour m'avoir aidé amicalement pour mes communications orales et mon adaptation à la vie française.

Je remercie Philippe Vieillescazes qui m'a aidée à rédiger et qui m'a fait partager sa passion pour l'histoire romaine et la langue française.

Je remercie Jérôme Joliot qui a filmé mon travail de thèse pour son reportage sur notre laboratoire.

Je tiens aussi à remercier Marilyn Nicoud, Olivier Dangle, Aurélia Barrière, Sandrine Alligier, Sevastianos Roussos qui m'ont soutenue pour la participation à « ma thèse en 180 secondes » et qui m'ont donné cette merveilleuse expérience dans la vie. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes années de thèse, les

collègues de notre laboratoire, Matthieu, Clara, Virginie, Jean-Baptiste, Salma, Dauren, Elodie, les collègues de l'IMBE, Magalie, Séverine, Fatina, Adrien et les collègues de la Faculté des Sciences, Pierre, Simon, Stéphane, Marine, Julian, Aurélia, Julie-Anne, Christophe, Anaïs, Émilie, Valentin, Alice. Leur sympathie, leur gentillesse et leur bonne humeur m'ont soutenu pendant ma thèse.

Mes remerciements aussi pour les camarades de la Summer School à Tolède. Le temps partagé était précieux et m'a donné une passion pour ma thèse.

Je tiens également à remercier Madame Fujii et Monsieur Yoda qui sont les responsables des entreprises japonaises partenaires d'avoir accepté cette thèse et pour leurs conseils toujours passionnés.

Merci à mes amis français, en particulier Amra, Aurore et Maryvonne pour m'avoir offert leur amitié et leur soutien dans la vie en France.

Je remercie également mes amies japonaises, notamment Mizuki et Eriko qui sont venues pour me voir et m'encourager pendant ma thèse.

Et un grand merci à ma famille, ma mère et ma grande mère, qui m'ont accompagnée dans mon choix et qui sont toujours proches de mon cœur.

Communications

➤ Acte de colloque

1) GC-MS analysis of pitch from Roman amphorae from Cosa in Etruria (Italy)

Hitomi Fujii, Carole Mathe, Fabienne Olmer, Cathy Vieillescazes,

-International Interactive Conference Roman Amphora (soumise)

➤ Affiches (4) et présentations orales (2)

1) Analytical study of pitch from Roman amphorae

Hitomi Fujii, Carole Mathe, Fabienne Olmer, Cathy Vieillescazes,

-Thematic Intensive School on Conservation Science – Ceramic Materials -
Toléro, Espagne, 26 juin – 1^{er} juillet 2015

2) Etude chromatographique de matériaux organiques archéologiques sous-marins

Hitomi Fujii, Carole Mathe, Fabienne Olmer, Cathy Vieillescazes,

-Journées doctorales IMBE, St Jérôme, Marseille, France, 1^{er} juillet 2015

-*École de printemps 2016, Lumière – couleurs - enjeux de société, Roussillon, France, 21-25 mars 2016*

-Journées doctorales IMBE, St Jérôme, Marseille, France, 30 juin 2016

(Prix Christopher Augur 2016 de la meilleure présentation orale)

3) GC-MS analysis of pitch from Roman amphorae from Cosa in Etruria (Italy)

Hitomi Fujii, Carole Mathe, Fabienne Olmer, Cathy Vieillescazes,

-International Interactive Conference Roman Amphora, Cádiz, Espagne, 5-7
octobre 2015

4) Analyse par CPG/SM des amphores du Grand Congloué II

Hitomi Fujii, Carole Mathe, Fabienne Olmer et Cathy Vieillescazes,

-12^{ème} congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages de
l'AFSEP – SEP17, 28-30 mars 2017, Paris.

Sommaire

Remerciements	
Communications.....	
Liste des figures	3
Liste des tableaux.....	6
Liste des abréviations	8
Introduction et problématique.....	9
Partie 1 Présentation générale des amphores romaines.....	15
1 Histoire.....	16
2 Typologie	19
3 Inscriptions.....	21
3.1 Timbres	22
3.2 Tituli picti.....	25
4 Contenus	26
4.1 Enduit interne étanchéisant	26
4.2 Vin.....	32
4.3 Huile d'olive	39
4.4 Poisson et dérivés	44
Matériel et méthodes	54
Partie 2 Résultats et discussion.....	61
Chapitre 1 Mise au point et optimisation des protocoles par CPG-SM	62
1. Etude chromatographiques des poix	63
2. Les amphores à vin	68
2.1. Extraction des principales molécules du vin au sein de poix.....	69
2.2. Extraction des principales molécules du vin au sein de tessons	72
2.3. Comparaison de l'extraction des marqueurs du vin : poix versus tesson.....	74
3. Les amphores à huile d'olive	77
Chapitre 2 Cas d'étude.....	81
1. Les amphores de l'épave du Grand Congloué 2	82

1.1	Présentation et contexte	82
1.2	Résultats	86
1.2.1	Analyse de la poix	86
1.2.2	Analyse du contenu par CPG-SM	92
2	Les amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon	95
2.1	Présentation et contexte	95
2.2	Analyse du contenu par CPG-SM	96
3	Les amphores de l'Oppidum de Châteaumeillant	100
3.1	Présentation et contexte	100
3.2	Analyses par CPG-SM	102
	Conclusion et perspectives	106
	Bibliographie	110
	Annexes	119

Liste des figures

Figure 1 Schéma d'une amphore gréco-italique	16
Figure 2 a) Mosaïque romaine du deuxième siècle ap.J.-C. dans le piazzale du secteur de la société à Ostia, b) Dégustation du vin à l'amphore.....	17
Figure 3 Amphores conservées à l'avant d'un navire.....	17
Figure 4 Localisation d'amphores Dressel 1.....	19
Figure 5 Heinrich Dressel	19
Figure 6 Typologique d'amphores Dressel 1 par H. Dressel	20
Figure 7 Quatre types d'amphores républicaines italiques	21
Figure 8 a) Timbre SES trident, b) Titulus pictus "Mulsm" vin miellé.....	21
Figure 9 a) et b) Route des amphores, une histoire de la conquête romaine.....	22
Figure 10 Codes à 1, 2 ou 3 lettres, reconnus dans l'épigraphie amphorique	22
Figure 11 Carte des ateliers de l'ager Cosanus : Cosa, Albinia, la Feniglia.....	23
Figure 12 Différentes matrices des timbres <i>Sestius</i> et symboles	24
Figure 13 Carte de distribution des amphores de <i>Sestius</i>	24
Figure 14 a) Inscriptions peintes sur amphores gauloises trouvées à Fos-sur-Mer et à Lyon, b) Mise en évidence de l'inscription sur une amphore.....	25
Figure 15 a) <i>Pinus sylvestris</i> , b) <i>Pinus excelsa</i> , c) <i>Picea abies</i> , d) <i>Picea glauca</i> ... 27	
Figure 16 Squelettes des principales molécules présentes dans les résines diterpéniques	28
Figure 17 Schéma de l'oxydation et de l'aromatisation de diterpénoïdes	29
Figure 18 Collection de mosaïques romaines	32
Figure 19 Un des six pots de Hajj Firuz Tepe.....	32
Figure 20 a) <i>Vitis vinifera subsp.sylvestris</i> , b) <i>Vitis vinifera sylvestris</i>	33
Figure 21 Distribution de la vigne sauvage (<i>Vitis vinifera sylvestris</i>).....	33
Figure 22 Commerce du vin italique vers la Gaule.....	34
Figure 23 Stéréoisomères de l'acide tartrique	35
Figure 24 Traitement alcalin de la malvidine	36
Figure 25 a) <i>Olea europea</i> , b) Distribution de l'olivier sauvage	39
Figure 26 a) Olivier sauvage, b) Olivier cultivé	40
Figure 27 Cueillette des olives sur une amphore attique VI ^{ème} siècle av. J.-C.	40

Figure 28 Etapes de la β -oxydation de l'acide oléique	42
Figure 29 Voie de dégradation de l'acide oléique.....	42
Figure 30 Mosaïque de poissons - Pompéi	44
Figure 31 a) Usine de Cotta, b) Industrie de garum	45
Figure 32 Procédure de production de la sauce de poisson	47
Figure 33 Illustration de liquamen - « jus de scombres supérieur »	47
Figure 34 <i>Dolium</i> * de sauce de poisson	48
Figure 35 Schéma de dégradation d'acide gras triinsaturé	49
Figure 36 Schéma de formation d'acides dihydroxy vicinaux à partir d'acide alcanoïque Z-monoinsaturé.....	50
Figure 37 Schéma d'un système de CPG-SM.....	56
Figure 38 Sonde à ultrasons.....	58
Figure 39 Chromatogramme CPG-SM de l'extraction de la poix de l'échantillon GC.2SN.9 (protocole n°2).....	67
Figure 40 Chromatogramme obtenu (m/z 147) par CPG-SM d'amphore à vin C98	76
Figure 41 Chromatogrammes obtenus par CPG-SM de l'échantillon de référence 7135 (Extraction d'huile d'olive).....	78
Figure 42 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon de référence 7135 (Extraction de poix).....	79
Figure 43 a) Rade de Marseille, b) La route des amphores, c) Massilla plongée	82
Figure 44 Commandant Jacques Yves Cousteau	83
Figure 45 Fernand Benoit	83
Figure 46 Illustration des amphores de la couche inférieure sous-marine	84
Figure 47 Les 3 types d'amphores d'après l'étude récente des deux cargaisons	84
Figure 48 La pêcherie de Cosa	85
Figure 49 Spectre IR-TF d'un échantillon (GC2.SN.6) des amphores du Grand Congloué 2	86
Figure 50 Spectre IR-TF de 20 échantillons des amphores du Grand Congloué 2	88
Figure 51 Chromatogrammes obtenus (TIC) par CPG-SM	92
Figure 52 Accumulation d'amphores - lèvres et anses.....	95
Figure 53 Timbres <i>Sestius</i> et symboles.....	96

Figure 54 Chromatogrammes obtenus (TIC et m/z 147) par CPG-SM d'échantillons d'un tesson (20-1031-80).....	97
Figure 55 Vue en plan des amphores à la structure 437	100
Figure 56 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon 10 (extraction du vin)	103
Figure 57 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon n°10.....	104
Figure 58 Structures chimiques des acides sandaracopimarique (A), <i>trans</i> -communiqué (B) et agathique (C)	104
Figure 59 Spectre de masse obtenu d'acide tartrique 4TMS	124
Figure 60 Spectre de masse obtenu d'acide syringique 2TMS	125
Figure 61 Illustration d'un pont situé entre les deux cargaisons.....	126
Figure 62 Les objets de l'épave du Grand Congloué 1	127
Figure 63 Les objets de l'épave du Grand Congloué 2	128
Figure 64 Les amphores du Grand Congloué 2 en 1955	129
Figure 65 Les amphores du Grand Congloué 2 en 1965	129
Figure 66 Les amphores du Grand Congloué 2 en 2010	129
Figure 67 Les amphores du Grand Congloué 2 en 2015	129
Figure 68 Plan de Lyon au deuxième siècle ap. J.-C.	130

Liste des tableaux

Tableau 1 Principaux composés caractéristiques (marqueurs) dans les procédures de chauffage de la résine (<i>Pinus sp.</i>) et d'obtention de la poix	30
Tableau 2 Données bibliographiques relatives à l'identification des principaux composés du vin en contexte archéologique	38
Tableau 3 Structures des principaux composés de l'huile d'olive	43
Tableau 4 Structures des principaux composés présents dans les espèces d'origine marine (1).....	52
Tableau 5 Structures des principaux composés présents dans les espèces d'origine marine (2).....	53
Tableau 6 Gradient pour l'analyse par CPG-SM	58
Tableau 7 Informations sur la sonde à ultrasons.....	58
Tableau 8 Méthodologie d'extraction de la poix (8 mg)	65
Tableau 9 Résultats obtenus en fonction des divers protocoles d'extraction de poix	66
Tableau 10 Liste des amphores à vin du Musée de l'Arles Antique	68
Tableau 11 Liste des amphores à vin du DRASSM	69
Tableau 12 Les principales molécules du vin caractérisées dans la poix des amphores de référence	71
Tableau 13 Caractéristiques des composés identifiés dans l'amphore à vin (C98)	72
Tableau 14 Les principales molécules du vin extraites dans les tessons des amphores à vin de référence.....	73
Tableau 15 Comparaison des principales molécules du vin extraites dans la poix et les tessons d'amphores de référence.....	75
Tableau 16 Listes des amphores à huile d'olive du DRASSM	77
Tableau 17 Caractéristiques des principaux acides gras détectés dans les amphores à huile d'olive de référence.....	78
Tableau 18 Principales molécules détectées au sein des tessons des amphores à	

huile d'olive de référence.....	80
Tableau 19 Liste des composés identifiés dans la poix de l'amphore GC2.SN.6	89
Tableau 20 Identification des composés présents dans la poix des amphores du Grand Congloué 2	891
Tableau 21 Liste de divers composés identifiés dans l'amphore du Grand Congloué 2 (24270).....	93
Tableau 22 Identification du contenu des amphores du Grand Congloué 2 par CPG-SM	94
Tableau 23 Liste des composés identifiés dans un tesson (20-1031-80) de Lyon	97
Tableau 24 Identification des composés dans les amphores de Lyon (1).....	98
Tableau 25 Identification des composés dans les amphores de Lyon (2).....	99
Tableau 26 Liste des amphores étudiées de l'Oppidum de Châteaumeillant.....	101
Tableau 27 Liste des composés caractérisés au sein des amphores de l'oppidum de Châteaumeillant.....	102
Tableau 28 Liste des amphores du Grand Congloué 2 (1).....	120
Tableau 29 Liste des amphores du Grand Congloué 2 (2).....	121
Tableau 30 Liste des amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon (1) .	122
Tableau 31 Liste des amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon (2) .	123

Liste des abréviations

ap. J.-C.	Après Jésus-Christ
av. J.-C.	Avant Jésus-Christ
BSTFA	<i>N,O</i> -bis (triméthylsilyl) trifluoroacétamide
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CPG-SM	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse
IR-TF	Infrarouge à Transformée de Fourier
m/z	Rapport masse sur charge
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SM	Spectrométrie de Masse
TMS	Triméthylsilyl (ation)
TMTD	Acide tridécanoïque triméthyl
t_R	Temps de rétention
UV	Ultraviolet

Introduction et problématique

Introduction et problématique

L'étude et la connaissance des matériaux organiques employés dans le patrimoine culturel fournissent de précieux renseignements aux historiens mais aussi aux conservateurs/restaurateurs. Elles renseignent également sur leur provenance géographique et apportent ainsi des informations sur les mouvements et les échanges socio-économiques au cours des époques.

Notre équipe de recherche de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse est spécialisée dans le domaine de la chimie appliquée à l'art et à l'archéologie. Le laboratoire a intégré - le 1er janvier 2012 - l'URM IMBE (Institut Méditerranéen de Biodiversité et d'Écologie, CNRS 7263 / IRD 237) en tant qu'équipe ingénierie de la restauration des patrimoines naturel et culturel.

Depuis plusieurs années, nos recherches visent à développer des techniques analytiques (spectroscopiques et chromatographiques) pour identifier les divers types de marqueurs chimiques (biomarqueurs, marqueurs d'altération naturelle ou anthropique) caractéristiques des matériaux du patrimoine tels que les résines végétales ou les colorants naturels. Ces études concernent fréquemment des objets de fouilles ou des collections de musées. Il s'agit essentiellement d'objets peints, de tableaux, de momies ou dernièrement de produits retrouvés dans d'anciennes pharmacies. Une nouvelle thématique porte désormais sur les amphores romaines et fait l'objet de cette thèse. Ce sujet s'inscrit dans le respect et la continuité des thématiques traitées au laboratoire, mais également dans le souci d'élargir le spectre de nos compétences et d'innover en émergeant dans de nouveaux domaines. Le défi est ici d'étudier en particulier des restes microscopiques de substances imprégnées au sein d'amphores. A cela s'ajoute le fait, que certains des objets étudiés ont séjourné plusieurs siècles en milieu marin. L'analyse des résidus de substances organiques a déjà démontré son utilité pour répondre aux questions archéologiques.

A l'époque de Rome, le commerce était en plein essor en Méditerranée. Ces célèbres récipients permettaient le stockage et le transport de produits divers et variés. Les contenus les plus répandus étaient le vin, l'huile d'olive, le poisson, la sauce de poisson (garum), la bière, les fruits, le miel mais aussi parfums et produits médicamenteux. Les archéologues ont le privilège de leur découverte et de leur classification. La typologie de l'amphore (« Dressel » étant la plus répandue) facilite la connaissance de l'époque ainsi que de son contenu. La présence d'un timbre sur le bord permet aussi de savoir la région d'origine, le fabricant... Les circuits commerciaux ont pu être, de fait, mieux définis.

Mais, dans le cas d'une amphore vide, sans timbre, sans éléments observables et

reconnaissables, l'identification des contenus peut être difficile. De plus, la typologie et la classification ne sont pas toujours significatives car certaines étaient parfois réutilisées comme le démontre l'amphorologie. Face à ces problématiques, les chimistes, à travers les résultats d'analyse peuvent alors contribuer aux rendus de l'étude archéologique. Nos axes de recherche exposés dans cette thèse visent à confirmer ou infirmer l'identification proposée.

L'intérêt majeur dans la découverte d'une amphore est bien évidemment son contenu. Ces objets étaient poreux et pour en assurer l'étanchéité, l'application de matériaux résineux (tels que la « poix » utilisée à l'époque) était nécessaire. L'étude de cette substance par analyse chimique est donc également intéressante.

Les amphores étaient des matériaux d'emballage traditionnels employés tout au long de l'Antiquité, produisant un trésor de données archéologiques sur les taux de production, les produits du terroir associés, l'amplitude des modes de distribution. Ces matériaux poreux pouvaient absorber liquides et substances semi-liquides, qui étaient donc en contact avec eux : interaction contenu-contenant. Il est, de ce fait, possible d'interpréter le contenu original d'amphores en analysant leurs poix ainsi que leurs tessons. Un des buts de ce projet est de développer des méthodes analytiques pour caractériser les résidus organiques d'amphores romaines.

Habituellement, l'examen typologique des amphores donne des informations sur leur utilisation, mais leur attribution est discutable. Ainsi, afin de déterminer clairement leur utilisation, une étude chromatographique des résidus organiques provenant des amphores *via* la recherche de marqueurs moléculaires est effectuée par CPG-SM.

Ce sujet de recherche a été mené conjointement avec l'archéologue Fabienne Olmer, Chargée de Recherche au CNRS, du Centre Camille Jullian (UMR 7299) d'Aix-en-Provence et se décompose en deux parties. Tout d'abord la caractérisation de matériaux résineux situés sur les surfaces internes mais aussi l'identification des contenus possibles de l'époque. C'est un nouveau challenge pour notre laboratoire que d'extraire et d'analyser ces matériaux. L'étude des extraits d'échantillons archéologiques est souvent un défi pour le chimiste. En ce qui concerne l'analyse des amphores, des protocoles d'extraction se sont développés depuis quelques années. Ils ont amélioré les résultats pour valider les utilisations et les contenus. L'état de découverte, le niveau de dégradation lié aux conditions de conservation variées sont néanmoins une difficulté supplémentaire. S'ajoute à cela le nombre important de classes de composés présents et d'apparitions fréquentes de produits de dégradation. Les protocoles d'extractions doivent être spécifiques et donc adaptés aux amphores.

Il est aussi important de savoir que les marqueurs chimiques des produits organiques sont susceptibles de se transformer au cours du temps. De plus, le fait d'avoir parfois une très faible quantité de matière à analyser est aussi une des difficultés pour l'analyse.

La première étape de ce travail vise à établir des protocoles pour caractériser les marqueurs chimiques caractéristiques de poix et de produits tels que le vin et l'huile pour les contenus. A cet effet, l'établissement d'un référentiel d'amphores, dont on est sûr du contenu, a été réalisé afin de mettre au point des protocoles d'étude sélectifs et spécifiques de chaque famille moléculaire susceptible d'être rencontrée. Des prélèvements d'amphores dites de « référence » ont été effectués dans les réserves :

- du Musée de l'Arles Antique (avec M. Luc Long, archéologue),
- et du DRASSM (Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines) avec Mme Nathalie Huet, ingénieur de recherche à la cellule conservation préventive et gestion des collections.

L'objectif de cet échantillonnage était de constituer un référentiel d'amphores dont le contenu d'origine est « certifié » et dans ce sens ont été tout particulièrement choisies des amphores portant des *tituli picti* qui mentionnaient des produits cibles. Une comparaison devient alors possible entre ce corpus de référence constitué d'amphores à vin, à huile et à poisson et celui constitué d'échantillons correspondant à des cas d'étude, puisque notre problématique est d'en qualifier le contenu.

D'une part, l'accent est mis sur l'analyse des matériaux de revêtement interne (« poix »). En effet, à une amphore poissée correspond un contenu aqueux (vin ou sauce de poisson), alors que les amphores à huile ne présentent aucune trace visible de poix, du fait de la constitution moléculaire des corps gras qui dissolvent les matériaux résineux servant d'enduit. Des différences entre les matériaux employés pour imperméabiliser les « poteries » sont observées en fonction de l'origine de la substance utilisée, du processus de fabrication et des conditions de conservation. Deux principaux types de matériaux sont obtenus respectivement nommés goudron végétal (wood tar angl.) et poix (pitch angl.). Le premier est produit, durant une étape lente de distillation de bois résineux dans des fours en pierre et le second est obtenu à partir de la résine exsudée de conifères. La distinction de ces deux matériaux, goudron de bois et poix, n'est pas aisée car ils ont une composition chimique très proche. Les diterpénoïdes sont essentiellement oxydés à un degré plus ou moins élevé, en fonction de la température à laquelle ils ont été chauffés au cours du processus de fabrication et des conditions dans lesquelles ils ont été conservés. Cependant, d'un point de vue archéologique, les différencier représente un grand intérêt.

D'autre part, les tessons des amphores sont considérés de par le contact contenu/contenant et l'absorption subséquente du matériau originel du récipient par les parois poreuses et perméables de la céramique lors de la phase d'utilisation de l'objet. Les constituants moléculaires ainsi absorbés restent en partie emprisonnés au sein des amphores. Les résidus à considérer ici sont de nature microscopique et il s'agit donc de composés organiques absorbés. Vins, huiles, sauces de poisson sont généralement

répertoriés comme étant habituellement transportés dans les amphores.

Ces travaux portent sur l'analyse du contenu des amphores, mais il est utile de distinguer dans un premier temps la partie imperméabilisante, la poix, en revêtement interne de l'amphore, de son contenu initial. En ce qui concerne la méthodologie de travail, une étude préliminaire par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) est réalisée suivie d'une analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM). En fonction des résultats obtenus, les protocoles et/ou les techniques employés ont été révisés ou affinés. En ce qui concerne la caractérisation fine moléculaire du contenu des amphores divers marqueurs chimiques sont recherchés en fonction de la substance cible comme notamment les acides tartrique et syringique (pour le vin) ou les acides gras : (acides palmitique, stéarique, oléique, azélaïque) et stérol (sitostérol), pour l'huile d'olive.

Durant ces travaux de thèse, des protocoles d'extraction et d'analyse par CPG-SM ont été mis au point et optimisés. Cependant, le développement de nouveaux protocoles adaptés à des micro-restes d'imprégnation s'avère ici nécessaire.

En ce qui concerne les cas d'étude, ce travail porte principalement sur l'hypothèse selon laquelle certaines amphores romaines produites en Etrurie méridionale notamment les amphores *Sestius* (Dressel I, II^{ème}-I^{er} siècle av. J.-C.), auraient transporté des produits dérivés du poisson. La possibilité que les amphores de *Sestius* aient contenu un autre produit que du vin, n'a jamais été envisagée sérieusement. Afin de mener à bien cette étude, notre choix s'est orienté vers divers sites de fouilles d'amphores de Cosa : Dressel IA de l'épave du Grand Congloué 2 et Dressel IC, du site Verbe-Incarné, Lyon. Cette étude a été complétée avec l'analyse d'amphores (Dressel I) de l'oppidum de Châteaumeillant.

Ce travail a porté initialement sur les amphores de l'épave du Grand Congloué 2, dont une étude approfondie de l'histoire et de la typologie a été réalisée par l'archéologue Fabienne Olmer. En ce qui nous concerne, notre mission porte sur l'analyse chimique du revêtement interne des amphores poissées ainsi que sur l'étude de leur contenu. Dans un premier temps, des prélèvements sur un corpus d'amphores de référence ont été effectués dans les réserves lourdes du Musée de l'Arles Antique (Arles) puis le prélèvement de tessons d'amphores du Grand Congloué 2 a été réalisé dans les réserves du DRASSM à Marseille et Aix-en-Provence. Le travail analytique a débuté par le prélèvement de résidus à l'intérieur de 20 amphores du Grand Congloué 2 dans la réserve lourde du Fort Saint-Jean à Marseille, juste avant leur déménagement au dépôt des Milles ou leur ré-immersion. Elles étaient conservées dans ce lieu depuis des dizaines d'années, dans des conditions sinon très salubres du moins stables et personne n'y avait touché depuis de longues années.

Après avoir étudié ces amphores, un intérêt a été porté sur d'autres amphores *Sestius* de Cosa, des amphores Dressel IC provenant du site archéologique du Verbe-Incarné à Lyon

afin (i) de caractériser la nature de leur contenu mais aussi (ii) de comparer les deux types de Dressel I provenant de Cosa et (iii) également d'évaluer l'état de conservation de ces objets en fonction de leur séjour en milieu aquatique ou terrestre.

Enfin, le dernier cas d'étude concerne des amphores découvertes à l'oppidum de Châteaumeillant (Cher, France), lors de la campagne de fouille en 2016 effectuée par Fabienne Olmer. La problématique de ces amphores concerne notamment les « caves à amphores » qui semblent être une véritable exception en Gaule. Il s'agit de cavités profondes dans lesquelles les amphores étaient alignées entières verticalement en deux rangées. Cette étude concerne 11 tessons d'amphores Dressel I non nettoyés et originaires d'Italie.

Partie 1 Présentation générale des amphores romaines

1 Histoire

Le mot « amphore » vient du grec ancien ἀμφορεύς (amphoreús). Il associe amphí : « des deux côtés » et phor ou phérô : « porteur ou porter ». Ce récipient en céramique existe de 1500 av. J.-C. jusqu'en 500 ap. J.-C. Ce n'était pas un objet de tous les jours comme la vaisselle et d'autres ustensiles. Sa fonction dominante était le transport de produits à travers toute la Méditerranée, mais aussi leur conservation et leur stockage. Son volume imposant assurait une capacité à recevoir une grande quantité de produits, sa forme particulière assurait la possibilité de cargaison importante.

On trouve ses traces vers la fin de l'âge du bronze, tout d'abord chez les Canaanites, puis en Égypte et enfin dans toutes les régions de la Méditerranée particulièrement chez les Grecs, puis les Romains dès 700 av. J.-C. Le modèle gréco-italique, à la base de la typologie Dressel 1, provient de cette époque. L'amphore (Figure 1) a une forme très spéciale favorisant avant tout sa manipulation. Les deux poignées latérales (anses) opposées et le fond en forme de pointe assurent des prises en mains multiples et aisées (Figure 2 a b). Le col sert à la fois de support pour un bouchon hermétique et d'entonnoir pour verser le contenu (Will, 1977). De plus, elle a été conçue pour un rangement optimal dans les cales de bateaux. Plusieurs couches étaient en effet emboîtables et assuraient la stabilité (Figure 3) (Twede, 2002).

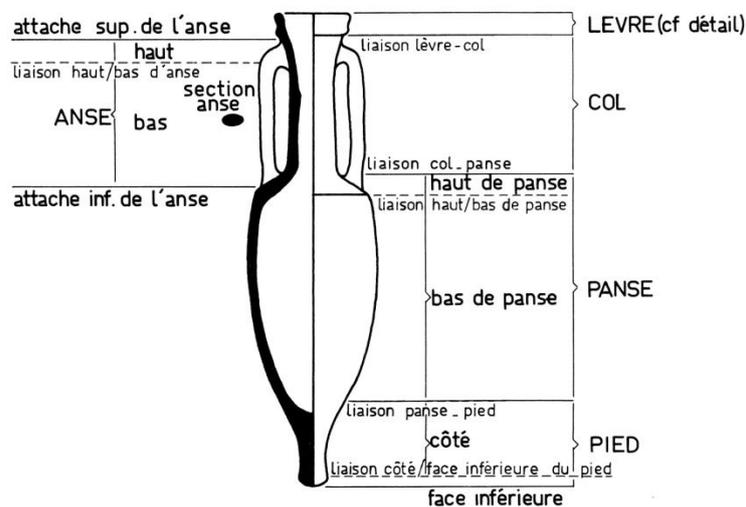


Figure 1 Schéma d'une amphore gréco-italique
(Méthodes classiques et méthodes formelles dans l'étude des amphores, 1977)



Figure 2 a)

Figure 2 a) Mosaïque romaine du deuxième siècle ap.J.-C. dans le piazzale du secteur de la société à Ostia (Elizabeth Will, professeuremerita of classics, university of Massachusetts, Amherst. © 1977)



Figure 2 b)

Figure 2 b) Dégustation du vin à l'amphore. Frise de l'oecus de la Casa dei Vetti à Pompéi (cliché J.-P. Brun)

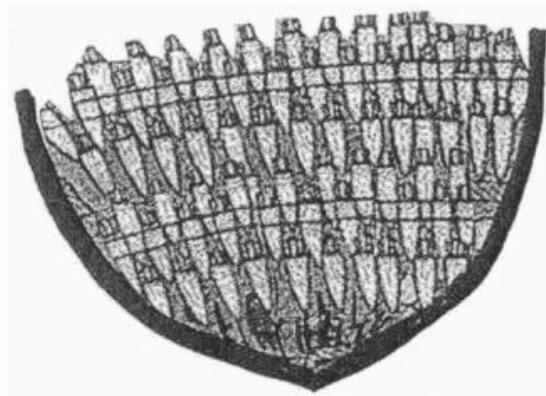


Figure 3 Amphores conservées à l'avant d'un navire (Twede, 2002)

Extrait [...]

Ce sont des amphores que l'on appelle "Dressel 1 a".

A ce propos, il faut savoir que les amphores portent des noms. La tradition veut qu'on leur donne le nom du savant qui les a étudiées. Le premier savant à avoir étudié les amphores s'appelait Heinrich Dressel, c'est un Allemand qui travaillait à Rome. Il a fait la 1^{ère} classification dans laquelle il a distingué 44 formes différentes, du n° 1 au n° 44.

D'autres personnes ont ensuite précisé les différences, ou gommé certaines. L'amphore présentée est donc une amphore classée "Dressel 2/4".

Donc en -125 de notre ère, que voit-t-on arriver à Bordeaux et en Gironde d'une façon générale ? On voit arriver ce type d'amphore, 1 mètre de haut, d'un poids de 20 kg à vide, d'une contenance de 20 litres, et donc d'un poids de 40 kg pleine. C'est assez lourd et le rapport poids total/quantité transportée n'est pas très favorable.

Aux origines du vignoble bordelais. Il y a 2000 ans, le vin à Bordeaux. Editions Feret. F. Berthault, Service Régional d'Archéologie de Bordeaux.



La typologie la plus répandue a été développée par Heinrich Dressel (cf. Partie 1. 2) au XIX^{ème} siècle. Ainsi on la trouve selon les époques sous différentes formes, volumes et tailles en fonction des usages, des contenus et des ateliers.

La majorité des ateliers d'amphores était située autour de la Méditerranée. Elles étaient fabriquées à partir d'argiles (glaises) diverses et d'eau, tournées à la main, séchées et cuites au four. Les parois épaisses protégeaient contre les bris et les infiltrations lors de voyages maritimes rudes et dangereux. Ainsi, chaque atelier avait - à travers cette céramique - sa spécificité et son identité.

Une couche résineuse imperméabilisante était généralement appliquée, en revêtement interne.

Un bouchon (opercule) fabriqué souvent en pouzzolane (roche naturelle d'origine volcanique), ou bien en liège, obturait le système. Son observation permet parfois aujourd'hui de déceler les marques du négociant (*Amphores romaines et histoire économique Anfore romane e storia economica*, 1989; Benoit, 1954).

Lors des découvertes de puits d'amphores (cavités dans lesquelles des débris sont entassés), la discussion porte toujours sur « Qu'a-t-on fait du récipient après sa première utilisation ... jeté ou réutilisé ? ». Les deux possibilités sont admises. Il faut savoir que la fabrication d'une amphore étant peu coûteuse, sa réutilisation comme contenant n'était pas forcément systématique. Des fouilles ont d'ailleurs révélé l'exploitation de débris en tant que produits de maçonnerie tels que murs, toitures ou produits de terrassement (Twede, 2002). On note également des récupérations de morceaux comme polissoirs ou pilons. Les sites

religieux ou les nécropoles abondent aussi de ce matériau (Piot, 2001). Le type Dressel 1 était le plus représenté sur le pourtour méditerranéen comme le montre la carte ci-dessous (Figure 4).

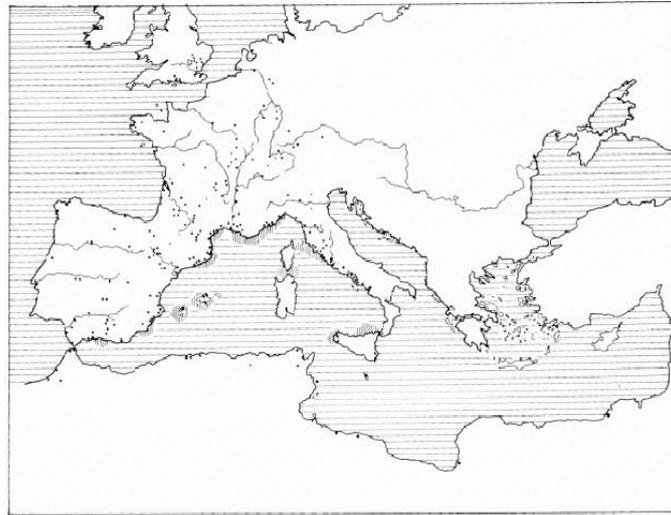


Figure 4 Localisation d'amphores Dressel 1 (Tchernia, 1986)

2 Typologie

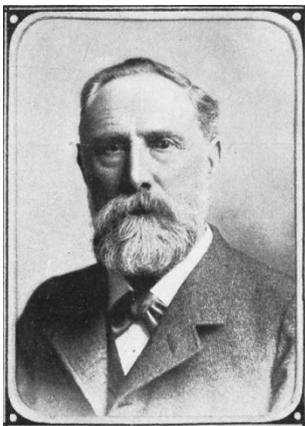


Figure 5 Heinrich Dressel

Heinrich Dressel (1845-1920) était un archéologue allemand, mais aussi un épigraphiste (Figure 5). Son intérêt pour les amphores l'a poussé à réaliser une typologie basée sur l'époque et la région de production. Grâce à lui, l'étude de celles de la Méditerranée a été améliorée. La "table de Dressel" reste la référence et la base de toutes les études (Figure 6). D'autres spécialistes, tels que L. Beltran, N. Lamboglia, M. Alamgro, ont complété son travail de classification.

Certains chercheurs (Guenoche and Hesnard, 1983) se sont attachés à mieux les caractériser notamment sur les ressemblances. Des discussions se poursuivent encore à ce jour sur la provenance, la chronologie, les volumes, les contenus

Comme introduit précédemment (cf. Partie 1. 1), une amphore est reconnaissable par sa forme, l'(es) anse(s), le col, les lèvres, et le pied... Chacun de ces éléments est néanmoins

varié en taille, longueur, épaisseur, arrondi... Ceci explique le chiffre et la lettre qui suivent le mot Dressel (1A, 1B, ...etc).

Pour préciser, le groupe d'amphores faisant l'objet de notre travail de recherche s'inscrit principalement dans le type 1, datant de la fin du II^{ème} siècle au début du I^{er} siècle av. J.-C. Il s'inspire de la plus ancienne typologie connue dite gréco-italique. La différence des lèvres est remarquable (Figure 7). Une Dressel 1A a un bord triangulaire prononcé. Une 1B a un bord épais et vertical. Une 1C a un bord étroit et un col haut. La forme des corps de ces trois types est similaire. Par contre, si les 1A et B ont tendance à être plus lourdes et plus cylindriques, la 1C a tendance à être moins pointue du pied.

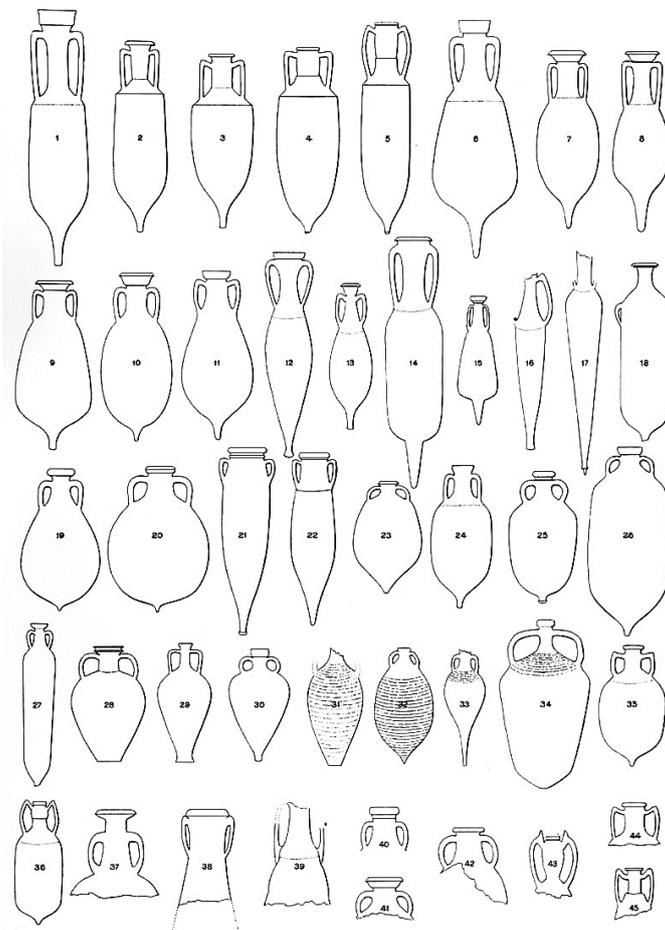


Figure 6 Typologie d'amphores Dressel 1 par H. Dressel (De Peacock & Williams, 1899)

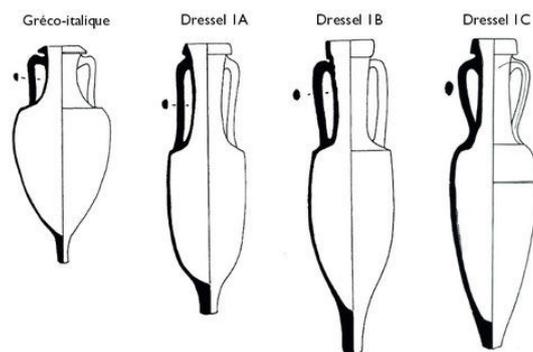


Figure 7 Quatre types d'amphores républicaines italiennes (crédit photo F. Olmer)

3 Inscriptions

La particularité des amphores était de posséder des signes épigraphiques (du moins après fabrication et avant expédition). Il s'agit du timbre lorsqu'il est imprimé dans la matière (Figure 8 a) ou du *titulus pictus* s'il est peint à la surface (Figure 8 b). Ce sont en quelques sortes leurs étiquettes. Mais pour étudier ces inscriptions, ces signes, ces lettres...il faut évidemment que l'amphore ne soit pas dégradée. Sans timbre, sans *titulus*, difficile d'en qualifier le contenu.



Figure 8 a) Timbre SES trident (DRASSM, Fort St Jean)



Figure 8 b) *Titulus pictus* « Mulsum » (vin miellé) (DRASSM, 2ASM)

Heinrich Dressel et des archéologues tels que Fernand Benoit (1892-1969), Emile Thévenot (1904-1966) et Elisabeth Lyding-Will (1924-2009) sont reconnus comme spécialistes de l'étude des timbres d'amphores. Ils ont permis de clarifier les informations de lieux, de dates, d'époques et de contextes économiques et culturels.

3.1 Timbres

Le timbre est localisé sur la lèvre, l'anse, le col ou le pied. Généralement, il est composé de deux ou trois lettres (parfois plus) ou d'un symbole ou des deux (Figure 9 a et b). Les timbres Dressel 1 ont été groupés en deux catégories: par noms, par codes (Olmer, 2010) (Figure 10).



Figure 9 a)



Figure 9 b)

Figure 9 a) et b) Route des amphores, une histoire de la conquête romaine (Nicolas Jouvin : ARTE 2012)

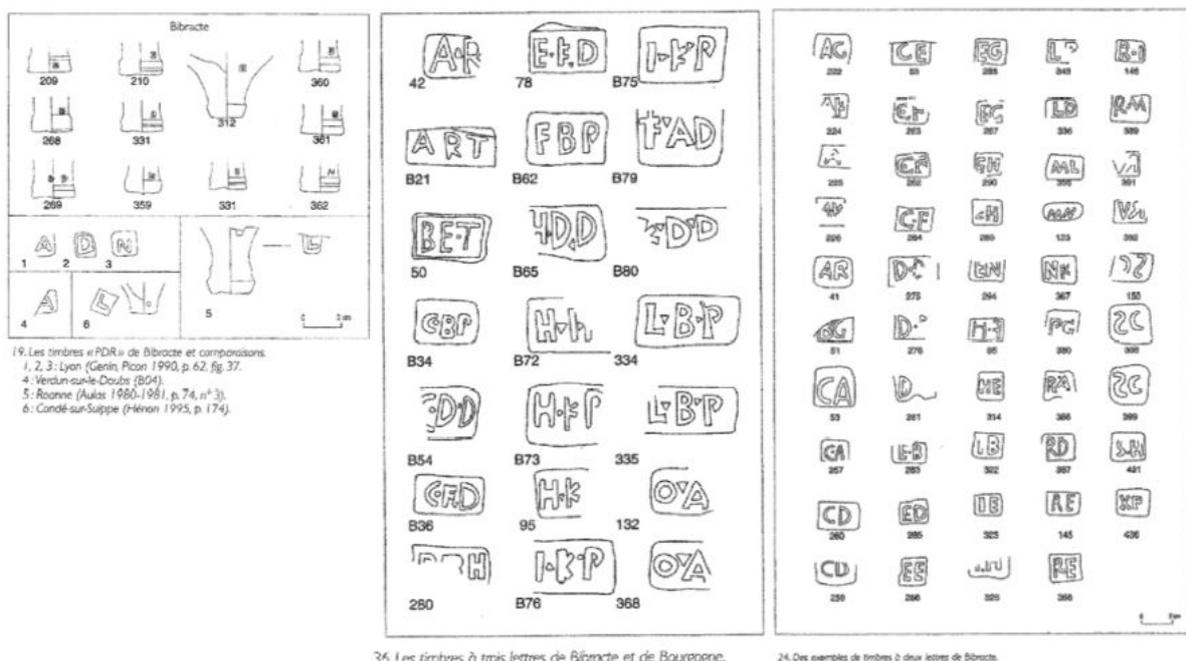


Figure 10 Codes à 1, 2 ou 3 lettres, reconnus dans l'épigraphie amphorique (Olmer, 2003)

Les symboles présentent la région de production. Trois ateliers sont reconnus, notamment ceux d'Albinia, de Cosa et de la Feniglia (Figure 11) où étaient produites les Dressel 1 destinées à la France à partir de l'ager Cosanus, au sud de l'Etrurie (Olmer, 2003; Paterson, 1982; Tchernia, 1986; Università di Siena and École française de Rome, 1989). Leurs emblèmes étaient assez variés tels que l'ancre, le trident, le harpon ou l'étoile sur les

timbres *Sestius* (Figure 12) (Roman and Rancoule, 1977; Università di Siena and École française de Rome, 1989). La carte de la distribution des amphores (Figure 13) montre bien l'importance de Lyon, mais aussi une présence dominante pour le trident dans le Grand Congloué.

Elisabeth Lyding-Will qui a étudié en particulier les amphores *Sestius* (Will, 1979) donnait aussi un sens aux symboles. Pour exemple, une ancre ou un trident pouvaient rappeler des arêtes de poisson. D'autres chercheurs comme Fabienne Olmer propose l'étoile de mer pour l'étoile à 5 branches et un poulpe pour l'étoile à 8 branches (Olmer *et al.*, 2015). Dans le timbre peuvent être indiqués le nom du propriétaire (patronyme), le prénom, la famille, celui de l'atelier ou du terroir exploité, apportant ainsi une foule de renseignements « commerciaux » de l'époque. L'étude du nom (onomastique) fait aussi l'objet d'un grand intérêt dans ce domaine.

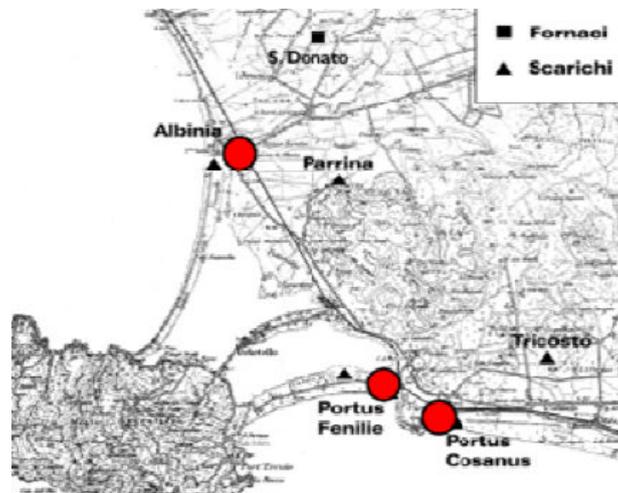
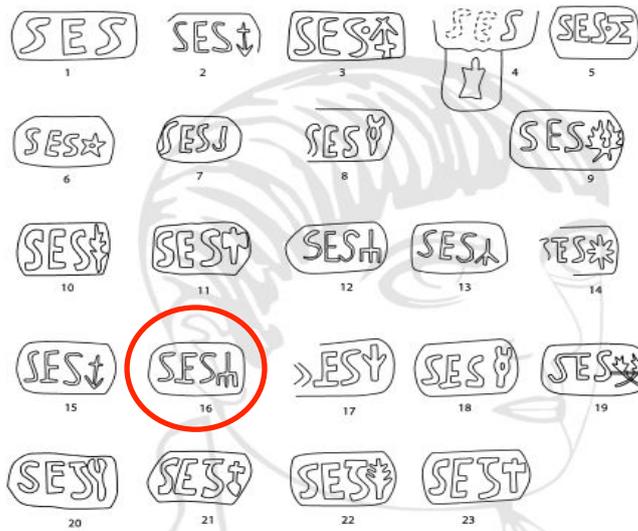


Figure 11 Carte des ateliers de l'ager Cosanus : Cosa, Albinia, la Feniglia (Olmer, 2003)



1. SES sans symbole - Vintimille (Lamboglia 1955, 258) ;
2. SES avec ancre - Grand-Congloué 2 ;
3. SES avec ancre inversée - Bibracte (Olmer 2003, n°402) ;
4. SES et autel allumé - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-124) ;
5. SES et sigma - Cosa (Lyding-Will 1979, 343, e) ; 12. SES avec trident - Grand-Congloué 2 ;
6. SES et étoile à 5 branches - Cosa (Lyding-Will 1979, 343, c) ;
7. SES et hameçon - Nyons (Benoit 1961, 67, n°8) ;
8. SES et caducée - Bourlège (Rancoule & Roman 1977, 252, n°8) ;
9. SES et couronne de chêne - Lyon (Mandy *et al.* 1989, 54, n°196) ;
10. SES et palme - La Lagaste (Rancoule & Roman 1977, 252, n°6) ;
11. SES et bipenne - Alésia (Olmer 2003, n°B118) ;
12. SES avec trident - Grand-Congloué 2 ;
13. SES et harpon - Grand-Congloué 2 ;
14. SETS étoile à 8 branches - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-120) ;
15. SETS et ancre - Grand-Congloué 2 ;
16. SETS et trident - Grand-Congloué 2 ;
17. SETS et harpon - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-114) ;
18. SETS et caducée - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-99) ;
19. SETS et couronne de chêne - Cap Roux (Benoit 1961, 67, n°14) ;
20. SEST et fourche - Bibracte (Olmer 2003, n°407) ;
21. SEST et ancre - Besançon (Benoit 1961, p. 67, n°10) ;
22. SEST et palme - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-130) ;
23. SEST et bipenne - Cosa (Lyding-Will 1987, fig. IX-133).

Figure 12 Différentes matrices des timbres *Sestius* et symboles (Olmer *et al.*, 2015).



Figure 13 Carte de distribution des amphores de *Sestius* (Olmer *et al.*, 2015).

3.2 Tituli picti

Le *titulus pictus* est un ensemble d'inscriptions peintes à la main avec de l'encre rouge ou noire (Figure 14 a et b). Il indiquait notamment le contenu et sa qualité (Figure 14 b). L'enfouissement et l'excavation ont altéré malheureusement la plupart d'entre eux. Ceci explique sa rareté par rapport aux timbres.

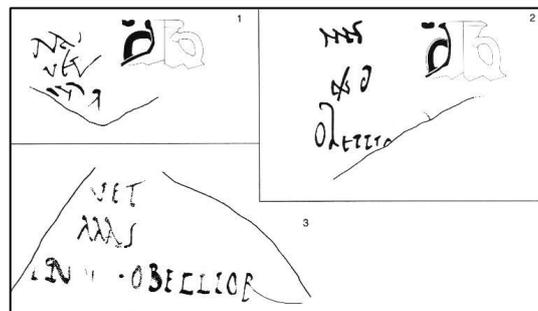


Figure 14 a) Inscriptions peintes sur amphores gauloises trouvées à Fos-sur-Mer et à Lyon (Bertucchi, 1992)

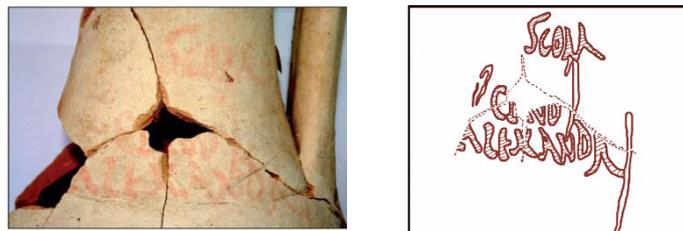


Figure 14 b) Mise en évidence de l'inscription sur une amphore Dressel 12 avec titulus "Casa Aterrazada 2", Éphèse (Dialogues d'histoire ancienne - Presses Universitaires de Franche-Comté – 2017)
[G(arum)] SCOM(bri) / [TI(berii)] CLAVDI / ALEXANDRI.

4 Contenus

L'identification des denrées transportées dans les amphores est un sujet de choix pour les archéologues. Selon le contenu présumé, il s'accompagne également de la présence ou de l'absence, constatée de manière visuelle ou par analyse chimique, d'une couche interne imperméabilisante. Se rajoute la question de savoir si l'amphore doit être ou non considérée comme un récipient à usage unique, et donc susceptible d'avoir accueilli des contenus différents. C'est pourquoi, il est utile de s'intéresser à la nature chimique de cet enduit étanchéisant avant de passer en revue les principales natures de contenu.

4.1 Enduit interne étanchéisant

L'amphore est une céramique obtenue à partir de cuisson d'argile dans un four. Elle n'est, en fin de fabrication, ni imperméable, ni étanche. Afin de garantir la qualité des produits (qu'ils soient liquides ou consistants), il est nécessaire d'enduire la surface interne avec un produit d'étanchéité.

D'après Pline et Columelle (auteurs latins du I^{er} siècle ap. J.-C.) un produit appelé « pix » (poix en français) était utilisé. Les techniques de fabrication de la poix à l'époque romaine sont ainsi abordées dans les textes anciens. La poix, de couleur noire à ocre claire, n'est pas une matière première naturelle brute, elle est issue d'une transformation d'un matériau de base, le bois de résineux (conifères, notamment les *Pinus sp.*). La résine et la poix ne doivent pas être confondues. L'une se récolte directement sur des résineux en les incisant, l'autre est obtenue en brûlant des bûches et branches dans des fours. On distingue :

- la poix obtenue par pyrogénéation de bois de résineux en milieu clos,
- la poix (ou goudron) obtenue par chauffage intense de bois de résineux, en milieu ouvert (combustion incomplète), liquide plus épais.

C'est une substance organique insoluble dans l'eau (soluble par contre dans le méthanol ou le dichlorométhane).

Les diterpènes, molécules généralement tricycliques à 20 carbones, sont les constituants principaux des résines diterpéniques exsudées par les végétaux supérieurs. Plus particulièrement, ils sont présents dans les résines de conifères (famille des Pinacées) tels que le pin (*Pinus sp.*) et l'épicéa (*Picea sp.*) (Figure 15 a b c d).



Figure 15 a)

Figure 15 b)

Figure 15 a) *Pinus sylvestris*
(Leipzig, Arthur Felix, [1858-1863], 1. edition, volume 1, plate 8d).

Figure 15 b) *Pinus excelsa*
(Groningen, J.B. Wolters, 1867, volume 3, plate 42).



Figure 15 c)

Figure 15 d)

Figure 15 c) *Picea abies*
(Fr.Eugen Köhler, 1887, 1^{ère} edition, volume 1, plate 8.)

Figure 15 d) *Picea glauca*
(Leiden, A.W. Sythoff, 1855)

Ces matériaux résineux ont été utilisés de multiples façons : comme adhésifs (Hanuš and Ben-Yehoshua, 2013; Prokes, 2007; Regert *et al.*, 2003; Regert and Rolando, 2002), imperméabilisants, ou bien encore comme peintures et vernis (Abdel-Ghani *et al.*, 2009; Duce *et al.*, 2015; Osete-Cortina and Doménech-Carbó, 2006).

Depuis l'époque ancienne, les fabricants d'amphores les ont largement exploités (Colombini *et al.*, 2005a, 2005b; Dimitrakoudi *et al.*, 2011; Font *et al.*, 2007; Izzo *et al.*, 2013; Jerković *et al.*, 2011; Romanus *et al.*, 2009) ainsi que les constructeurs de bateaux (Colombini *et al.*, 2003; Connan and Nissenbaum, 2003; Evershed *et al.*, 1985; Reunanen *et al.*, 2009; Robinson *et al.*, 1987).

Les composés chimiques les plus abondants chez les Pinacées sont à squelettes pimarane, abiétane et labdane (Figure 16). Si les pimaranes sont connus pour être relativement stables sur le plan de l'isomérisation et de l'oxydation, les abiétanes le sont moins (Pastorova *et al.*, 1997).

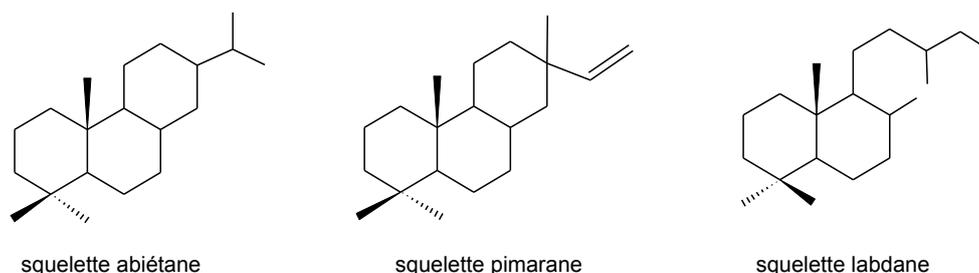


Figure 16 Squelettes des principales molécules présentes dans les résines diterpéniques (Azémard, 2014)

Les acides diterpéniques tels que les acides abiétique, pimarique et déhydroabiétique sont les principaux marqueurs de la famille des Pinacées (Colombini *et al.*, 2005b).

L'acide abiétique s'oxyde à l'air et se transforme en acide déhydroabiétique avec un cycle aromatisé (Schuller *et al.*, 1960; Schuller and Lawrence, 1961). Le processus d'oxydation augmente par le fait de la dégradation liée au vieillissement naturel.

Des dérivés oxydés tels que les acides 7-hydroxy-déhydroabiétique, 7-oxo-déhydroabiétique et 7-oxo-15-hydroxy-déhydroabiétique apparaissent alors (Figure 17). Ces produits de dégradation ont été identifiés en contexte archéologique, notamment dans des amphores (Colombini *et al.*, 2005b; Dimitrakoudi *et al.*, 2011; Font *et al.*, 2007; Izzo *et al.*, 2013).

Au cours de la production de poix, le traitement thermique entraîne des changements dans les structures diterpéniques tels que la déshydrogénation, l'aromatisation, la déméthylation et la décarboxylation. Le rétène est considéré comme un marqueur de dégradation anthropique, lorsque le matériau résineux est chauffé à haute température ou distillé dans un environnement pauvre en oxygène (Dimitrakoudi *et al.*, 2011; Marchand-Geneste and Carpy, 2003). La décarboxylation du DHA induit alors une aromatisation accélérée (Font *et al.*, 2007), conduisant à la formation de produits intermédiaires tels que l'abiétatriène, le simonéllite et le tétrahydrorétène. Les procédés de pyrolyse en sont la cause. Le rétène est le seul produit final stable (Colombini and Modugno, 2009; Robinson *et al.*, 1987).

Seule la pyrogénéation de bois de résineux en milieu clos permet l'estérification de l'acide déhydroabiétique (en acide déhydroabiétique méthylé), le méthanol libéré réagissant facilement avec les acides diterpéniques (Colombini *et al.*, 2005a, 2003; Dimitrakoudi *et al.*, 2011; Hjulström *et al.*, 2006; Izzo *et al.*, 2013; Jerković *et al.*, 2011). La résine, traitée thermiquement, ne conduit pas bien sûr à la production de ce composé.

Les principaux composés caractéristiques (marqueurs) dans les procédures de chauffage de la résine (*Pinus sp.*) et d'obtention de la poix sont présentés dans le tableau 1 en page suivante.

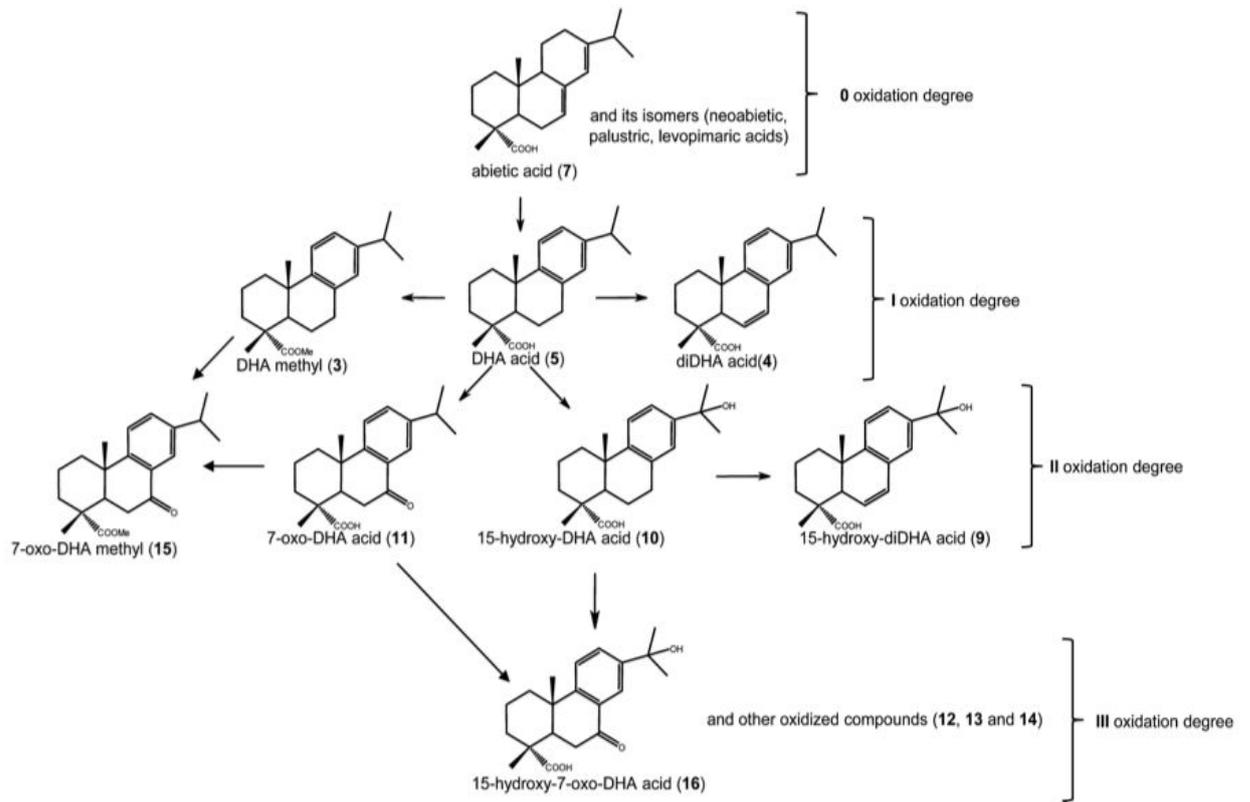


Figure 17 Schéma de l'oxydation et de l'aromatisation de diterpénoïdes (Duce *et al.*, 2015); DHA: acide déhydroabiétique

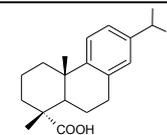
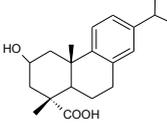
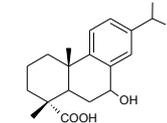
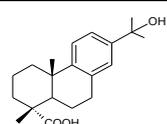
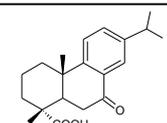
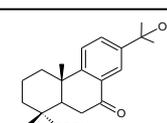
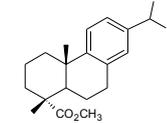
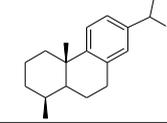
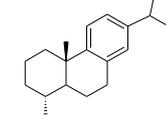
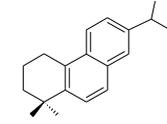
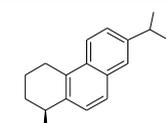
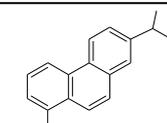
Matière	Procédure	Structure	Nom
Résine	Biomarqueur un des composé majoritaire		Acide déhydroabiétique
	Dégradation naturelle		Acide 3-hydroxy-déhydroabiétique
			Acide 7-hydroxy-déhydroabiétique
			Acide 15-hydroxy-déhydroabiétique
			Acide 7-oxo-déhydroabiétique
			Acide 7-oxo-15-hydroxy-déhydroabiétique
Poix	Pyrogénéation de bois en milieu clos		Acide déhydroabiétique méthylé
Poix ou goudron (chauffage intense de bois de résineux, dégradation anthropique)	Transformation par l'action de la chaleur		18-Norabiéta-8,11,13-triène
			19-Norabiéta-8,11,13-triène
			Simonéllite
			Tétrahydrorétène
			Rétène

Tableau 1 Principaux composés caractéristiques (marqueurs) dans les procédures de chauffage de la résine (*Pinus sp.*) et d'obtention de la poix

La poix fabriquée essentiellement à partir de *Pinus* sp. était le plus souvent utilisée pour les amphores à vin. C'est la raison évoquée par Plutarque selon laquelle le pin était un arbre sacré pour Dionysos (plus connu sous le nom de Bacchus). Cette résine de pin rajoutait aussi une saveur significative «an agreeable bouquet together with a certain degree of raciness or piquancy» (Anthon and Smith, 1882) et aromatisait le vin (Jerković *et al.*, 2011; McGovern *et al.*, 1997, 1996; Stern *et al.*, 2008). Un vin cuit appelé *sapa* était ensuite obtenu par la réduction du moût (André, 2009).

Ainsi la poix imprégnant la céramique n'avait pas pour seule fonction l'étanchéité. Au-delà de l'apport aromatique spécifique, elle contribuait aussi à la bonne conservation du vin. D'ailleurs la pratique consistant à ajouter des larmes de résine au cours du processus de fermentation apportait des goûts et couleurs appréciables (Zlateva and Rangelov, 2015). De plus, la résine inhibe de nombreuses bactéries, notamment celles du type acétique (acétobacter) tout en protégeant les composés organiques de la dégradation (McGovern *et al.*, 1997, 1996).

Romains et Gallo-romains étaient donc parfaitement accoutumés au goût de poix et même le recherchaient, comme dans le cépage *Vitis allobrogica*, réputé pour son arôme naturel de poix.

[...]

Mais on retrouve dans des textes, c'est à nouveau Columelle qui le dit, que poisser un vase, les jarres, poisser les amphores, est d'un grand intérêt pour pouvoir conserver le vin.

La poix est un antibactérien et permettait de conserver le vin et le protéger contre la fameuse acetobacter cette bactérie qui transforme le vin en vinaigre.

Aux origines du vignoble bordelais. Il y a 2000 ans, le vin à Bordeaux. Editions Feret. F. Berthault, Service Régional d'Archéologie de Bordeaux.

Aucune trace de poix dans les amphores dites à huile n'ayant fait l'objet d'un constat visuel, on a d'abord supposé logiquement qu'il n'y avait pas de poissage afin d'éviter l'interaction poix/huile. Des études scientifiques récentes ont montré néanmoins l'utilisation de cette pratique pour sa qualité d'imprégnation de la céramique évitant les pertes dans le stockage de l'huile (Garnier *et al.*, 2011; Romanus *et al.*, 2009). Ainsi, la présence de poix ne semble en rien nuire au stockage des corps gras.

Les matériaux résineux prélevés sur de nombreuses amphores de différents types et d'origines diverses révèlent ainsi une grande technicité. La méthodologie de production de poix semble bien connue en Méditerranée Occidentale à l'époque romaine (Colombini *et al.*, 2005b). Néanmoins, l'utilisation de cette pratique a aussi été décrite dans d'autres régions européennes (Colombini *et al.*, 2003; Regert *et al.*, 2003; Robinson *et al.*, 1987).

4.2 Vin

L'une des nombreuses innovations marquant la transition du Paléolithique au Néolithique réside dans la fermentation délibérée des hydrates de carbone en alcool (éthanol) (Barnard *et al.*, 2011). Les plus répandues étaient la bière et le vin. La première est obtenue à partir de céréales, la seconde (contenu possible des amphores de notre étude) à partir de raisins (Figure 18).

La première preuve archéologique du vin est un pot de Hajji Firuz Tepe, un village néolithique dans les montagnes Zagros du nord de l'Iran (Figure 19). L'époque estimée serait 5400-5000 av. J.-C. Patrick E. McGovern et une équipe du musée de l'université de Pennsylvanie y ont décelé le sel de calcium de l'acide tartrique en utilisant l'IR-TF et la CLHP avec un détecteur UV (McGovern *et al.*, 1997, 1996). Le phénomène se produit naturellement avec de grandes quantités de raisins.



Figure 18 Collection de mosaïques romaines (Musée du Bardo, Tunisie)



Figure 19 Un des six pots de Hajj Firuz Tepe (Project, university of Pennsylvania Museum)

Plusieurs espèces de vignes existent :

La vigne eurasienne (*Vitis vinifera* L.) qui est la plus cultivée et économiquement la plus importante au monde (Vivier and Pretorius, 2002).

La vigne sauvage appelée *Vitis vinifera subsp. sylvestris* (Figure 20 a) localisée dans les régions de l'Asie du Sud-Ouest, l'Afrique du nord, l'Europe (particulièrement centrale et du sud avec le bassin méditerranéen) (Figure 21). Elle est dioïque (fleurs mâles et femelles sur des plantes séparées).

La vigne dite domestique *Vitis vinifera subsp. vinifera* (Figure 20 b) a des fleurs hermaphrodites. Elle a été domestiquée à partir de populations sauvages de *silvestris* (Levadoux, 1956). Son avantage est une floraison bisexuelle qui se produit dans la même plante, permettant ainsi une autopolinisation par le vent et les fruits avec moins de graines. La propagation de cultures s'effectue par enracinement des branches ou en greffant une vigne sur une autre (McGovern *et al.*, 1997). De plus, les graines sont transportées par le vent ou les oiseaux à des centaines voire des milliers de kilomètres (McGovern, 2007).

De cette manière, les mêmes clones génétiques aux caractéristiques souhaitables peuvent être régénérés pendant des milliers d'années. Des preuves d'existence sur des sites archéologiques ont été relevées (Manen *et al.*, 2003; Margaritis and Jones, 2006; Miller, 2008).

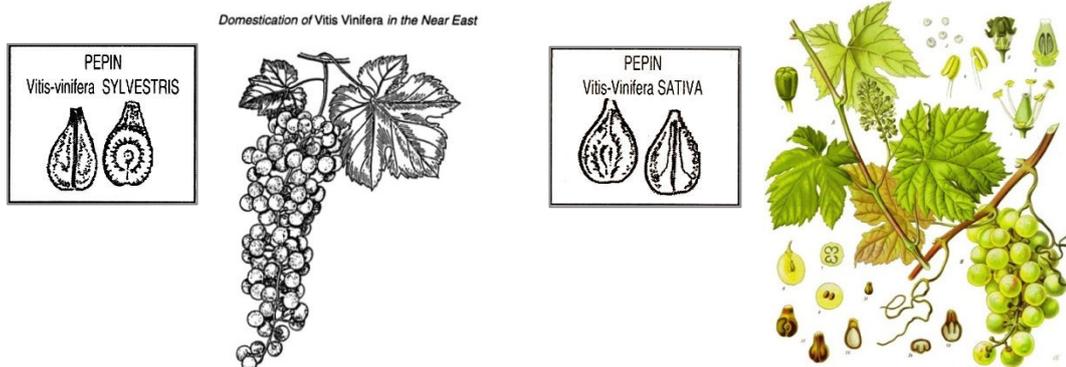


Figure 20 a) *Vitis vinifera subsp. sylvestris* (Grivetti, 1996)

Figure 20 b) *Vitis vinifera subsp. vinifera* (EugenKöhler 1887)



Figure 21 Distribution de la vigne sauvage (*Vitis vinifera sylvestris*) (Grivetti, 1996)

Dès 200 av J.-C., la culture de la vigne commença à intéresser les citoyens romains. L'Italie est alors devenue le principal fournisseur de vin de l'Occident (Brun, 2004). Le vin italien dominait le marché gaulois dans des proportions inégalées (Tchernia, 1986) (Figure 22). Puis l'Espagne et la Gaule ont tour à tour dominé la production vinicole du bassin occidental de la Méditerranée alors que les vins de Crète, des îles grecques, d'Égypte et d'Asie Mineure maintenaient leurs positions traditionnelles en Orient (Brun, 2004).

La création du port d'échanges de Marseille par des commerçants grecs (-600) et occupé par les Romains (-250) transforme profondément la vie économique. La diffusion de vins grecs se multiplie et l'on assiste notamment, dans ce Midi gaulois (où poussait *la vitis vitifera*) à la création du premier vignoble, dans le territoire de la cité. Grâce aux agriculteurs locaux qui savaient imiter, innover et adapter le vin, celui-ci sera connu dans toute l'Europe occidentale (Laubenheimer, 1989).

Toutes sortes de vins existaient alors, tels que des vins de liqueurs (vins doux d'aujourd'hui) comme le *passum*, vin de raisins séchés ou le *mulsum*, vin miellé (André, 2009).



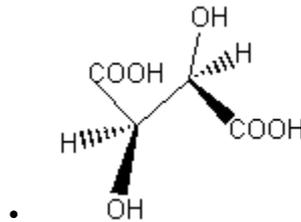
Figure 22 Commerce du vin italique vers la Gaule (Les Gaulois au-delà du mythe - ARTE)

Par ailleurs, ce qui nous intéresse, la plupart des Dressel 1 découvertes en Gaule était des amphores vinaires italiennes (Desbat, 1998).

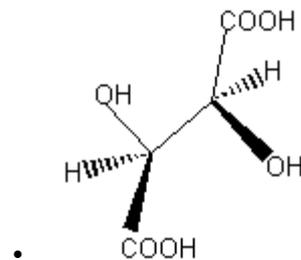
Les analyses chimiques de McGovern sur plusieurs sites archéologiques ont révélé la présence d'acide tartrique, un des principaux marqueurs du vin (McGovern *et al.*, 2013, 2009, 2004, 1997, 1996; Michel *et al.*, 1993). Dérivé dihydroxylé de l'acide succinique, c'est un diacide organique, cristallin. Produit naturellement dans de nombreux fruits, en particulier raisin, banane et tamarin, c'est l'acide le plus abondant trouvé dans le vin (DeBolt *et al.*, 2006; Miller, 2008); (Barnard *et al.*, 2011). L'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque) joue

un rôle important dans le processus de fermentation et confère l'acidité au vin (Pecci *et al.*, 2013c).

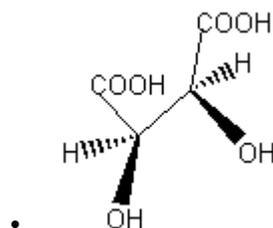
Il existe plusieurs stéréoisomères de l'acide tartrique tels que D(-), L(+) et *méso* (Figure 23). L'acide tartrique existant dans la nature est l'isomère L(+). La racémisation du tartrate se produit probablement dans le résidu du vin en fonction de la température (Singleton, 1996).



Stéréoisomère 2R,3R (dextrogyre (+)) ; isomère L.



Stéréoisomère 2S,3S (lévogyre (-)) ; isomère D.



Stéréoisomère 2R, 3S (composé méso)

Figure 23 Stéréoisomères de l'acide tartrique (Société chimique de France 2017)

Sa propriété est d'être soluble dans l'eau (1300 g.L^{-1} à 25°C ; (Barnard *et al.*, 2011)). Par contre, ses sels (de calcium et de magnésium) sont moins solubles (pour le sel de calcium $0,300 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C ; (Barnard *et al.*, 2011)). Il faut noter que les marqueurs de l'acide tartrique et du tartrate ne sont pas toujours présents dans les analyses de vin concernant les amphores (Pecci *et al.*, 2013c; Singleton, 1996).

Le deuxième marqueur du vin est l'acide syringique (acide 4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzoïque), connu en particulier dans le vin rouge (Guasch-Jané *et al.*, 2006a, 2004). La couleur rouge vient des colorants anthocyaniques tels que la malvidine (Cheynier *et al.*, 2006), mais aussi des tannins. La malvidine libère de l'acide syringique lors de la fusion alcaline (Figure 24). Cette fusion dégrade les tannins et anthocyanes (Formenti and Duthel, 1996). On trouve la malvidine dans l'épine-vinette (*Vaccinium myrtillus*), le trèfle rouge (*Trifolium pratense*) et la grande mauve (*Mauve sylvestra*). Ces plantes sont utilisées par l'homme comme concoctions médicinales (Barnard *et al.*, 2011). Dans le vin, la quantité d'acide syringique est plus faible que celle de l'acide tartrique. La seule présence de l'acide syringique n'indique pas la présence du vin. Par contre, son absence est systématique dans le vin blanc (Guasch-Jané *et al.*, 2006a; Stern *et al.*, 2008). L'acide syringique est souvent détecté dans les résidus archéologiques ainsi que l'acide tartrique (Singleton 1996; Guasch-Jané *et al.* 2004, 2006b; Stern *et al.* 2008; Pecci *et al.* 2013a; Pecci, Cau Ontiveros, and Garnier 2013b).

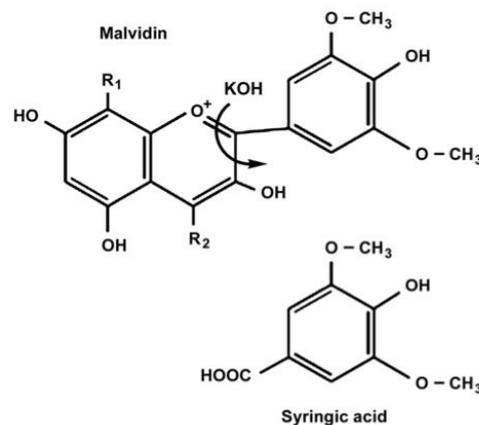


Figure 24 Traitement alcalin de la malvidine (Barnard *et al.*, 2011)

L'analyse chimique a permis de détecter d'autres acides au sein de matériaux archéologiques, typiques du vin. Ce sont les acides succinique, fumarique, malique, citrique (Pecci *et al.*, 2013a), benzoïque (Allevato *et al.*, 2012a), glutarique et maléique (Pecci *et al.*, 2013b). La fermentation vinaire produit les acides succinique, fumarique et maléique (Taniasuri *et al.*, 2016). L'acide malique est en grande quantité dans le raisin comme l'acide tartrique. Sa quantité diminue habituellement pendant la fermentation. Le vin de la *Vitis vinifera* moderne comprend aussi les acides hydroxybenzoïque, gallique et vanillique (Monagas *et al.*, 2005; Singleton, 1996). L'acide vanillique (ainsi que l'acide syringique) vient également de la fusion alcaline de la malvidine (Singleton, 1996). Les polyphénols et leurs

produits de dégradation sont aussi décelés dans le vin moderne (Flamini, 2003) et ancien (Garnier *et al.*, 2003).

Le tableau 2 récapitule les données bibliographiques relatives à l'identification des principaux composés du vin en contexte archéologique.

Nom	Structure	Technique analytique	Bibliographie
Acide tartrique		IR, HPLC UV LC/MS/MS TD GC-MS IR, LC/MS/MS, GC/MS LC/MS/MS, SPME, TD GC/MS AMS IR, HPLC, LC/MS/MS, Orbitrap LC/MS, SPME, GC/MS GC/MS	Michel, 1993 Mcgovern, 1996, 1997, 1999 Guasch-Jané, 2004, 2006a-b McGovern, 2004 Stern 2008 McGovern, 2009 Allevato, 2012 McGovern, 2013 Pecci, 2013a-b, Garnier, 2016
Acide syringique		HPLC LC/MS/MS HPLC-DAD/ESI-MS IR, LC/MS/MS, GC/MS SPME, LC/MS/MS GC/MS	Singleton, 1996 Guasch-Jané, 2004, 2006a-b Monagas, 2005 Stern 2008 Barnard, 2011 Pecci, 2013a, Garnier, 2016
Acide benzoïque		AMS GC/MS	Allevato, 2012 Pecci, 2013b
Acide succinique		AMS GC/MS	Allevato, 2012 Pecci, 2013a-b
Acide malique		GC/MS	Allevato, 2012 Pecci, 2013a-b Garnier, 2016
Acide fumarique			
Acide citrique			
Acide maléique		GC/MS	Pecci, 2013a-b, Garnier, 2016
Acide glutarique		HPLC HPLC-DAD/ESI-MS	Singleton, 1996 Monagas, 2005
Acide vanillique			
Polyphénol (ex. flavan-3-ol)		TMH-GC-MS	Garnier, 2003

Tableau 2 Données bibliographiques relatives à l'identification des principaux composés du vin en contexte archéologique

IR : Infrared spectroscopy
HPLC : High-performance liquid chromatography
UV : Ultraviolet
TD : Thermal desorption
GC/MS : Gas chromatography-mass spectrometry
LC/MS/MS : Liquid chromatography tandem mass spectrometry
SPME : Solid phase micro extraction
AMS : Accelerator mass spectrometry
Orbitrap LC/MS : HPLC with a linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry
HPLC-DAD-ESI/MS : High-performance liquid chromatography- diode array detection/electrospray ionization-mass spectrometer
TMH-GC-MS : Thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometry

4.3 Huile d'olive

L'huile d'olive a trouvé des lieux de culture privilégiés en Espagne méridionale, en Tripolitaine, puis en Afrique (Tunisie) et en Maurétanie (Maghreb ancien) (Brun, 2004). Elle était un produit fondamental pour la vie quotidienne des Romains.

De façon générale, les huiles sont principalement d'origine végétale ou animale. Pour exemple, celle de lin et celle de castor (Pecci *et al.*, 2013a; Pecci and D'Andria, 2014). Mais c'est celle d'olive qui nous intéresse dans notre étude car elle était aussi importante que le vin dans son utilisation et sa commercialisation.

L'olivier (Figure 25 a) est un arbre qui craint les basses températures. On le trouve sur les bords de la Méditerranée (Figure 25 b) (André, 1963).



Figure 25 a) *Olea europaea*
(Köhler's Medizinal-Pflanzen, Köhler
1887)



Figure 25 b) Distribution de l'olivier sauvage ;
l'oléastre (Zohrary 2012)

A l'origine, il pousse naturellement sous le nom d'olivier sauvage ou oléastre – *Olea europaea* L. *Oleaster* (Figure 26 a). Il produit de petits fruits et donne une huile peu abondante, mais plus fine que l'huile d'oliviers cultivés.



Figure 26 a) Olivier sauvage
(Natural parkgirona ; Kiko Alvarez)



Figure 26 b) Olivier cultivé
(Passion Provence)

L'espèce cultivée s'appelle *Olea europaea L. Sativa* (Figure 26 b). Elle a donné de multiples variétés telles que *Orchis*, *Posia*, *Radius*, *Albicera*, *Sallentina* qui sont surtout exploitées pour les olives de bouche ou de conserves et *Licina*, *Comicia* ou *Colminiana*, *Sergia* pour obtenir de l'huile (Brun, 2003). Son ADN a été analysé dans les amphores d'une épave ancienne (Hansson and Foley, 2008).

La récolte des olives s'effectuait selon quatre méthodes : le ramassage des olives tombées, la cueillette (Figure 27), le secouage et le gaulage. Pour produire de l'huile, il y a ensuite une série d'opérations dans les moulins : le broyage, l'extraction, le pressurage et la décantation. Dans les moulins anciens de la Méditerranée, des études chimiques ont été réalisées pour identifier les résidus organiques (Margaritis and Jones, 2008; Middleton *et al.*, 2010; Pecci *et al.*, 2013b; Pecci and d'Andria, 2014).



Figure 27 Cueillette des olives sur une amphore attique VI^{ème} siècle av. J.-C.
(British Museum)

L'huile d'olive avait différentes utilisations et pas seulement dans la cuisine romaine. Elle était appliquée en tant que corps gras. Par exemple, en parfumerie (Mattingly, 1990), pour les soins du corps et quelquefois en médecine en usage interne et externe (Davies, 1970). Les huiles parfumées étaient utilisées pour les besoins des cultes, notamment pour oindre les participants à certaines fêtes religieuses (Brun, 2003). Un autre emploi bien connu était l'éclairage par lampe à huile. Elle a été identifiée comme carburant dans des lampes anciennes romaines (Condamin *et al.*, 1976; Kimpe *et al.*, 2001).

L'étude de certaines amphores a révélé la présence d'herbes, comme l'origan, rajoutées à l'huile d'olive (Hansson and Foley, 2008). Elles avaient pour but de la parfumer. C'est grâce aux propriétés antioxydantes de ces herbes que les processus oxydatifs au sein de l'huile d'olive sont réduits (Martínez-Tomé *et al.*, 2001).

Les analyses chimiques de l'huile d'olive ont été réalisées à la fois sur des noyaux trouvés dans des amphores (Margaritis and Jones, 2008; Sealey and Tyers, 1989), mais aussi dans des résidus d'huile (Romanus *et al.*, 2009).

Les recherches scientifiques concernant les huiles végétales ont développé les études sur les acides gras. Leurs résidus sur les récipients en céramique tels que amphores et lampes ont été analysés et identifiés depuis longtemps (Charters *et al.*, 1997a; Evershed *et al.*, 1995, 1990; Evershed, 1999, 1993; Heron *et al.*, 1991; Sánchez *et al.*, 1998).

Les marqueurs de l'huile d'olive sont des acides gras tels que les acides azélaïque, palmitique, oléique et stéarique (Middleton *et al.*, 2010). On peut noter que l'acide oléique (C_{18:1}) est relativement en plus grande quantité que les acides palmitique (C_{16:0}) et stéarique (C_{18:0}) (Condamin and Formenti, 1978; Pecci *et al.*, 2013b). Cette particularité caractérise l'origine végétale d'une huile (Dudd *et al.*, 1998). Les ratios élevés C_{16:0} / C_{18:0} semblent confirmer cette origine (Buckley *et al.*, 2004; Regert *et al.*, 2003).

L'huile d'olive est constituée d'un mélange mixte de glycérides. Les compositions en principaux acides gras sont C_{16:0} (7 % à 20 % des acides totaux), C_{16:1} (0,5 % à 5 %), C_{18:0} (0,5 % à 5 %), C_{18:1} (55 % à 85 %) et C_{18:2} (3 % à 20 %) (Condamin *et al.*, 1976; Condamin and Formenti, 1978).

Les acides gras se dégradent lors de l'enfouissement des matériaux ainsi que par vieillissement. Leurs processus de dégradation, comme pour l'huile conservée dans les matériaux archéologiques en céramique, ont été longuement discutés sur les changements dans leur composition. Cela complique inévitablement l'interprétation des origines (Copley *et al.*, 2005). Les acides insaturés sont soumis aux processus d'oxydation qui sont localisés au niveau des doubles liaisons - via des réactions radicalaires - avec l'inclusion d'oxygène dans

la chaîne acyle (Hamilton *et al.*, 1997), le clivage de la liaison carbone-carbone (Colombini *et al.*, 2005).

Le mode de dégradation principal est la β -oxydation (Evershed *et al.*, 1992) comme la formation de l'acide palmitique, produit de dégradation de l'acide oléique (Figure 28).

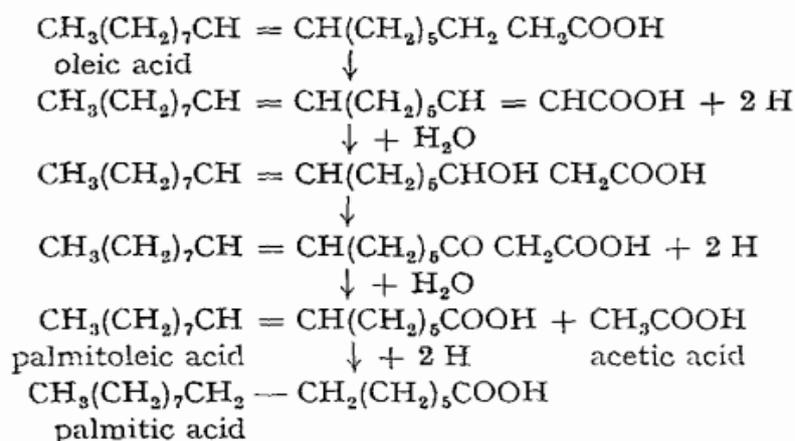


Figure 28 Etapes de la β -oxydation de l'acide oléique (Jong *et al.*, 1961)

Par ailleurs, l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque est également connu comme un marqueur de dégradation de l'acide oléique (Middleton *et al.*, 2010). Le mécanisme radicalaire de l'oxydation lipidique débute par l'arrachement d'un H en α de la double liaison (Simic *et al.*, 1992). Les positions des substituants hydroxyles indiquent directement la position initiale de la double liaison dans l'acide gras précurseur comme l'acide oléique (Figure 29) (Copley *et al.*, 2005). L'origine de cet acide carboxylique saturé est considérée comme végétale et animale (cf. partie 1.4.4). Il a été détecté dans des matériaux archéologiques contenant de l'huile d'olive (Dudd *et al.*, 1998; Middleton *et al.*, 2010).

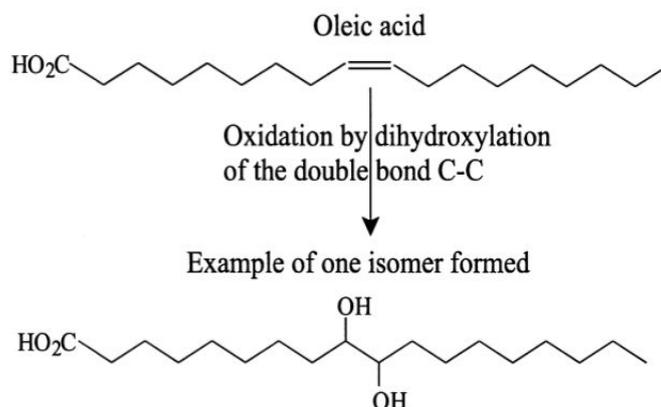


Figure 29 Voie de dégradation de l'acide oléique (Regert *et al.*, 1998)

Un autre composé - le squalène - est présent dans l'huile d'olive, mais également dans les dattes, l'huile de foie de requin et les peaux sébacées (Garnier *et al.*, 2011; Steele, 2013).

Les dérivés β -sitostérol et stigmastérol sont des marqueurs végétaux (Romanus *et al.*, 2009). Ils sont toujours observés dans l'huile d'olive (Garnier *et al.*, 2011; Pecci and d'Andria, 2014).

Les principaux composés présents dans l'huile d'olive sont rassemblés dans le tableau 3 :

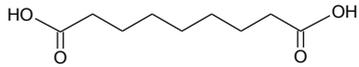
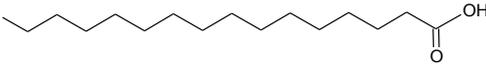
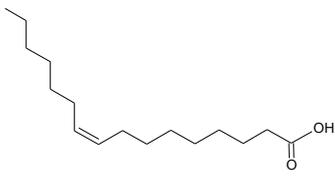
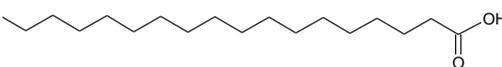
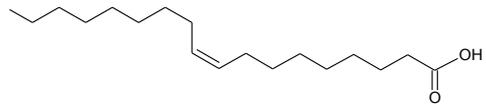
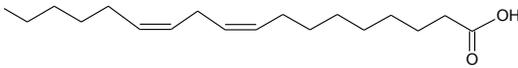
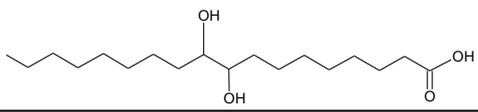
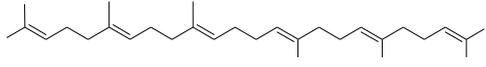
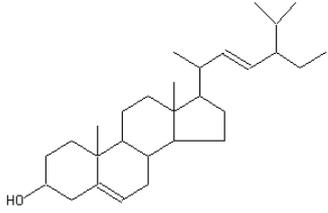
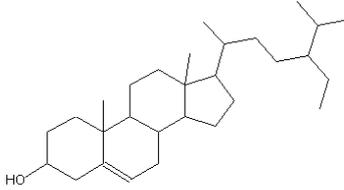
Nom	Structure
Acide azélaïque	
Acide palmitique C _{16:0}	
Acide palmitoléique C _{16:1}	
Acide stéarique C _{18:0}	
Acide oléique C _{18:1}	
Acide linoléique C _{18:2}	
Acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque	
Squalène (terpène)	
Stigmastérol	
β -Sitostérol	

Tableau 3 Structures des principaux composés de l'huile d'olive

4.4 Poisson et dérivés

La Méditerranée, mer poissonneuse, était entourée de nombreux ports de pêche à l'époque de Rome. Les romains cuisinaient les poissons autant que la viande. Au début du premier siècle avant J.-C., les riches ne veulent plus se contenter de poissons en « conserves », ni dépendre des hasards de la pêche ou des caprices de la mer. Pour répondre à cette exigence, des pêcheries apparaissent (André, 2009). Les produits de la mer étaient nombreux avec des coquillages tels que l'huître et la moule et de nombreux poissons comme les anguilles, les congres, les sardines, les maquereaux (scombres) et surtout le thon qui était un des poissons les plus appréciés (Figure 30).

Le poisson était consommé frais sur les côtes et à proximité (André, 2009). Par ailleurs, les produits à base de poissons étaient surtout transportés dans des récipients comme les amphores. Le poisson transformé est alors devenu un élément important du commerce à longue distance (Curtis, 2009). L'abondance saisonnière des poissons facilitait des captures en grand nombre (Van Neer *et al.*, 2004).



Figure 30 Mosaïque de poissons - Pompéi (Naples National Archaeological Museum)

Si le salage était une pratique courante dans les maisons, l'industrie de conserves de poissons s'est rapidement développée. D'immenses usines à salaison ont été implantées dans les zones où le poisson abondait et où il était possible de procéder à la récolte du sel marin. Les figures 31 a et b montrent des exemples. Les procédés étaient les suivants : préparation, salaison, cuisson et mise en magasin. D'autres textes - indiqués plus loin - précisent aussi des préparations différentes. Les bassins de salaisons et les conserveries de poissons étaient largement répandus sur les côtes de la Méditerranée, mais aussi sur les bords de la Mer Noire (Curtis, 1988; Trouset, 1998).

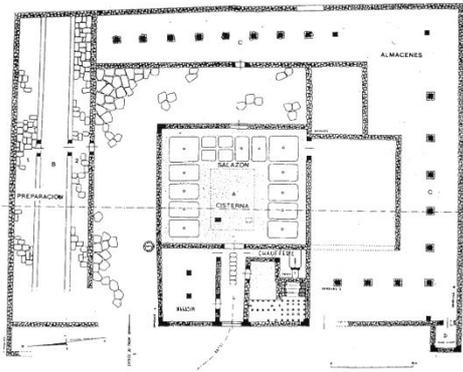


Figure 31 a) Usine de Cotta
(Ponsich et Tarradell 1961)



Figure 31 b) Industrie de garum
(Garum todo un lujo; Fondo Gastronómico)

Les produits de la mer étaient la source d'une multitude de préparations qui sont tour à tour appelées sauces, jus, saumures, liqueurs.

Si la littérature est abondante sur les salaisons de poissons, elle n'est pas toujours très explicite sur les espèces de poissons choisies, leur taille, et surtout les manières de les conserver ou de les transformer. Les différents termes utilisés dans les textes anciens pour désigner les salaisons (*salsamentum*) ou les sauces et saumures (*garum*, *allec* ou *allex*, *muria*, *liquamen*) ont fait l'objet de multiples travaux. On en trouvera des études nombreuses et détaillées². Nous nous bornerons à rappeler brièvement les termes désignant les salaisons et les sauces de poissons connues à l'époque romaine, termes qui seront utilisés pour l'interprétation des restes osseux analysés.

[...] Nathalie DESSE-BERSET et Jean DESSE – Salsamenta, garum et autres préparations de poissons – « *ce qu'en disent les os* »

La salaison ou *salsamenta*, s'appliquait aux poissons entiers ou coupés en morceaux, simplement salés (une couche de poissons, une couche de sel, etc.) ou conservés dans une saumure (Desse-Berset and Desse, 2000).

Les produits transformés et issus du poisson, sous forme liquide en particulier, étaient des condiments, des renforceurs de goût. De façon simple, ils étaient obtenus par putréfaction de poissons gras mis en saumure, parfois avec des aromates. Dans son traité de cuisine romaine, premier ouvrage culinaire connu, Apicius les aborde dans de nombreuses recettes.

Les plus célèbres sont : le garum, le liquamen, l'allec (hallec ou allex) et la muria. Ils avaient aussi pour but de remplacer le sel.

On met dans un récipient les viscères des poissons et l'on sale ; on ajoute du fretin ; [...] tout cela est salé de la même façon, et on laisse réduire au soleil en remuant fréquemment. Une fois cela réduit par la chaleur du soleil, on y prélèvera le garum de la façon suivante : on plonge une grande corbeille serrée dans la jarre [...] ; le garum coule dans la corbeille et l'on recueille ainsi le liquide appelé liquamen qui filtre à travers la corbeille ; le résidu constitue la halec.

Geoponicorum seu de re rusticalibri, XX, 46

Le garum - qui a contribué à la splendeur de l'empire Romain, en ce qu'il était un aliment de luxe - fut un des premiers produits alimentaires manufacturés sous forme industrielle de l'histoire. Il était obtenu avec de petits poissons entiers (ou de leurs entrailles) tels que les bars, anchois ou sardines. La fermentation naturelle associée à la présence de sel s'effectuait pendant plusieurs mois au soleil (Figure 32) (André, 2009; Curtis, 2009; Desse-Berset and Desse, 2000). Il est en fait à la base des deux autres condiments suivants.

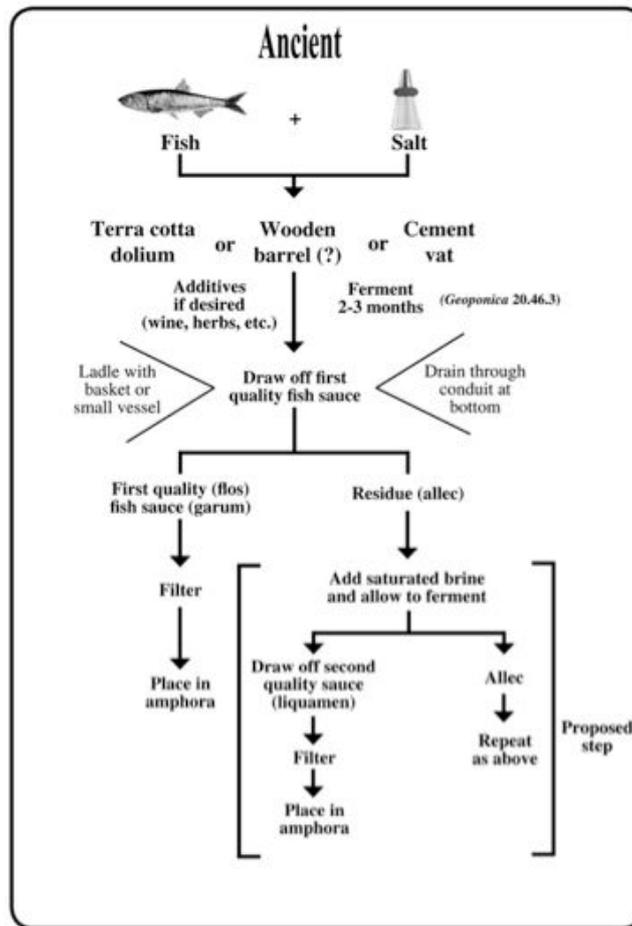


Figure 32 Procédure de production de la sauce de poisson (Curtis, 2009)

Le *liquamen* (Figure 33) est le produit terminal de la décomposition des chairs de poisson. Il était étroitement lié au garum et son processus de production est similaire (André, 2009). Il en est le jus filtré.



Figure 33 Illustration de liquamen - « jus de scombres supérieur » La route des amphores, une histoire de la conquête romaine (Jouvin, ARTE 2012)

L'*allec* est la pâte de poisson dérivée obtenue après filtration du garum et du liquamen, des chairs et des arêtes notamment (Saberri, 2011). C'est le résidu qui lui donne cette consistance.

La *muria* se distingue légèrement des autres en tant que solution salée ou saumure. On y conservait toutes sortes d'aliments : herbes, légumes et poissons; elle est parfois considérée comme une sauce (Desse-Berset and Desse, 2000).

Comme toute innovation, ces produits étaient réservés aux gens fortunés. Ils servaient de condiments, extrêmement onéreux au début, à la place des sels aromatisés. Peu à peu, les Romains de toutes les couches sociales ont eu accès facilement à la sauce de poisson. Ils l'utilisaient régulièrement dans leur vie quotidienne, ce qui est fortement confirmé par les fouilles de la ville de Pompéi, détruite par le Vésuve en 79 après J.-C. (Figure 34) (De Luca *et al.*, 2015). Dans les amphores des épaves telles que le Sud Perduto, le Cap Béar et le Saint-Gervais on a découvert des arêtes de poissons et notamment des os crâniens (Desse-Berset and Desse, 2000).



Figure 34 *Dolium** de sauce de poisson ; Garum Shop, Pompéi (Smriga *et al.*, 2010)
* Récipient de plus de 1000 L, plus volumineux que l'amphore

De nombreuses analyses chimiques portent sur les huiles animales ainsi que sur les huiles végétales. Celles des animaux terrestres concernent les ruminants tels que les bovins, les ovins ou les caprins (Copley *et al.*, 2003; Dudd and Evershed, 1998) et celles des espèces marines portent sur les poissons (Olsson and Isaksson, 2008; Smriga *et al.*, 2010), les coquillages (Cobabe and Pratt, 1995) et les mammifères (Guitart *et al.*, 1999).

Les acides ω -(*o*-alkylphényl) alcanœiques sont formés par isomérisation et réaction intramoléculaire de Diels-Alder (Figure 35) (Evershed *et al.*, 2008; Michael *et al.*, 1966) à partir d'acides gras triinsaturés comme C_{16:3}, C_{18:3} et C_{20:3} (Hansel *et al.*, 2004; Olsson and Isaksson, 2008) et *n*-3 polyinsaturés comme C_{20:5} et C_{22:6} (Kagawa *et al.*, 1982; Passi *et al.*, 2002), qui sont tous d'origine marine, à des températures supérieures à 260 - 270 °C (Matikainen *et al.*, 2003). L'acide C₁₈ ω -(*o*-alkylphényl) alcanœique est décrit dans la littérature comme probablement présent dans les graisses animales et les huiles végétales (Baeten *et al.*, 2013).

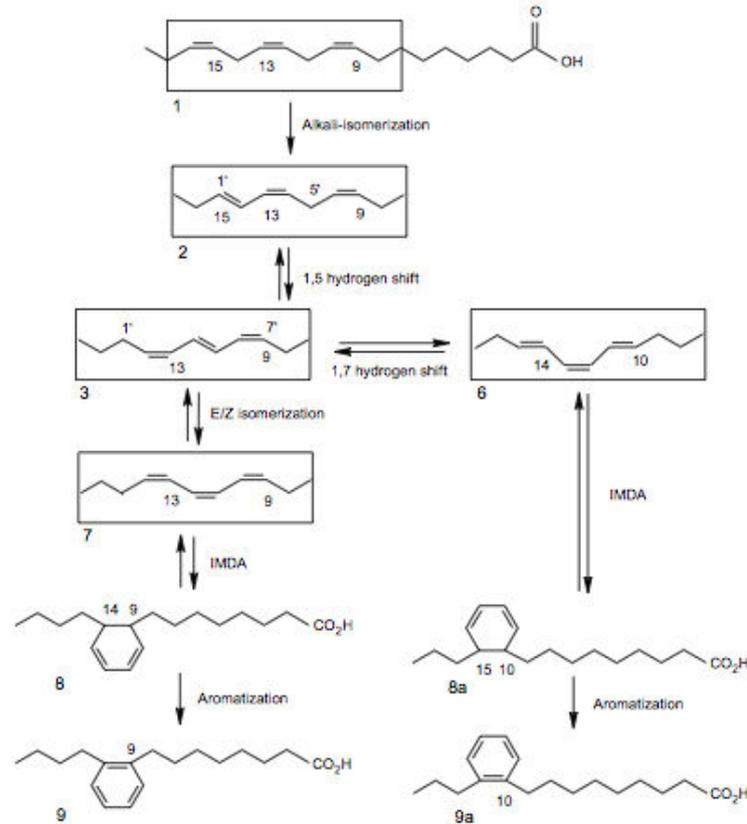


Figure 35 Schéma de dégradation d'acide gras triinsaturé (Hansel *et al.*, 2004, p. 3001)

Ces acides alcanoïques sont les marqueurs des produits marins s'il y a également présence d'acides isoprénoïdes tels que l'acide phytanique, le 4,8,12-TMTD (acide 4,8,12-triméthyl tridécanoïque) (Evershed *et al.*, 2008) et l'acide pristanique (Corr *et al.*, 2008). 4,8,12-TMTD est décrit comme un composé exclusif à l'environnement marin (Corr *et al.*, 2008). Les autres acides isoprénoïdes sont les produits de dégradation du phytol (Rontani and Volkman, 2003). Ils sont présents dans les tissus des animaux ruminants. Mais en combinaison avec le 4,8,12-TMTD, leur présence indique une espèce aquatique (Heron *et al.*, 2015). Plusieurs travaux scientifiques ont été réalisés sur des matériaux archéologiques en céramique (Copley *et al.*, 2004; Craig *et al.*, 2013, 2007; Hansel *et al.*, 2004).

Les acides gras d'origine marine sont importants (Evershed *et al.*, 2002). Les ratios de certains acides gras ont été utilisés pour évaluer l'origine marine. Par exemple, le rapport entre $C_{16:0}$ et $C_{18:0}$ ainsi que le rapport entre l'acide oléique ($C_{18:1} \omega 9$) et l'acide vaccénique ($C_{18:1} \omega 7$) ont été calculés (Patrick *et al.*, 1985; Suh *et al.*, 2017).

La présence d'acides monoinsaturés au-delà de 20 atomes de carbone tels que les acides gadoléique ($C_{20:1}$), béhénique ($C_{22:1}$) et / ou nervonique ($C_{24:1}$) indiquent une origine marine (Patrick *et al.*, 1985). Ils sont détectés dans les produits poissonneux au sein de

matériaux archéologiques (Corr *et al.*, 2008; Craig *et al.*, 2011) et même actuels (Brown *et al.*, 2005; Cobabe and Pratt, 1995; Guitart *et al.*, 1999).

Par ailleurs, ces acides gras à longue chaîne sont difficiles à analyser car on note que les acides insaturés sont facilement dégradables (Patrick *et al.*, 1985).

Les compositions en acides gras sont variées et dépendent de nombreux facteurs tels que les espèces de poissons, la saison et la préparation (Orban *et al.*, 2002; Passi *et al.*, 2002; Prato and Biandolino, 2012; Sirot *et al.*, 2008). Une étude récente de poissons en Méditerranée a montré des proportions relativement élevées en acide palmitique, acide oléique et en acides gras polysaturés (n=3). Pour exemple, voici quelques proportions chiffrées: C_{16:0} de 27,48% à 34,93 % , C_{18:1} (ω9) de 5,52 % à 13,83 % , C_{20:5} de 5,03 % à 8,61 % et C_{22:6} de 9,85 % à 17,39 % dans les acides gras totaux (Prato and Biandolino, 2012).

Ainsi, les acides dihydroxylés vicinaux qui sont leurs produits de dégradation (Figure 36) facilitent en quelque sorte leur identification par analyse chimique. Ces acides sont probablement formés lors d'une réaction secondaire entre les acides gras insaturés et les hydroperoxydes ou les radicaux peroxydes *via* un intermédiaire époxyde (Frankel *et al.*, 1977). Comme l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque (cf. Partie 1, 4.3) leur seule présence ne permet pas d'identifier l'origine animale ou végétale (Colombini *et al.*, 2005; Copley *et al.*, 2005; Modugno *et al.*, 2006). Cependant l'analyse de produits d'origine marine a confirmé leur présence (Hansel *et al.*, 2011; Hansel and Evershed, 2009; Heron *et al.*, 2010).

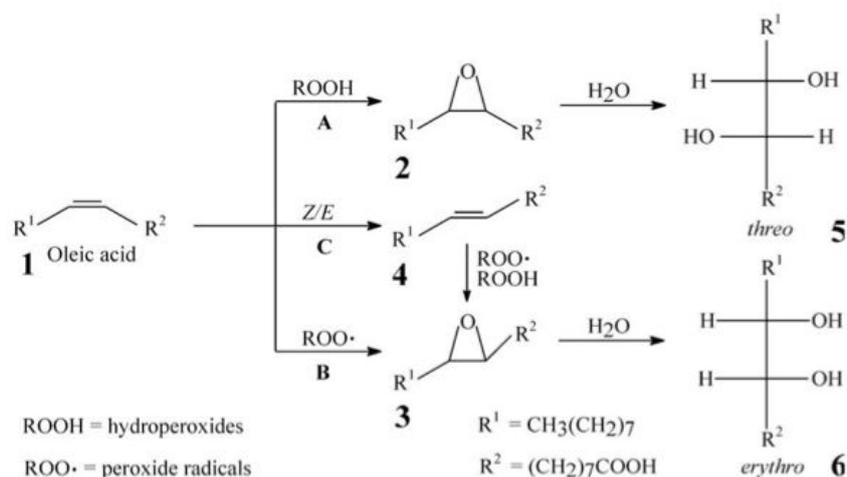


Figure 36 Schéma de formation d'acides dihydroxy vicinaux à partir d'acide alcanoïque Z-monosaturé (Hansel and Evershed, 2009)

Les études de protéines et d'acides aminés tels que glycine et alanine ont été réalisées dans certaines amphores romaines contenant des sauces de poisson. La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) a été utilisée (Smriga *et al.*, 2010) ainsi que la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) (Dallongeville *et al.*, 2010).

Les stéroïdes sont présents dans le règne animal et végétal. Parmi ceux-ci, le cholestérol et ses produits d'oxydation sont typiques du stérol d'origine animale (Heron *et al.*, 2010). Ils sont présents - avec d'autres marqueurs – dans le poisson (Corr *et al.*, 2008; Garnier *et al.*, 2011; Heron *et al.*, 2015).

Les principaux composés présents dans les espèces d'origine marine sont les tableaux 4 et 5:

Type	Nom	Structure
Acides isoprénoïques	Acide 4,8,12-triméthyltétradécanoïque	
	Acide phytanique	
	Acide pristanique	
Acide alcanoïque	C ₁₈ Acide ω-(o-Alkylphényl)alkanoïque	<p style="text-align: center;">$m+n=10$</p> <p style="text-align: center;">$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ $(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$</p>
Acides gras triinsaturés	Acide hexadécatriénoïque (C _{16:3})	
	Acide octadécatriénoïque (C _{18:3})	
	Acide eicosatriénoïque (C _{20:3})	

Tableau 4 Structures des principaux composés présents dans les espèces d'origine marine (1)

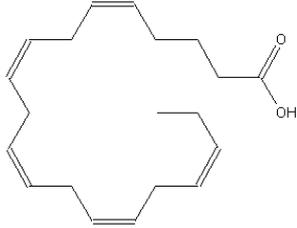
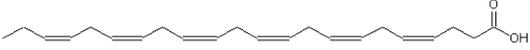
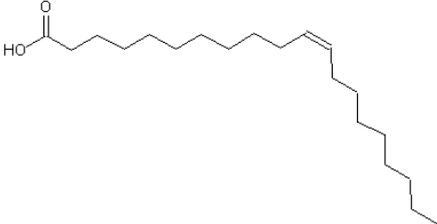
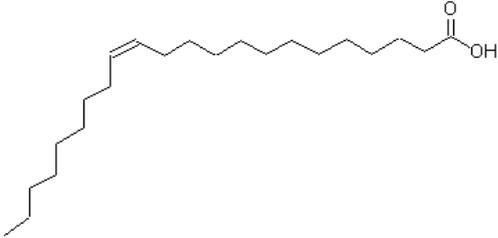
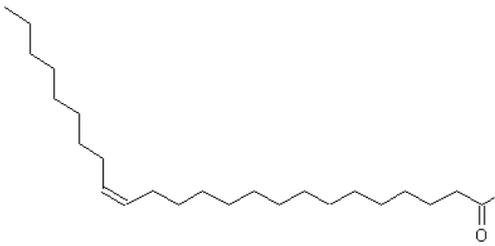
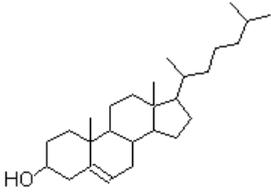
Type	Nom	Structure
Acides gras polyinsaturés (n=3)	Acide eicosapentaénoïque (C _{20:5} ω3)	
	Acide docosahexaénoïque (C _{22:6} ω3)	
Acides gras à longue chaîne insaturée	Acide eicosénoïque (C _{20:1})	
	Acide docosénoïque (C _{22:1})	
	Acide tétracosénoïque (C _{24:1})	
Stérol	Cholestérol	

Tableau 5 Structures des principaux composés présents dans les espèces d'origine marine (2)

Matériel et méthodes

Technique de la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La technique spectroscopie infrarouge permet d'analyser les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Elle fournit notamment de précieuses informations sur les molécules organiques et inorganiques contenues dans les échantillons archéologiques. Cette technique a de nombreux avantages : elle est rapide, simple de mise en oeuvre et ne nécessite qu'une petite quantité de substance. Elle est basée sur l'obtention, dans le domaine temporel, d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson qui est un système constitué de deux miroirs et d'une séparatrice. L'interférogramme obtenu est ensuite traduit en spectre par Transformée de Fourier. L'absorption des rayonnements infrarouges est mesurée. Le domaine d'énergie de cette spectroscopie est décliné en nombre d'ondes situées de 4000 à 400 cm^{-1} (moyen infrarouge). Ce rayonnement peut exciter les mouvements de rotation des molécules pour donner des spectres (Bertrand and Dufour, 2006). Ces vibrations sont nombreuses ; il en existe principalement deux types: les vibrations de déformations (bending) et les vibrations d'élongations (stretching).

Le spectre infrarouge est interprété grâce à des tables ou à l'aide de spectres provenant de bases de données intégrées au logiciel. Il montre les bandes caractéristiques des principaux groupements chimiques rencontrés. Pour notre travail sur la résine, des références ont été également exploitées (Colombini *et al.*, 2003; Colombini *et al.*, 2005a; Duce *et al.*, 2015; Font *et al.*, 2007; Izzo *et al.*, 2013).

Matériel

Les analyses IR-TF ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR-TF Nicolet thermo-iZ10 en mode transmission piloté par le logiciel OMNIC. Tous les spectres IR ont été mesurés entre 4000 et 400 cm^{-1} avec prise de 32 scans.

Préparation de l'échantillon

2 mg de chaque échantillon ont été mélangés de façon homogène avec 200 mg de KBr (VWR International, USA) et pressés sous 10 T/cm^{-2} , afin d'obtenir une pastille de KBr.

Technique de la chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM)

En 1952 A.J.P. Martin et A.T. James proposent pour la première fois une technique de séparation de molécules qui est à l'origine de la chromatographie en phase gazeuse. Elle est basée sur la répartition des analytes entre deux phases : une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire liquide ou solide (James and Martin, 1952).

Cet appareil chromatographique est constitué de quatre éléments : un injecteur, une colonne, un four et un détecteur (Figure 37).

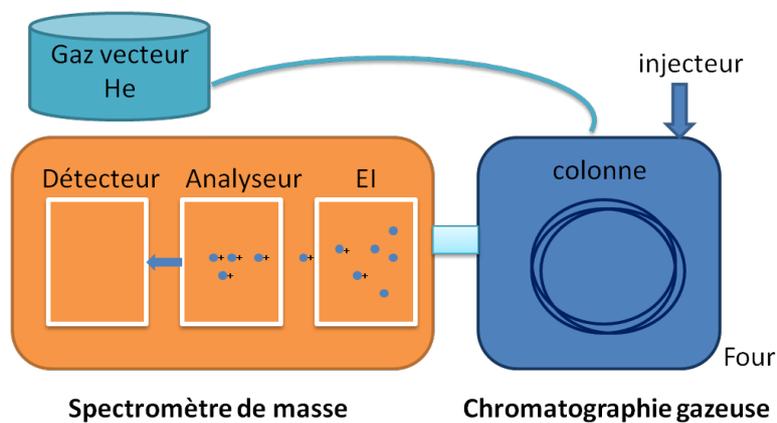


Figure 37 Schéma d'un système de CPG-SM (crédit photo H. Fujii)

L'injecteur du chromatographe relié à la colonne capillaire est du type "split/splitless". Le split correspond au rapport entre la partie réellement injectée dans la colonne et celle dirigée vers l'extérieur de l'appareil. Le mode splitless est recommandé pour la détection de traces. Le mélange analysé est injecté sous forme liquide, il se vaporise lors de son passage dans l'injecteur qui est porté à haute température.

L'échantillon est entraîné dans la colonne par un gaz vecteur tel que l'hydrogène, l'azote ou l'hélium (souvent utilisé).

Deux types de colonnes existent : la colonne remplie à garnissage et la colonne capillaire. Leur diamètre varie de 0,1 à 0,53 mm pour des longueurs pouvant atteindre 100 m et plus. Elles sont constituées d'un tube dont la paroi interne est recouverte de phase stationnaire. Les principales phases stationnaires sont de type polyéthylèneglycols ou polysiloxanes.

Dans le détecteur est réalisée l'ionisation des molécules, puis leur fragmentation en ions plus petits et enfin leur séparation sur la base du ratio entre la masse et la charge par un analyseur. L'ionisation électronique (EI) est la technique d'ionisation la plus utilisée dans l'étude du patrimoine culturel (Colombini and Modugno, 2009).

Cette technique fournit des informations sur la masse moléculaire d'un composé, sa formule globale et le profil de fragmentation de sa structure moléculaire.

La CPG-SM permet à la fois l'identification, la caractérisation de structure et la détermination quantitative de nombreux composés.

La CPG-SM a été utilisée dans cette étude car il s'agit d'une technique qui a fait ses preuves concernant l'analyse des molécules organiques issues de résidus archéologiques. Chacun des marqueurs résiniques, de vin et d'huile ont été étudiés (Allevato *et al.*, 2012; Colombini *et al.*, 2003, 2005a, 2005b; Condamin *et al.*, 1976; Copley *et al.*, 2005; Dimitrakoudi *et al.*, 2012; Duce *et al.*, 2015; Evershed *et al.*, 1990; Font *et al.*, 2007; Garnier and Valamoti, 2016; Izzo *et al.*, 2013; Pecci *et al.*, 2013a, 2013b, 2013c; Pecci and D'Andria, 2014; Regert *et al.*, 1998; Robinson *et al.*, 1987; Stern *et al.*, 2008).

Matériel

Les analyses de CPG-SM ont été effectuées avec un Thermo SCIENTIFIC Focus GC équipée d'un injecteur automatique AI3000 couplé à un spectromètre de masse ITQ700 de type trappe à ions (Thermo SCIENTIFIC, USA). La séparation chromatographique est réalisée par une colonne de silice Thermo Scientific capillaire TG-5MS (longueur 30 m, diamètre intérieur 0,25 mm, film 0,25 µm).

Mode opératoire

La spectrométrie de masse a été opérée en utilisant le mode d'ionisation électronique (EI) à 70 eV d'énergie et une détection comprise entre 50-650 *m/z*. La température de la source est de 250 °C. Les injections ont été réalisées en mode splitless (ou split 1/20) et les données ont été traitées avec le logiciel Xcalibur. Les composants moléculaires sont élués en utilisant de l'hélium à un débit constant de 1,2 mL/min. La trappe à ions, la ligne de transfert d'interface et l'enceinte de la trappe sont respectivement à 250°C, 300°C et 50°C. 1 µL de chaque échantillon est injecté.

Gradient CPG

Les conditions d'analyse ainsi que le gradient sont dans le tableau 6.

Température (°C)	Gradient de température (°C/ min)	Temps de maintien de la température (min)	Temps total (min)
50	-	2	2
220	8	0	23,25
260	2	0	43,25
330	10	0	50,25
$T_{\text{trappe}} = 250 \text{ °C}$	$T_{\text{ligne de transfert}} = 300 \text{ °C}$	$T_{\text{injecteur}} = 250 \text{ °C}$	Splitless /Split

Tableau 6 Gradient pour l'analyse par CPG-SM

Protocoles d'extraction des échantillons par CPG-SM

Extraction par la sonde à ultrasons

Pour optimiser l'extraction des matériaux organiques au sein des tessons d'amphores, une sonde à ultrasons (Sonic Vivracell VCX130PB, USA) a été choisie (Figure 38, tableau 7).



Figure 38 Sonde à ultrasons © SONICS&MATERIALS, INC.

Puissance de sortie nette	130 Watts
Fréquence	20 kHz
Type de la sonde	Stepped Microtip
Diamètre de la pointe de la sonde	3 mm
Amplitude maximum	40 %

Tableau 7 Informations sur la sonde à ultrasons

Extraction de poix

8 mg d'échantillon de poix ont été mis dans 3 mL d'un mélange d'acétone (Sigma Aldrich, U.K) et de dichlorométhane (Merk, Germany) (1: 2, v / v) et placés ensuite dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Après filtration sur cartouche PTFE, les reliquats sont extraits avec 1 mL de dichlorométhane et par deux fois avec 1 mL de 0,5 M KOH. La phase organique est séparée.

Extraction du vin

L'échantillon (composé de 50 mg de poix ou de 1 g de tesson broyé) est mélangé avec 6 mL de KOH (1 M) (Panreac, Espagne) et l'extraction est réalisée à l'aide de la sonde à ultrasons (20 kHz, Sonic Vivracell VCX130PB) pendant 2 min à trois reprises. Après la centrifugation (4000 rpm / 15 min), le surnageant est récupéré et une solution de HCl (ACROS Organic, Etats-Unis) est ajoutée jusqu'à pH 2. Puis, 3 mL d'acétate d'éthyle (VWR International, USA) sont ajoutés à la solution et mélangés pendant 2 min. Les phases sont séparées par centrifugation (4000 rpm / 15 min). Le surnageant est alors récupéré et évaporé à sec.

Extraction d'huile d'olive

2 g d'un échantillon de tesson broyé sont ajoutés à 10 mL d'un mélange de méthanol (Alfa Aseasar, Allemagne) et de chloroforme (SIGMA-ALDRICH, Etats-Unis) (1: 2, v / v) et sont extraits à l'aide de la sonde à ultrasons pendant 2 min. Après centrifugation (4000 rpm / 15 min), le surnageant est récupéré et évaporé à sec.

Méthodologie d'échantillonnage des matériaux archéologiques

La méthode de prélèvements de tous les échantillons archéologiques étudiés a respecté la règle du Comité Européen de Normalisation (CEN), *Norme européenne en 16085*, 2012.

Triméthylsilylation

Parmi les méthodes de préparation de produits dérivés avant injection en chromatographie en phase gazeuse, la méthylation peut être citée. Cependant, la présence de composés ayant des fonctions esters méthyliques peut être possible au

sein des échantillons archéologiques analysés. C'est la raison pour laquelle le choix de la méthode de dérivation s'est orienté sur la triméthylsilylation car les dérivés triméthylsilylés ne sont pas d'origine naturelle. De ce fait la détection des dérivés méthylés ne peut être que le résultat de leur présence in situ dans l'échantillon archéologique avant injection en chromatographie.

Protocole de triméthylsilylation

Après avoir extrait l'échantillon, la solution est évaporée à sec puis sont ajoutés 100 µL de *O*-bis,(triméthyl)-silyltrifluoroacétamide (BSTFA) (Thermo, Etats-Unis) avec 1% de triméthylsilyl chloride (TMCS) à 70 °C pendant 30 min. Les extraits sont séchés sous flux gazeux puis 1 mL d'hexane est ajouté, suivi d'une sonication pendant 10 min. L'échantillon est ensuite filtré sur cartouche PTFE (porosité de 0,45 µm, diamètre 25 mm, VWR International, Etats-Unis) avant d'être injecté en CPG-SM.

Partie 2 Résultats et discussion

Chapitre 1 Mise au point et optimisation des protocoles par CPG-SM

1. Etude chromatographiques des poix

Les matériaux en revêtement interne présents dans des amphores poissées ont été caractérisés par CPG-SM. L'objectif de ce travail est ici de mettre au point le protocole optimal permettant l'extraction de la plus large gamme des composés présents (aspect qualitatif) pour caractériser ces résidus organiques, mais aussi le protocole donnant le meilleur rendement d'extraction pour les molécules d'intérêt (aspect quantitatif).

Pour ce faire, plusieurs types d'extraction ont été testés en se basant sur les différents résultats décrits dans la littérature.

Il faut préciser que toutes les expérimentations de mise au point des protocoles ont été réalisées sur le même échantillon de poix d'amphores. Afin de tester de manière efficace ces huit protocoles, une sélection préalable d'échantillons de poix a été faite afin d'expérimenter l'ensemble de ces extractions sur un prélèvement poissé riche en composés diterpéniques.

Protocole 1 : l'échantillon brut a directement subi la dérivation par triméthylsilylation et après solubilisation dans l'hexane il a été injecté en CPG-SM.

Protocole 2 : l'échantillon a été mis dans un mélange acétone/dichlorométhane (1: 2, v / v). Après filtration le résidu restant est repris dans le dichlorométhane. La solution a été extraite deux fois avec du KOH (0,5 M) (Font *et al.*, 2007). Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 3 : l'échantillon a été extrait avec un mélange de méthanol/chloroforme (1: 2, v / v) (Mottram *et al.*, 1999). Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 4 : au filtrat obtenu à partir du protocole 3, de la potasse méthanolique (1M) est ajoutée puis mise sous agitation pendant une nuit. Après l'ajout de H₂O, la solution obtenue a été extraite deux fois avec du chloroforme (Pecci *et al.*, 2013a). Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 5 : au filtrat obtenu à partir du protocole 3, a été ajoutée une solution aqueuse de KOH (1 M). La solution ainsi obtenue a été extraite deux fois avec du chloroforme (Pecci *et al.*, 2013a). Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 6 (Colombini *et al.*, 2005b) : l'échantillon a été extrait avec du chloroforme. La fraction neutre a été extraite avec 10% de KOH aqueux et de l'hexane, puis ajout de HCl et extraction avec du diéther pour obtenir la fraction acide. Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 7 (Duce *et al.*, 2015) : l'échantillon a été repris avec une solution à 10 % de KOH méthanolique et à 10 % de KOH aqueux (2: 3, v / v) et chauffé pendant 3 heures à 60° C. La fraction organique neutre a été extraite trois fois avec l'hexane. Après ajout de HCl (5M) jusqu'à pH 2, la fraction acide a alors été traitée trois fois avec du diéther. Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Protocole 8 : l'échantillon a été solubilisé dans un mélange méthanol/chloroforme (1: 2, v/v). Après la centrifugation (3000 rpm / 20 min), le surnageant a été prélevé et cette opération a été renouvelée une seconde fois (Charters *et al.*, 1997). Après filtration et triméthylsilylation, l'échantillon a été injecté dans de l'hexane en CPG/SM.

Tous les protocoles cités ci-dessus sont résumés dans le tableau 8. Le tableau 9 montre les résultats obtenus de l'interprétation moléculaire de chaque chromatogramme selon les divers protocoles testés.

	PO.1	PO.2	PO.3	PO.4	PO.5	PO.6	PO.7	PO.8		
Solvants (1 ^{ère} étape)	Acétone:CH ₂ Cl ₂ (1:2; v/v)		CH ₃ OH:CH ₃ Cl (1:2; v/v)		CH ₂ Cl ₂		KOH/CH ₃ OH+KOH/H ₂ O (2:3; v/v)		CH ₃ OH:CH ₃ Cl (1:2; v/v)	
Autre	Filtration (PTFE)		Filtration (PTFE)		Evaporation		Chauffage à 60 °C 3 h		Evaporation	
Solvants (2 ^{ème} étape)	CH ₂ Cl ₂ × 2 0,5M KOH/H ₂ O × 2		KOH/CH ₃ OH 1M		KOH/H ₂ O 1M		Hexane		CH ₃ OH:CH ₃ Cl (1:2; v/v)	
Autre	Evaporation		Une nuit		Evaporation		Evaporation		Evaporation	
Solvants (3 ^{ème} étape)			H ₂ O CH ₃ Cl × 2		CH ₃ Cl × 2		Evaporation			
Autre			Evaporation		Evaporation		Evaporation			
Référence bibliographique	Font, 2007		Mottram, 1999		Pecci, 2013		Colombini, 2005		Duce, 2015	Charters, 1997

BSTFA (avec 1% TMCS) 100 µL à 70°C pendant 30 min

1 mL hexane et filtration (PTFE)

Analyse par CPG-SM

Tableau 8 Méthodologie d'extraction de la poix (8 mg)

Extraction	1					2		3		4		5		6		7		8	
	Bibliographie		Font, 2007	Mottram, 1999	Pecci, 2013	Pecci, 2013	Colombini, 2005		Duce, 2015		Charters, 1997								
	BSTFA																		
	Fraction neutre																		
	Fraction acide																		
	Fraction neutre																		
	Fraction acide																		
Phénanthrène	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Méthyl phénanthrène	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18-Norabiéta-8,11,13-trène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19-Norabiéta-8,11,13-triène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Diméthylphénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Tétrahydrorétène	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Simonellite	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9-éthyl-10-méthylanthracène	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rétène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	-
8-Isopropyl-1,3-diméthylphénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide déhydroabiétique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-	+
Acide déhydroabiétique TMS	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
3-hydroxy-déhydroabiétique acid TMS	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
7-hydroxy-déhydroabiétique acid TMS	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
Acide 7-oxo-déhydroabiétique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Acide 7-oxo-déhydroabiétique TMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+
Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique TMS	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 9 Résultats obtenus en fonction des divers protocoles d'extraction de poix

(+: présent, -: absent)

L'interprétation des divers chromatogrammes obtenus à partir de la poix de l'amphore GC.2SN.9 a mis en évidence la présence de pics d'intérêt entre 20 et 40 min.

Les résultats des huit protocoles testés montrent une disparité en ce qui concerne les aspects qualitatifs. En effet, chacun de ces protocoles permet de détecter un nombre de composés diterpéniques allant de 7 à 18. De ce fait, ont été retenus dans un premier temps, les expérimentations présentant le plus large nombre de composés, ensuite l'aspect quantitatif a été considéré et en dernier lieu la mise en œuvre du protocole d'extraction en termes de durée, du nombre d'étapes et de facilité. L'ensemble de ces paramètres a permis de déterminer que le protocole optimal pour l'étude de la poix était le n°2, dont le chromatogramme obtenu est représenté ci-après (Figure 39).

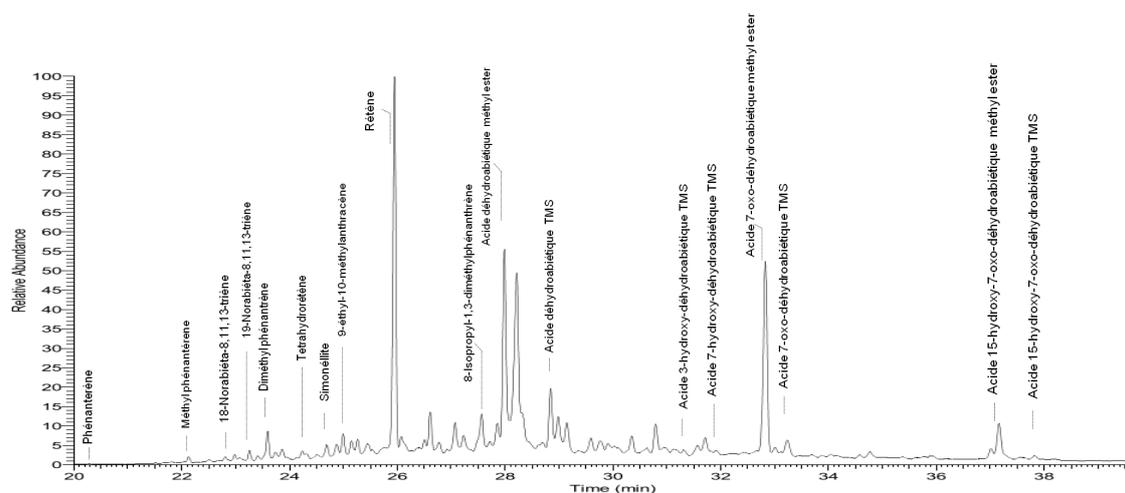


Figure 39 Chromatogramme CPG-SM de l'extraction de la poix de l'échantillon GC.2SN.9 (protocole n°2)

2. Les amphores à vin

L'objectif est ici d'établir un protocole d'extraction des résidus microscopiques de vin piégés aussi bien dans la poix que dans les tessons d'amphores. L'ensemble de ces expérimentations a été réalisé sur un référentiel d'amphores à vin :

- un premier lot d'échantillons de poix de Dressel provenant d'Italie datant du I^{er} siècle av. J.-C. (Musée de l'Arles Antique) (Tableau 10).

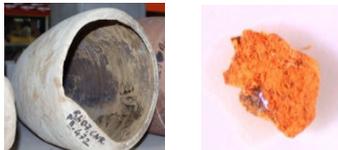
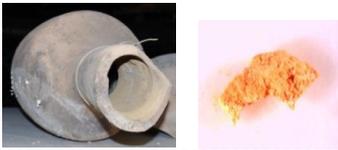
Référence	Type d'amphore	Photo / _0,8_ mm
AV22	Dressel II/4	
AV23	Dressel 1	
AV24	Dressel 1	
AV25	Dressel 1	

Tableau 10 Liste des amphores à vin du Musée de l'Arles Antique

- un deuxième lot de poix et de tessons d'amphores à vin dont les prélèvements ont été effectués dans les réserves du DRASSM d'Aix-les-Milles (Tableau 11).

Ref	Type	Photo	Prélèvement	Datation	Provenance (lieu de production)	
C98	Dressel 2/4			Poix + Tesson	1 ^{er} siècle av. J.C.	Pompéi
GE3932	Haltern			Poix + Tesson	1 ^{er} siècle	Andalousie
CB4155	Dressel 2/4			Tesson	1 ^{er} siècle	probablement d'Italie
4928	Dressel 1			Poix + Tesson	1 ^{er} siècle av. J.C.	Italie
SL 2878	Lamboglia 2			Poix + Tesson	Milieu 1 ^{er} siècle av. J.-C.	Adriatique
SL3246	Dressel 1			Tesson	1 ^{er} siècle av. J.C.	Italie

Tableau 11 Liste des amphores à vin du DRASSM

2.1. Extraction des principales molécules du vin au sein de poix

Deux protocoles opératoires ont été testés à partir des données décrites dans la littérature.

Protocole 1 : l'échantillon a été solubilisé dans un mélange dichlorométhane/méthanol (2: 1, v / v). Après filtration et évaporation à sec, l'extrait a subi une réaction de triméthylsilylation avant d'être injecté en CPG-SM (Stern *et al.*, 2008).

Protocole 2 : l'échantillon est extrait avec une solution aqueuse de KOH (1 M) puis placé à 70 ° C pendant 90 min. Après le refroidissement et centrifugation (4000 rpm / 15 min), ajout de HCl au surnageant jusqu'à pH 2. De l'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution puis séparation des phases par centrifugation (4000 rpm / 15 min). Le surnageant est à nouveau récupéré et séché. Cette procédure est répétée trois fois (Pecci *et al.*, 2013c). Après avoir rassemblé les phases, évaporation à sec de celles-ci et triméthylsilylation avant injection en CPG-SM.

Parallèlement à ces protocoles d'extraction, une optimisation de la quantité de poix nécessaire à cette étude a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que la quantité d'échantillon nécessaire est de 50 mg. De même, l'emploi d'une sonde à ultrasons (Sonic Vivracell VCX130PB) s'est avérée être ici utile pour augmenter le rendement d'extraction des composés d'intérêt. A partir des diverses expérimentations réalisées, le protocole optimal sur les plans qualitatif et quantitatif est le n°2.

Les marqueurs du vin ont été identifiés à l'aide de molécules standards de référence (Annexe 2) et de travaux de recherche antérieurs (Allevato *et al.*, 2012b; Pecci *et al.*, 2013a, 2013c; Stern *et al.*, 2008).

Les résultats d'extraction des 8 échantillons de poix des amphores à vin de référence obtenus par CPG-SM avec le protocole n°2 sont présentés dans le tableau 12.

Référence	C98	GE3932	4928	SL2878	AV22	AV23	AV24	AV25
Acide benzoïque	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide succinique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide fumarique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide glutarique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide malique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide tartrique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide vanillique	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide syringique	+	+	-	-	+	+	+	-

Tableau 12. Les principales molécules du vin caractérisées dans la poix des amphores de référence (+ *présent*, - *absent*)

D'une manière générale, tous les composés d'intérêt ont été systématiquement détectés dans toutes les poix des amphores à vin de référence. Seul l'acide syringique n'est pas systématiquement observé.

Le tableau 13 donne quelques caractéristiques des molécules détectées au sein de l'amphore C98.

t_R (min)	Mw	Nom de composé	Fragmentation
11,80	194	Acide benzoïque TMS	179, 135 , 105, 77, 51
12,99	262	Acide succinique 2TMS	247, 149, 148, 147 , 73, 56
13,53	260	Acide fumarique 2TMS	246, 245 , 193, 149, 147, 119, 73
14,47	276	Acide glutarique 2 TMS	260, 233, 157, 149, 147 , 130, 75, 73, 55
15,93	350	Acide malique 3 TMS	265, 253, 245, 232, 189, 175, 147, 133, 73
18,24	438	Acide tartrique 4TMS	327, 297, 295, 221, 183, 147, 75, 73
19,77	312	Acide vanillique 2TMS	312, 298, 297 , 281, 266, 253, 223, 73
21,49	342	Acide syringique 2TMS	342, 329, 327 , 312, 297, 253, 165, 141

Tableau 13 Caractéristiques des composés identifiés dans l'amphore à vin (C98)

2.2. Extraction des principales molécules du vin au sein de tessons

Les tessons de 6 amphores à vin de référence ont été étudiés selon deux protocoles : le protocole 2 décrit ci-dessus et considéré comme optimal pour la caractérisation du vin dans les poix et un autre protocole (protocole 3) présenté ci-après.

Protocole 3 : l'échantillon a été solubilisé dans un mélange chloroforme/méthanol (1: 1, v/v) et chauffé pendant 1 h à 60 °C. La solution a été ensuite évaporée après centrifugation (4000 rpm/15min) (McGovern *et al.* 2013).

Les analyses réalisées selon les protocoles 2 et 3 traduisent que le protocole 3 n'est pas optimum pour la caractérisation de l'ensemble des composés recherchés. De ce fait, tout comme pour l'étude sur les poix, le protocole 2 a été retenu pour les analyses sur les tessons.

Pareillement aux poix, la détermination de la quantité de tesson nécessaire à cette étude a été optimisée et fixée à 1g.

Les résultats de l'extraction des tessons pour caractériser les molécules présentes dans le vin sont donnés dans le tableau 14.

Référence	C98	SL3246	GE3932	4928	SL2878	CB4155
Ac. benzoïque	+	-	-	-	-	-
Ac. succinique	+	-	+	-	-	-
Ac. fumarique	+	-	-	-	-	-
Ac. glutarique	+	-	-	-	-	-
Ac. malique	+	-	-	-	-	-
Ac. tartrique	+	+	+	-	+	+
Ac. vanillique	+	-	+	-	+	-
Ac. syringique	+	-	+	-	+	+

Tableau 14 Les principales molécules du vin extraites dans les tessons des amphores à vin de référence

L'analyse des six tessons n'a pas donné les mêmes informations. Aucun marqueur du vin n'a été détecté au sein du tesson de l'amphore 4928. Pour les autres tessons étudiés, l'acide syringique n'a pas été systématiquement détecté, ni les acides benzoïque, succinique, fumarique, glutarique, malique et vanillique. Par contre, l'acide tartrique est systématiquement caractérisé (hormis pour l'échantillon 4928) et l'étude du tesson C98 permet de mettre en évidence l'ensemble des composés.

2.3. Comparaison de l'extraction des marqueurs du vin : poix versus tesson

Le même protocole expérimental a donc été retenu pour caractériser les principales molécules présentes dans le vin, aussi bien dans la poix que dans les tessons des amphores à vin de référence.

Protocole optimal pour la caractérisation de vin au sein de poix et de tessons (protocole n°2) : l'échantillon est extrait avec une solution aqueuse de KOH (1 M) à l'aide de la sonde à ultrasons pendant 2 min à trois reprises. Après centrifugation (4000 rpm / 15 min), ajout de HCl au surnageant jusqu'à acidifier à pH 2. De l'acétate d'éthyle est alors ajouté à la solution puis séparation des phases par centrifugation (4000 rpm / 15 min). Le surnageant est à nouveau récupéré et séché. Après avoir rassemblé les phases, évaporation à sec de celles-ci et triméthylsilylation avant injection en CPG-SM.

Il est de ce fait intéressant de comparer les résultats obtenus en fonction de la nature de la matrice extraite (Tableau 15). Cette comparaison a été réalisée à partir des quatre amphores dont on possède à la fois de la poix et des tessons.

Référence	C98		GE3932		4928		SL2878	
Matrice	poix	tesson	Poix	tesson	poix	tesson	poix	tesson
Ac. benzoïque	+	+	+	-	+	-	+	-
Ac. succinique	+	+	+	+	+	-	+	-
Ac. fumarique	+	+	+	-	+	-	+	-
Ac. glutarique	+	+	+	-	+	-	+	-
Ac. malique	+	+	+	-	+	-	+	-
Ac. tartrique	+	+	+	+	+	-	+	+
Ac. vanillique	+	+	+	+	+	-	+	+
Ac. syringique	+	+	+	+	-	-	-	+

Tableau 15 Comparaison des principales molécules du vin extraites dans la poix et les tessons d'amphores de référence

Seuls les résultats obtenus à partir de l'amphore C98 sont parfaitement identiques aussi bien pour l'extraction de la poix que du tesson de cet objet ; d'ailleurs il est à noter la présence de la parfaite intégralité des principales molécules recherchées. Pour les autres amphores, les résultats sont plus disparates notamment en ce qui concerne l'analyse des tessons qui montre des résultats qualitatifs moindres, voire la non détection de la totalité des composés d'intérêt pour le tesson de l'amphore 4928.

A partir de ces résultats, il est donc possible de constater que la caractérisation des molécules présentes dans le vin donne des résultats plus probants dans le cadre de l'analyse des poix.

La figure 40 représente la superposition des chromatogrammes obtenus par CPG/SM de l'extraction respective de la poix et du tesson de l'amphore de référence

C98. Les chromatogrammes ont été exploités à $m/z = 147$, afin de mieux visualiser l'acide tartrique notamment.

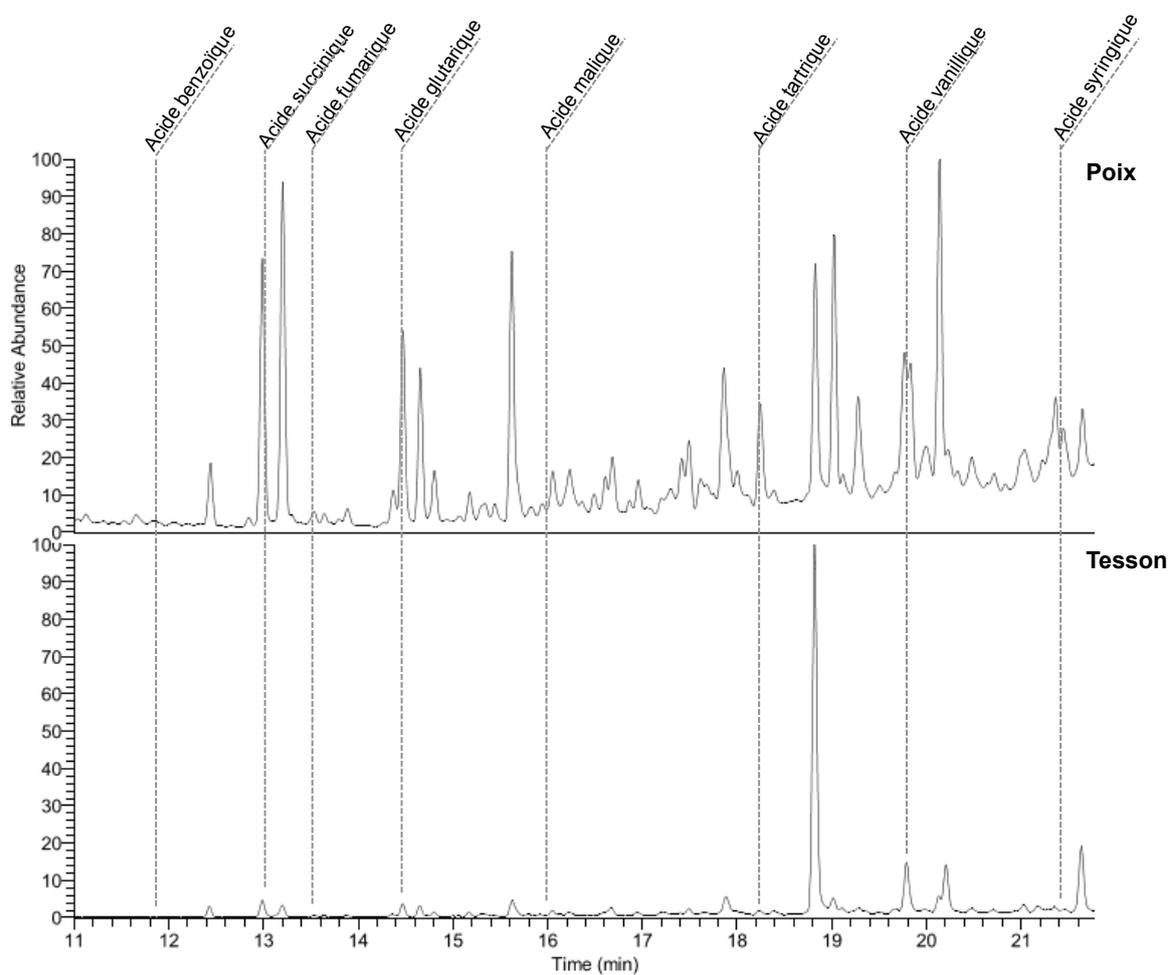


Figure 40 Chromatogramme obtenu (m/z 147) par CPG-SM d'amphore à vin C98

3. Les amphores à huile d'olive

Le but de cette étude est de développer un protocole d'extraction afin de caractériser la présence d'huile d'olive. Pour se faire, un ensemble d'expérimentations a été réalisé sur des amphores à huile d'olive de référence dont les prélèvements de tessons ont été réalisés dans les réserves du DRASSM d'Aix-les-Milles (Tableau 16).

Référence	Photo	Type	Prélèvement	Datation	Nom de l'épave
5690		Dressel 20	Tesson	première moitié du II ^{ème} ap. J.-C.	Epave Tiboulen de Maïre
5718	 				
7135	 				
7137	 				

Tableau 16 Listes des amphores à huile d'olive du DRASSM

Les exemples d'extractions des acide gras sont nombreux dans la littérature comme notamment celui de l'extraction d'acide gras totaux (Mottram *et al.*, 1999). Un protocole similaire a donc été testé sur les tessons des quatre amphores de référence.

Protocole : l'échantillon de tesson a été broyé puis ajout d'un mélange méthanol/chloroforme (1:2, v/v) et solubilisation à l'aide d'une sonde à ultrasons durant 2 min. Après centrifugation (4000 rpm / 15min), le surnageant est récupéré et séché (Charters *et al.*, 1993). Après triméthylsilylation, l'échantillon est injecté en CPG/SM.

L'utilisation de ce protocole permet de clairement caractériser la présence des principaux acides gras de l'huile d'olive, à savoir les acides palmitique, oléique et stéarique (Figure 41, tableau 17).

t_R (min)	Mw	Molécule	Fragmentation
22.13	328	Acide palmitique TMS	328, 314, 313, 130, 129, 117, 75, 73
24.35	354	Acide oléique TMS	354, 339, 145, 129, 117, 95, 81, 75 , 73, 67
24.48	356	Acide stéarique TMS	356, 341, 201, 145, 131, 128, 117, 75 , 73, 67

Tableau 17 Caractéristiques des principaux acides gras détectés dans les amphores à huile d'olive de référence

L'ensemble de ces molécules a été identifié, d'une part à partir de molécules standards de référence et d'autre part à partir des travaux décrits dans la littérature (Evershed *et al.*, 1990; Pecci *et al.*, 2013b; Pecci and D'Andria, 2014; Regert *et al.*, 1998) en comparant le temps de rétention et les spectres de masse correspondants des composés concernés.

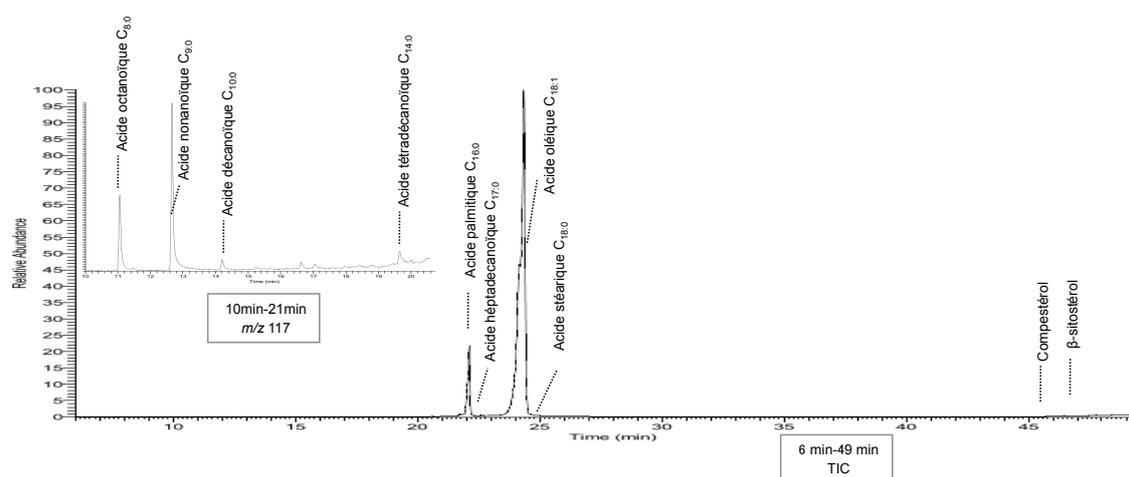


Figure 41 Chromatogrammes obtenus par CPG-SM de l'échantillon de référence 7135 (Extraction d'huile d'olive)

Afin de faciliter la lecture des chromatogrammes, mais aussi afin de mieux détecter la présence d'acides gras minoritaires, les chromatogrammes obtenus en

CPG-SM ont été présentés entre 10 et 21 min à $m/z = 117$, qui est le fragment en masse caractéristique des acides gras. Ainsi, les acides octadécanoïque (C18:0), nonanoïque (C9:0), décanoïque (C10:0) et myristique (C14:0) ont pu être mis en évidence au sein de certains échantillons de tessons (Tableau 18).

Parallèlement à l'extraction des molécules d'huile d'olive, le protocole optimisé pour l'extraction de la poix a été également testé sur les tessons de ces amphores, bien qu'aucune trace de poix ne soit visible. Le chromatogramme ainsi obtenu est présenté dans la figure 42.

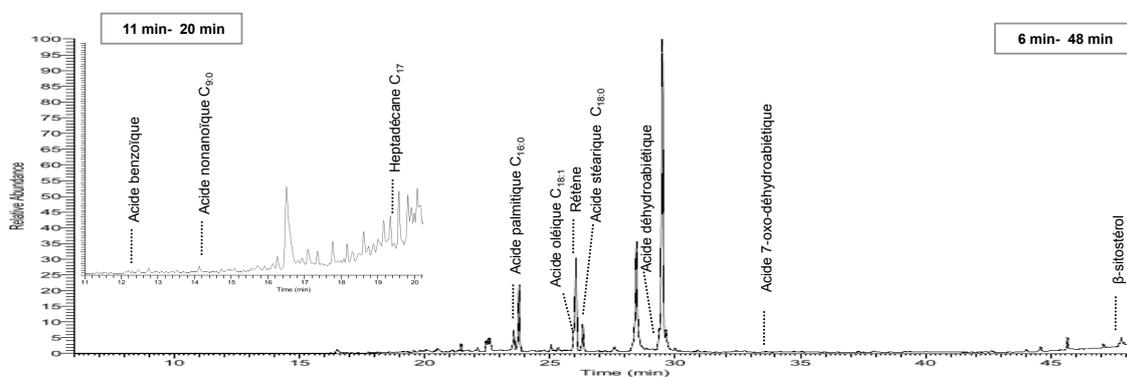


Figure 42 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon de référence 7135 (Extraction de poix)

Les résultats montrent la présence des principaux acides gras, déjà identifiés selon le protocole d'extraction pour l'huile d'olive. En effet, les deux protocoles étant proches il est donc possible d'extraire des lipides au sens large du terme, c'est-à-dire des molécules hydrophobes incluant ici à la fois des acides gras et des diterpènes.

Des molécules diterpéniques telles que les acides déhydroabiétique, 7-oxodéhydroabiétique et le rétène ont été caractérisées. Ces observations viennent donc corréliser celles décrites par la littérature (Garnier *et al.*, 2011; Romanus *et al.*, 2009) à savoir que contrairement à ce qu'on pouvait penser en se basant uniquement sur des observations visuelles, les amphores à huile d'olive pouvaient être poissées.

Ici les marqueurs chimiques des goudrons végétaux n'ont pas été détectés ; en effet aucun dérivé méthyle ester n'a été détecté. Le seul hydrocarbure aromatique observé est le rétène. Cependant la présence de composés pimaranes et abiétanes confirme la présence d'une résine diterpénique de Pinacées comme substance

imperméabilisante de ces amphores. Les dérivés méthylés peuvent disparaître au cours du temps, aussi leur présence atteste la présence de poix mais leur absence ne permet pas d'écartier son occurrence. Le tableau 18 résume l'ensemble des composés organiques identifiés dans les tessons de ces amphores (selon les deux protocoles d'extraction employés).

Molécules	5690	7137	5718	7135
Huile d'olive				
Acide azélaïque	-	-	-	-
Acide palmitique	+	+	+	+
Acide oléique	+	-	+	+
Acide stéarique	+	+	+	+
β-stigmastanol	+	-	+	-
β-sitostérol	+	+	+	+
Autres acides				
Acide octanoïque C8:0	-	-	-	+
Acide nonanoïque C9:0	+	+	+	+
Acide décanoïque C10:0	-	-	-	+
Acide dodécanoïque C12:0	+	-	-	-
Acide myristique C14:0	+	-	-	+
Acide pentadécanoïque C15:0	+	-	-	-
Acide hexadécanoïque méthyl ester C16:0	-	-	-	+
Acide heptadécanoïque C17:0	+	-	-	+
Poix				
Anthracène 9-éthyl-9-10-dihydro-10-méthyl	-	+	+	+
Rétène	+	-	+	+
Acide 7-oxo-déhydroabietique	+	-	+	+
Acide déhydroabiétique	+	+	+	+

Tableau 18 Principales molécules détectées au sein des tessons des amphores à huile d'olive de référence.

Chapitre 2 Cas d'étude

1. Les amphores de l'épave du Grand Congloué 2

1.1 Présentation et contexte

Le Grand Congloué est le nom d'un rocher situé au Sud Est de la rade de Marseille. Il fait partie d'une série d'îlots réputée pour de nombreux naufrages. Les courants marins et le vent en rendaient la navigation antique périlleuse à l'approche des côtes (Figure 43 a, b et c). Deux épaves y sont associées et portent son nom car elles ont fait l'objet de la première opération de fouille archéologie sous-marine au monde.

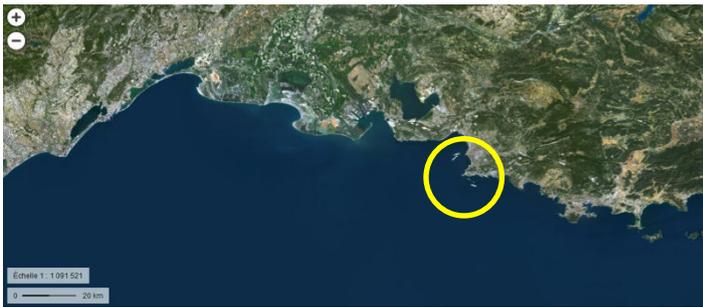


Figure 43 a) Rade de Marseille - Géo portail



Figure 43 b) La route des amphores, une histoire de la conquête romaine
« N. Jouvin – ARTE 2012 »



Figure 43 c) Massilia plongée (Créateur Francis le Guen)

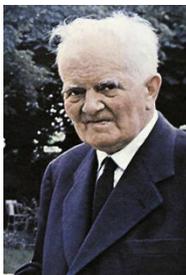
Les échanges commerciaux entre l'Italie romaine et la Gaule ont pris un énorme essor grâce à la navigation. Des centaines de bateaux reliaient les deux pays à travers la Méditerranée. Marseille était le port stratégique pour y débarquer les cargaisons d'amphores. Malheureusement pour les deux épaves, le rocher du grand Congloué ne leur a pas permis d'atteindre cette destination.

C'est en 1936 que des pêcheurs de la Ciotat ont remonté dans leurs filets des amphores entières à proximité de l'île de Riou. Cette découverte a lancé une campagne de fouille du 15 aout 1952 au 30 juin 1957 conduite par le Commandant Cousteau (Figure 44) et son équipe associé à l'archéologue Fernand Benoit (Figure 45).



Explorateur océanographique universellement connu. Son nom est associé à son navire la « Calypso ». Il a contribué au développement de la plongée sous-marine.

Figure 44 Commandant Jacques Yves Cousteau
©The Cousteau Society



Historien et archéologue de Provence (France). Conservateur du musée Borély de Marseille en 1947, il fut le pionnier de l'archéologie sous-marine et a été Directeur scientifique de l'exploration du Grand Congloué avec le Commandant Cousteau.

Figure 45 Fernand Benoit (1892-1969, France) - Midi libre

L'épave repérée à une profondeur de - 32 à - 45 m était recouverte d'une gangue corallienne avec des débris visibles sur une trentaine de m². Le chantier était assez difficile à cause des récifs (Figure 46 et Annexe 3). Les coupes des tranchées de dévasage, l'une au Nord de l'épave et l'autre au Sud, montrent la hauteur du chargement empilé sur le pont et l'entrepont (Benoit, 1954). L'équipe a découvert des amphores (au moins 2 000 amphores représentant la moitié de la cargaison), de la vaisselle en céramique, des balsamiques et des urnes, le tout en bon état de conservation (Annexe 3).



Figure 46 Illustration des amphores de la couche inférieure sous-marine (Long, 1987)

La particularité de l'épave du Grand Congloué repose sur deux hypothèses. L'observation des objets archéologiques a révélé la présence de deux types d'amphores : des « gréco italiques » - avant le II^{ème} siècle av J.-C. - et des « Dressel » - plutôt après - (Figure 47). Elles ne sont donc pas classées de la même époque avec un siècle d'écart possible. C'est ce point qui a entraîné la version de « deux » navires échoués au même endroit et superposé. L'un serait grec (Congloué 1) en provenance de Sicile (grande Grèce) et l'autre (Congloué 2) d'Etrurie méridionale.

Si ces deux épaves existaient, les amphores seraient chronologiquement distinctes. Fernand Benoit argumentait que les amphores étaient de la même époque dans une seule cargaison. Il a maintenu sa position jusqu'à sa mort (Benoit, 1954).

En revanche, les plongeurs de la Calypso (Figure 52 b) avaient eux, l'autre hypothèse liée aux différentes phases de leurs explorations : deux épaves l'une sur l'autre. Ils avaient pourtant clarifié ce point avec F. Benoit, puisque l'on a retrouvé des dessins des deux épaves sur ses cahiers de fouilles (Long, 1987).

Emile Thévenot et Elisabeth Lyding-Will sont deux chercheurs et archéologues qui ont suivi les recherches. Ils sont opposés eux aussi opposés à l'hypothèse de F. Benoit.

Envisager une seule épave ne pouvait expliquer la présence de trois types d'amphores - grecque, gréco-italique et Dressel – si chronologiquement espacées (Long, 1987) (Figure 47).

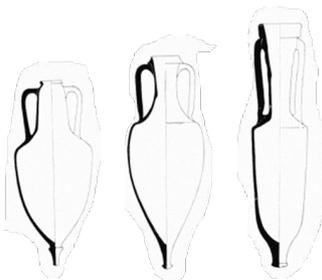


Fig. 47. Les 3 types d'amphores d'après l'étude récente des deux cargaisons (Benoit, 1954)

De plus, elles proviennent de deux régions différentes. La Grèce et la Grande Grèce pour les deux premiers types et la mer Égée pour le troisième (Olmer *et al.*, 2015).

La version la plus probable et qui fait l'unanimité à ce jour est donc bien la présence, au pied du Grand Congloué, de deux épaves distinctes avec plus d'un siècle d'écart entre les naufrages. Par contre, selon l'inventaire du Congloué 1 (L. Long) et celui du Congloué 2 (F. Olmer), elles transportaient toutes les deux, des quantités similaires de produits en céramique.

Selon la typologie les « Dressel 1 » contenaient du vin. S'ajoute à cela le timbre *Sestius* (Annexe 3). Mais, sur ce point important, Elisabeth Lyding-Will pense que certaines amphores produites en Étrurie méridionale et notamment les amphores de *Sestius* pouvaient avoir transporté des produits dérivés du poisson.

Par contre, pour appuyer la première affirmation, il faut savoir que les ateliers de Dressel 1 étaient situés à Albinia et à La Feniglia qui sont à proximité de Cosa (Figure 11). Ils étaient tournés vers les vallées et devaient drainer le vin de ces régions. La présence de très nombreux ateliers pourrait indiquer qu'ils n'étaient pas exclusivement consacrés au vin.

Une autre information qui pourrait confirmer la présence de poissons ou de dérivés est que l'atelier de Cosa était proche d'une zone de pêcheries. Anna MacCann suppose qu'au centre d'un contexte de pêcheries importantes, il pouvait y avoir des ateliers contigus pour la production d'amphores, comme le montre un plan idéalisé (Olmer *et al.*, 2015) (Figure 48).

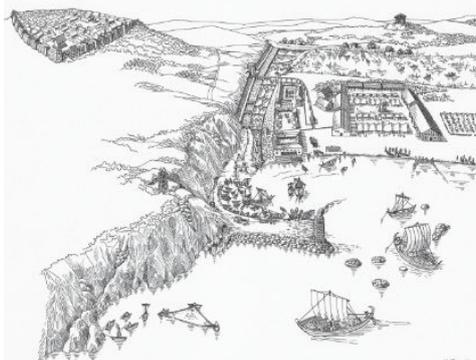


Figure 48 La pêcherie de Cosa (par Kathleen K. Borowick, courtesy A.M. McCann)

Il faut aussi tenir compte de la distribution des amphores de Cosa, finalement assez particulière sur le territoire gaulois. Si elles y sont fréquentes, les régions de Toulouse et de Lyon ont une place majeure (Figure 13).

Des exemples prouvent aussi des divergences :

Des amphores « Dressel 1C » de *Baelo Claudia*, transportaient des saumures. Une amphore d'Albinia de type possible Dressel 1C était remplie de restes de thon découpés en cubes. Il semble également qu'au moins deux amphores parmi les Dressel 1B de l'épave du Dramont C aient contenu des restes de petits poissons (Olmer *et al.*, 2015). De plus, il a déjà été noté que certains symboles associés à *Sestius* sur le timbre ressemblent à des fruits de mer (cf. Partie1, 3.1). Ainsi, il faut donc considérer que les archéologues n'ont pas tous les mêmes certitudes sur le lien entre le type de l'amphore, son timbre et... son contenu. La partie qui vient de présenter ces divergences, conforte aussi l'intervention de la chimie.

1.2 Résultats

1.2.1 Analyse de la poix

a) par Infrarouge (IR-TF)

Les résultats par IR-TF des échantillons de poix des amphores du Grand Congloué 2 sont présentés dans cette partie. Les spectres ont été réalisés dans le moyen infrarouge avec le mode de préparation pastille KBr.

Les spectres obtenus ont révélé la présence de matériaux organiques avec plusieurs bandes caractéristiques de dérivés diterpéniques.

Le spectre IR-TF de l'échantillon GC2.SN.6 est présenté dans la figure 49.

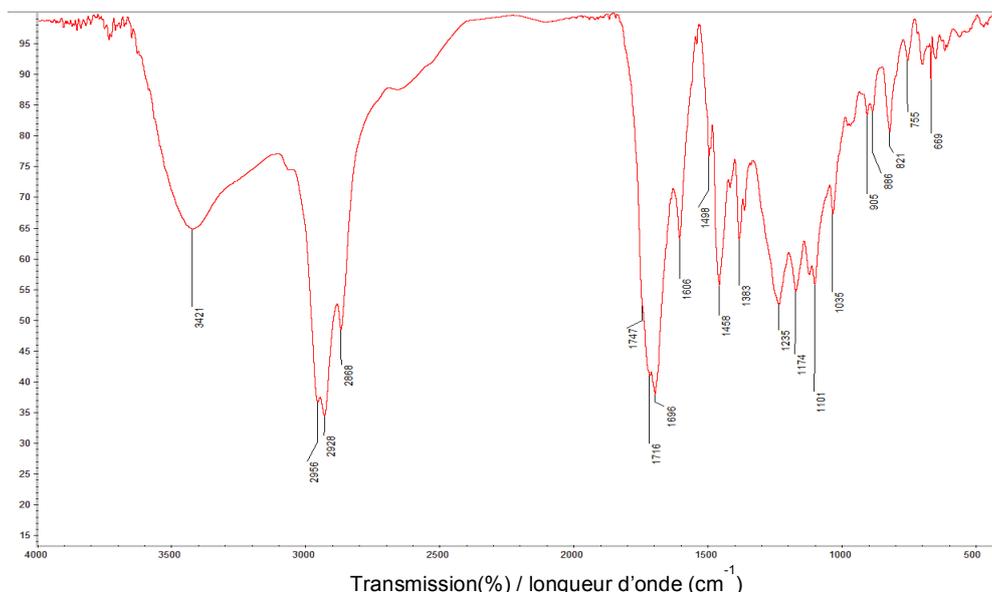


Figure 49 Spectre IR-TF d'un échantillon (GC2.SN.6) des amphores du Grand Congloué 2

La bande large de 3700 cm^{-1} à 3200 cm^{-1} est remarquable en raison de l'étirement de la liaison O-H. Cette absorption caractéristique indique la présence de dimère d'acide carboxylique. Les groupes méthyle et méthylène apparaissent à 2956 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} et 2868 cm^{-1} . Ces bandes pourraient être causées par le squelette hydrocarboné de la structure terpénique.

Les bandes de 1696 cm^{-1} et de 1716 cm^{-1} correspondent aux vibrations C=O. L'observation de la faible bande apparaissant à 1747 cm^{-1} explique la présence de l'ester méthylique.

Les bandes des noyaux aromatiques sont caractéristiques à 1606 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} , 886 cm^{-1} , 821 cm^{-1} et 755 cm^{-1} . Les bandes à 1606 cm^{-1} et 1498 cm^{-1} sont dues, en particulier, à la structure symétrique de l'anneau. L'interaction en dehors de l'anneau lié à 821 cm^{-1} et 755 cm^{-1} a été expliquée par la structure diterpénique hydrogénée à haut niveau.

Les bandes à 1458 cm^{-1} et 1383 cm^{-1} ont été attribués à CH_2 et CH_3 de flexion. Les différentes bandes de vibration de COOH sont observées à 1235 cm^{-1} et 1174 cm^{-1} .

D'une manière générale, les 20 spectres obtenus sont assez similaires (Figure 50).

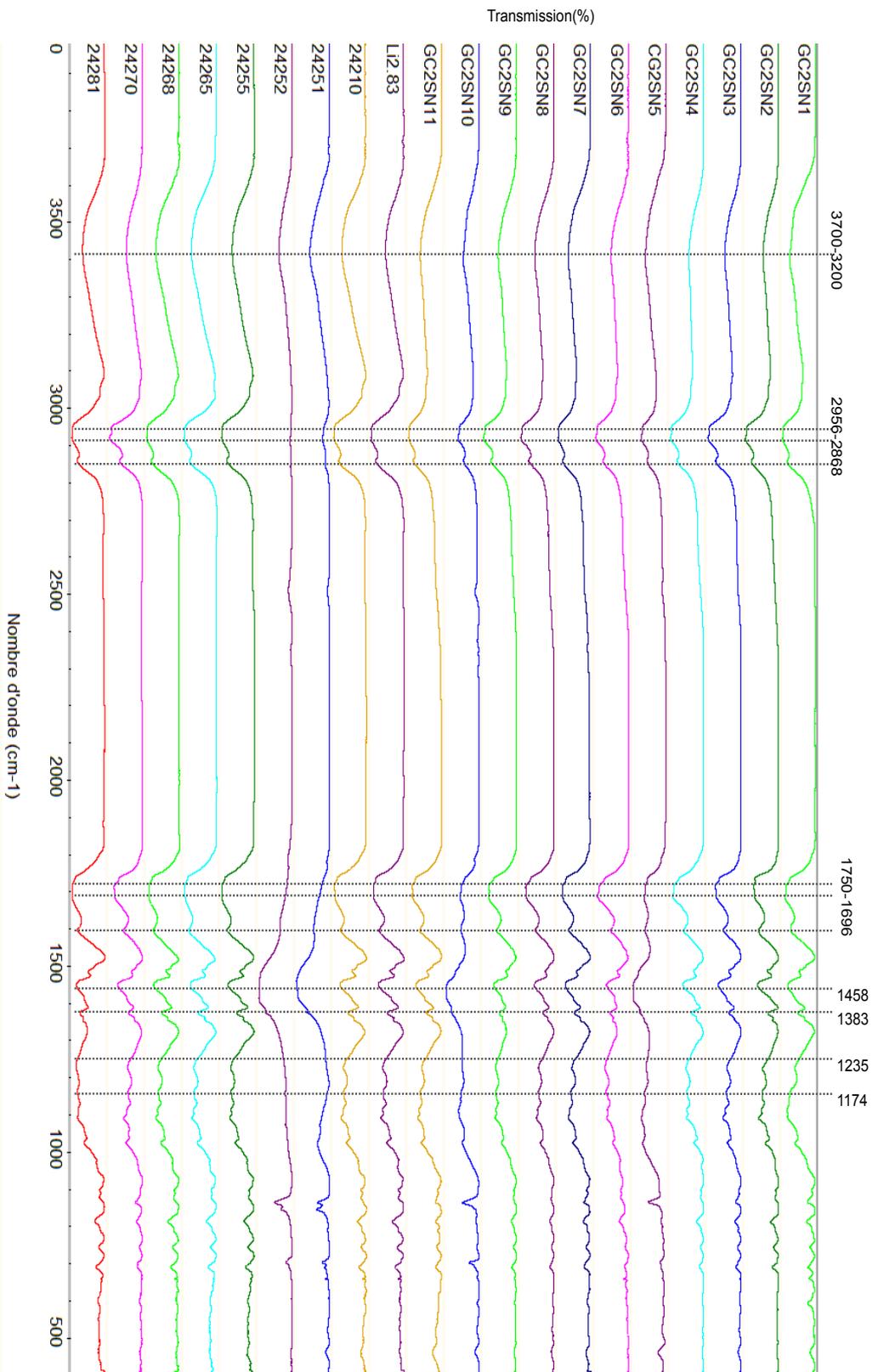


Figure 50 Spectre IR-TR de 20 échantillons des amphores du Grand Conglouéz2

b) par chromatographie (CPG-SM)

Les résultats de CPG-SM concernant l'étude de la poix des amphores du Grand Congloué 2 a permis d'identifier des matériaux résineux organiques assignés à la famille des Pinacées.

Le pic le plus intense a été attribué au rétène. L'acide déhydroabiétique et son dérivé ester de méthyle sont également présents en grande quantité comme le montre la figure 39. L'ensemble des composés identifiés sont présentés dans le tableau 19. Ils sont reconnus comme des marqueurs de la poix, correspondant à la combustion de bois résineux. Leurs données chromatographiques et les principaux fragments obtenus par spectrométrie de masse sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 19).

t_R (min)	Mw	Nom de composé	Fragmentation
20,26	178	Phénanthrène	178 , 177, 176, 152, 76
22,11	192	Méthyl phénanthrène	192 , 191, 190, 189, 165, 94
22,78	256	18-Norabiéta-8,11,13-triène	241, 185, 159 , 143, 129, 128, 117
23,23	256	19-Norabiéta-8,11,13-triène	241, 185, 159 , 143, 129, 128, 117
23,57	206	Diméthylphénanthère	206 , 205, 191, 190, 189, 101
24,2	238	Tétrahydrorétène	238, 224, 223 , 195, 181, 178, 167, 166, 165, 153
24,66	252	Simonélite	252, 238, 237 , 195, 193, 179, 178, 167, 165, 153,
24,96	220	9-éthyl-10-méthylanthracène	220, 206, 205 , 203, 190, 189
25,93	234	Rétène	234, 220, 219 , 204, 203, 202, 191, 189
27,54	248	8-Isopropyl-1,3-diméthylphénanthrène	248, 234, 233 , 218, 217, 203, 202, 189
27,96	314	Acide déhydroabiétique méthyl ester	298, 240, 239 , 197, 155, 141
28,82	372	Acide déhydroabiétique TMS	356, 249, 240, 239 , 197, 173, 141, 117
31,26	460	3-hydroxy-déhydroabiétique acid TMS	417, 299, 253, 243, 237, 234, 195, 191 , 73
31,86	460	7-hydroxy-déhydroabiétique acid TMS	445, 417, 299, 253, 243, 237 , 211, 197, 195, 191, 155,
32,79	328	Acide 7-oxo-déhydroabiétique méthyl ester	328, 268, 254, 253 , 211
33,18	386	Acide 7-oxo-déhydroabiétique TMS	328, 285, 269, 268, 254, 253 , 251, 209, 73
37,11	344	Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique méthyl ester	329 , 269, 253, 252, 227, 213, 211, 187, 145,
37,76	416	Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique TMS	402, 401 , 341, 300, 299, 286, 285, 243 73

Tableau 19 Liste des composés identifiés dans la poix de l'amphore GC2.SN.6

Les acides abiétanes ont été transformés par chauffage lors de la fabrication de poix à partir de résine naturelle. Il fallait travailler dans des conditions de températures élevées ou dans une distillation faible en oxygène. Par conséquent, les acides abiétadiéniques ont été transformés en 18-nor-abiétatriène, 19-nor-abiétatriène, simonélite et tétrahydrorétène

comme les substances intermédiaires de la dégradation thermique de l'acide déhydroabiétique. Au final de cette réaction, le rétène est obtenu ; il s'agit du produit ultime de cette dégradation.

Le degré élevé d'oxydation de l'acide diterpénique révélé par la présence de l'acide 3-hydroxy-déhydroabiétique, l'acide 7-hydroxy-déhydroabiétique, l'acide 7-oxo-déhydroabiétique et l'acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique s'explique par la dégradation de la résine du fait de son vieillissement et de facteurs environnementaux.

Par ailleurs, la présence de dérivés esters méthyliques comme l'acide déhydroabiétique méthyl ester, l'acide 7-oxo- déhydroabiétique méthyl ester et l'acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabiétique méthyl ester indique la présence de bois lors de la chauffe de la résine pour préparer la poix. En effet, le méthanol libéré par le chauffage du bois réagit avec des acides diterpéniques initialement présents pour produire des dérivés méthyl esters qui sont normalement absents lorsque la résine est chauffée seule.

Tous les échantillons des 20 amphores (Annexe 1) ont été étudiés et 18 composés ont été identifiés dans les chromatogrammes (Tableau 20).

Composés	GC2.	GC2.	GC2.	L2.83	24210	24251	24252	24255	24265	24268	24270	24281									
	SN.1	SN.2	SN.3	SN.4	SN.5	SN.6	SN.7	SN.8	SN.9	SN.10	SN.11										
Phénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Méthyl phénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18-Norabietéa-8,11,13-triène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19-Norabietéa-8,11,13-triène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Diméthylphénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tétrahydrorétène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Simonellite	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9-éthyl-10-méthylanthracène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rétène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
8-isopropyl-1,3-diméthylphénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide déhydroabietique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide déhydroabietique TMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3-hydroxy-déhydroabietique acid TMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-
7-hydroxy-déhydroabietique acid TMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide 7-oxo-déhydroabietique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide 7-oxo-déhydroabietique TMS	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabietique méthyl ester	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide 15-hydroxy-7-oxo-déhydroabietique TMS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 20 Identification des composés présents dans la poix des amphores du Grand Congloué 2

1.2.2 Analyse du contenu par CPG-SM

Pour déterminer le contenu des amphores du Grand Congloué 2, l'analyse par CPG-SM a été utilisée. Cette étude a été réalisée à la fois sur les échantillons de poix et les tessons des amphores (Dressel IA). Les extractions ont été réalisées à partir des protocoles optimisés précédemment décrits.

La figure suivante montre les chromatogrammes obtenus à partir de la poix et des tessons de l'amphore du Grand Congloué référencée 24270 (Figure 51).

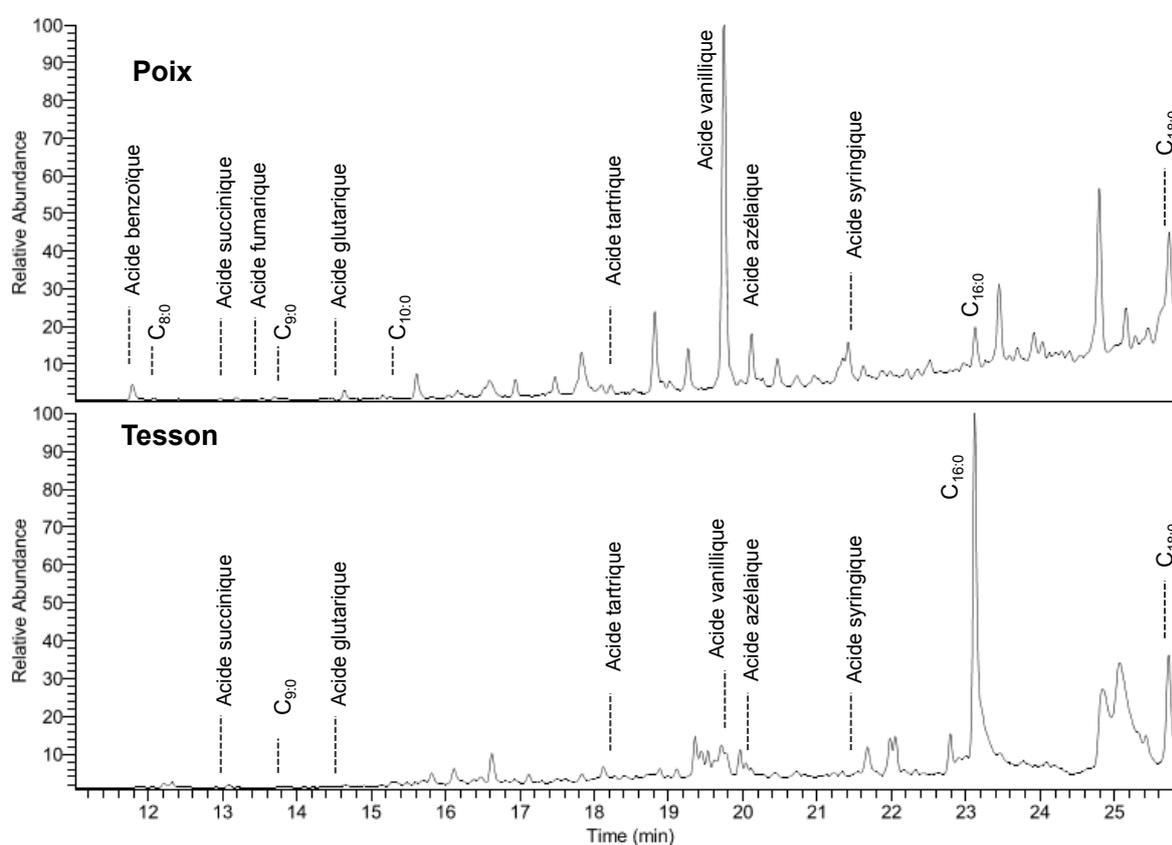


Figure 51 Chromatogrammes obtenus (TIC) par CPG-SM sur un échantillon de poix et d'un tesson (24270)

Les résultats obtenus mettent, en particulier, en évidence les acide tartrique et syringique à partir de l'extraction de la poix mais également du tesson de l'amphore 24270. D'autres composés acides ont été détectés dont des acides gras et l'acide azélaïque (Tableau 21).

t _R (min)	Mw	Nom de composé	Fragmentation	24270	
				Poix	Tesson
11,80	194	Acide benzoïque	179, 135 , 105, 77, 51	+	-
12,09	216	Acide octanoïque	201, 135, 131, 129, 117, 75 , 73	+	-
12,98	262	Acide succinique	247, 149, 148, 147 , 73, 56	+	+
13,54	260	Acide fumarique	246, 245 , 193, 149, 147, 96, 75, 73	+	-
13,71	230	Acide nonanoïque	215, 131, 129, 117, 75 , 73	+	+
14,46	276	Acide glutarique	260, 233, 157, 149, 147 , 130, 75, 73, 55	+	+
15,27	244	Acide décanoïque	229, 185, 145, 131, 129, 117, 75 , 73	+	-
18,23	438	Acide tartrique	297, 221, 183, 153, 147, 75, 73	+	+
19,24	312	Acide vanillique	312, 298, 297 , 267, 253, 223, 73	+	+
20,12	332	Acide azélaïque	317, 225, 201, 150, 149 , 75, 73, 67, 55	+	+
21,48	342	Acide syringique	342, 327 , 312, 297, 283, 253, 192, 165,	+	+
23,13	329	Acide palmitique	329, 314, 313, 145, 131, 129, 117, 75 , 73	+	+
25,74	356	Acide stéarique	356, 341, 201, 187, 146, 143, 131, 131, 129, 117 , 75, 73	+	+

Tableau 21 Liste de divers composés identifiés dans l'amphore du Grand Congloué 2 (24270) (+ : présent, -: absent)

D'une manière générale, les mêmes molécules ont été identifiées au sein des poix et des tessons. Cependant le nombre de composés détectés est supérieur au sein des échantillons de poix comparativement à ceux des tessons.

Les 18 échantillons de poix ont été étudiés et 7 acides du vin ont été identifiés sur les chromatogrammes respectivement obtenus (Tableau 22). L'analyse des tessons a montré la présence de certains acides du vin comme l'acide succinique, l'acide glutarique et l'acide vanillique. Les 7 tessons d'amphores ont été étudiés et les résultats sont assez similaires. Par ailleurs, l'acide benzoïque, l'acide succinique et l'acide fumarique n'ont pas été observés dans les tessons.

Ainsi, les résultats obtenus montrent que le contenu des amphores du Grand Congloué 2 était du vin. De plus, ce vin était rouge. Ceci est prouvé par la présence de l'acide syringique, marqueur spécifique de sa couleur.

Les acides azélaïque, palmitique et stéarique ont été observés dans tous les échantillons de poix et de tessons. L'acide azélaïque est connu comme produit de la dégradation de l'acide oléique. Il est commun de trouver des acides gras dans des amphores ayant contenu du vin. Leur seule présence ne permet pas d'identifier un contenu huileux, c'est leur proportion relative et notamment une forte teneur en acide oléique qui pourrait

indiquer par exemple l'occurrence d'huile d'olive. De plus, les amphores du Grand Congloué 2 ne peuvent avoir qu'un contenu (du vin), leur réutilisation est à écarter compte-tenu du contexte historique de ces objets.

Référence	GC2.	GC2.	Li2.83	24210		24255		24265		24268		24270		24281													
	SN.1	SN.2	SN.3	SN.4	SN.5	SN.6	SN.7	SN.8	SN.9	SN.10	SN.11		p	t	P	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	
Echantillon	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	t	P	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t
Acide benzoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Acide succinique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	+	+
Acide fumarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Acide glutarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Acide tartrique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide vanillique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide syringique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acides gras																											
Acide octanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Acide nonanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide décanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Acide azélaïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide palmitique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide stéarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 22 Identification du contenu des amphores du Grand Congloué 2 par CPG-SM
(p : poix, t : tesson, + : présent, - : absent)

2 Les amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon

2.1 Présentation et contexte

Cet ensemble archéologique est situé au point le plus haut de la colline de Fourvière à Lyon à proximité d'un clos religieux et il date de 43 et 30 av. J.-C.

Lors des premières fouilles, en 1913 par C. Germain de Montauzan et P. Fabia, puis en 1957 par A. Audin, on a d'abord pensé à l'existence d'un forum impérial. A la reprise des fouilles, 20 ans plus tard, les fondations furent identifiées comme étant celles d'un temple avec trois galeries en forme de U datant du règne de Tibère, au I^{er} siècle de notre ère.

Après une description morphologique détaillée des structures et de la stratigraphie, l'analyse des ossements animaux et humains, une étude s'ouvrira sur le mobilier, immédiatement suivie par celle des amphores (Figure 52). L'intérêt de ces amphores du fossé de Lyon peut se comparer "avec un peu d'imagination" à celui que présenterait un ensemble constitué d'une demi-douzaine d'épaves rigoureusement contemporaines, provenant de diverses régions d'Italie, de l'Etrurie à la Campanie (Mandy *et al.*, 2016).



Figure 52 Accumulation d'amphores - lèvres et anses
(Photo de l'équipe de fouilles du Verbe-Incarné)

Certaines amphores Dressel 1 du groupe 3 proviennent de l'atelier de Cosa et elles portent le timbre *Sestius* sur leur lèvre. On sait que Lyon était un lieu privilégié de la distribution de ce type d'amphore (Figure 13). Par contre, on remarque de nombreuses combinaisons comme les symboles: sigma, étoile 5 branches, caducée, couronne de chêne, bipenne, harpon et palme (Figure 53) (Olmer *et al.*, 2015).

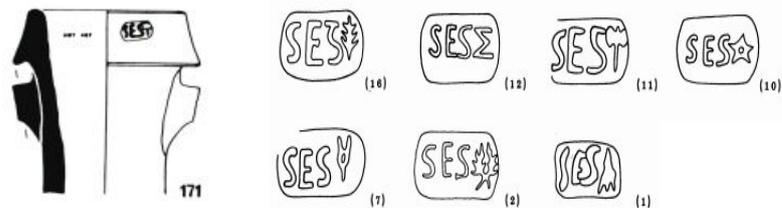


Figure 53 Timbres Sestius et symboles

Les hypothétiques vestiges d'un banquet indiqueraient une consommation de poissons parmi les autres mets plus habituels typiquement romains : produits carnés, céréales, fruits et vins.

En 2016, des prélèvements de tessons de Dressel IC ont été effectués au sein du musée Gallo-Romain de Lyon. Il faut rappeler que dans des Dressel 1C, des résidus de poissons ont été trouvés dans d'autres études (Olmer *et al.*, 2015). Compte-tenu des échantillons mis à disposition, les prélèvements ont été réalisés sur les lèvres ou en haut des cols des amphores conservées au musée.

2.2 Analyse du contenu par CPG-SM

Dans le cadre de ce travail, dix-huit tessons nettoyés et sans trace visible de poix ont été analysés (Annexe 1). Les résultats obtenus montrent la présence d'acides, dont des acides gras et les acides benzoïque, vanillique et syringique. A noter que l'acide tartrique est absent de tous les échantillons (Figure 54, tableaux 23, 24 et 25), malgré les fortes quantités de tessons extraites (jusqu'à 2 g). De même, aucun diterpène n'a été observé. Des contaminants comme le di-tert-butylphénol et l'acide phtalique ont été détectés ; il s'agit de dérivés de matières plastiques. Leur détection est donc le résultat de leurs conditions de conservation.

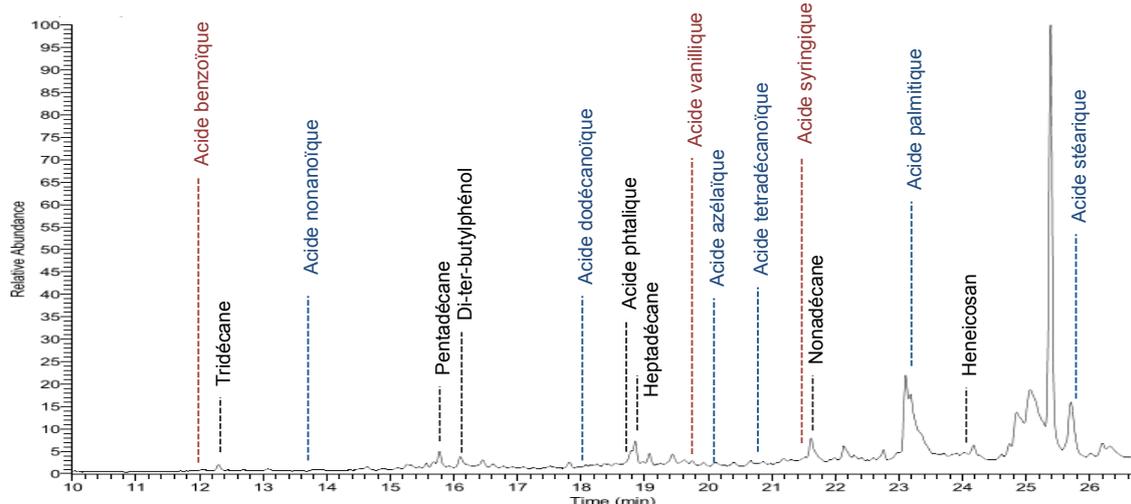


Figure 54 Chromatogrammes obtenus (TIC et m/z 147) par CPG-SM d'échantillons du tesson (20-1031-80)

Les amphores de Lyon découvertes en contexte terrestre présentent moins de traces moléculaires comparativement à celles du Grand Congloué 2 conservées en milieu marin. Ce constat peut être attribué au lessivage des sols compte-tenu du lieu géographique de découverte de ces objets. Il est donc plus difficile de confirmer la présence de vin au sein de ces Dressel IC, même si l'on suppose que c'était bien leur contenu.

t_R (min)	Mw	Composé	Fragmentation
11,96	194	Acide benzoïque TMS	179, 135, 105, 77, 51
12,30	184	Tridécane C13	113, 85, 71, 57, 55
13,76	230	Acide nonanoïque TMS	215, 313, 129, 117, 75, 73
15,75	212	Pentadécane C15	112, 98, 85, 71, 57, 55
16,10	206	Di-ter-butylphénol	206, 191, 163, 57
18,14	272	Acide dodécanoïque TMS	257, 131, 129, 117, 75
18,79	310	Acide phtalique 2TMS	295, 149, 147, 73
18,86	240	Heptadécane C17	112, 98, 85, 71, 57
19,73	312	Acide vanillique 2TMS	312, 297, 282, 267, 223, 181, 69
20,10	332	Acide azélaïque 2TMS	318, 295, 225, 150, 149, 75, 73
20,75	300	Acide tétradécanoïque TMS	303, 285, 241, 131, 129, 117, 75
21,46	342	Acide syringique TMS	342, 327, 312, 297, 209, 164
21,62	268	Nonadécane C19	112, 98, 85, 71, 57
23,10	328	Acide palmitique TMS	328, 313, 143, 131, 129, 117, 75
24,17	380	Heneicosane C21	112, 98, 85, 71, 57
25,70	356	Acide stéarique TMS	356, 341, 201, 145, 131, 129, 117, 75

Tableau 23 Liste des composés identifiés dans un tesson (20-1031-80) de Lyon

Référence	24-951-96	20-1027-173	22-1019-103	196-25-714	24-935-45	23-943-114	24-951-164	23-1017-127	20-1031-80
Acide benzoïque	+	+	+	+	-	-	-	-	+
Tridécano C13	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide nonanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pentadécane C15	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Di-tert-butylphénol	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide dodécanoïque	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Acide phtalique	+	+	+	+	-	-	-	-	+
Heptadécane C17	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide vanillique	+	-	+	-	-	-	-	-	+
Acide azélaïque	+	+	+	+	-	+	+	-	+
Acide tétradécanoïque	+	+	+	+	-	+	-	-	+
Acide syringique	+	-	+	-	-	-	-	-	+
Nonadécane C19	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide palmitique	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Henicosane C21	+	+	+	+	-	+	+	+	+
Acide stéarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 24 Identification des composés dans les amphores de Lyon (1)

Référence	22-1008-158	25-949-172	25-949-176	(ou 20)-955-189	20-1031-77	21-1018-85	21-1018-170	20-1020-39 2T	20-1020-7?
Acide benzoïque	+	+	+	+	+	-	+	-	+
Tridécano C13	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide nonanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pentadécane C15	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Di-tert-butylphénol	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide dodécanoïque	+	+	+	+	-	-	+	-	+
Acide phtalique	-	+	-	-	+	+	+	-	+
Heptadécane C17	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide vanillique	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Acide azélaïque	-	+	+	+	-	-	-	-	+
Acide tétradécanoïque	+	+	+	+	-	-	+	-	+
Acide syringique	+	-	-	-	+	-	-	-	+
Nonadécane C19	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide palmitique	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Heicicosane C21	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide stéarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 25 Identification des composés dans les amphores de Lyon (2)

3 Les amphores de l'Oppidum de Châteaumeillant

3.1 Présentation et contexte

Des vestiges glorieux de la ville de Châteaumeillant ont été découverts à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle. Les fouilles de la cité antique ont repris en 2001 sous la direction de Sophie Krausz, Maître de conférences-HDR à l'université Bordeaux-Montaigne-Ausonius UMR 5607.

L'étude des amphores est un point fort de ce chantier de fouille car elle pourrait aider à la compréhension des structures mises à jour et notamment le phénomène de « caves à amphores » correspondant à des cavités profondes dans lesquelles les amphores semblent avoir été délibérément stockées, alignées en rangées, verticalement tête-bêche, ce qui semble être une exception en Gaule.

Les objets en question proviennent des niveaux fouillés correspondants à la structure St 437 dont la supervision a été confiée à l'archéologue Fabienne Olmer (Figure 55).



Figure 55 Vue en plan des amphores à la structure 437
(Krausz and Millereux, 2016)

Les tessons étudiés proviennent d'amphores de type Dressel I (LHM 2016, le Paradis, zone B ST437) datant du II^{ème} siècle-I^{er} siècle av. J.-C., dont l'échantillonnage a été effectué au moment de la fouille. Les objets ont été découverts dans divers états de fragmentation et ils n'ont pas été nettoyés. Le tableau suivant répertorie l'ensemble des amphores abordées dans ce cas d'étude (Tableau 26).

Le choix et la taille de nos échantillons n'ont pas été possibles. Leur prélèvement par les archéologues a été effectué avec des gants en utilisant des outils stériles.

Numéro	N° reference	Schéma des amphores
1	8739	
2	8740	
3	8741	
4	8742	
5	8743	
8	8744	
10	8745	
15	8746	
17	8747	
18	8748	
26	8749	

Tableau 26 Liste des amphores étudiées de l'Oppidum de Châteaumeillant

3.2 Analyses par CPG-SM

Dans cette étude, 11 tessons d'amphores ont été analysés par CPG-SM. Les divers composés organiques identifiés sont répertoriés dans le tableau 27.

Vin	1	2	3	4	5	8	10	15	17	18	26
Acide benzoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide succinique	+	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Acide fumarique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide glutarique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide malique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide tartrique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acide vanilique	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Acide syringique	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-
Acides gras											
Acide octanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide nonanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide décanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide dodécanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide tétradécanoïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide azélaïque	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide palmitique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide stéarique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide oléique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Poix											
Phénanthrène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
18-norabiéta-8.11.13-triène	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+
19-norabiéta-8.11.13-triène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rétène	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide déhydroabiétique méthyl ester	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Acide 15 déhydroabiétique	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Acide déhydroabiétique	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acide 3-hydroxydéhydroabiétique	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-
Acide 7-hydroxydéhydroabiétique	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
Acide 7-oxodéhydroabiétique	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
Autres											
Benzophénone	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Diéthylphthalate	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
Dibutylphthalate	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tableau 27 Liste des composés caractérisés au sein des amphores de l'Oppidum de Châteaumeillant

Dans tous les tessons étudiés, la présence de poix a été caractérisée par la détection notamment des dérivés de l'acide déhydroabiétique : les acides 3-hydroxydéhydroabiétique et 7-hydroxydéhydroabiétique et de ses composés de dégradation :

18-norabiéta-8,11,13-triène et 19-norabiéta-8,11,13-triène. Des composés polyaromatiques ont été également caractérisés comme le rétène et le phénanthrène. Seul le tesson de l'amphore 10 traduit l'occurrence d'un dérivé méthylé : l'acide abiétique méthyl ester.

Les mêmes acides gras ont été systématiquement identifiés au sein de tous les tessons dont les acides palmitique, stéarique et oléique ainsi que l'acide azélaïque.

De même, des contaminants ont été détectés au sein de tous les tessons correspondant entre autres à des phtalates.

En ce qui concerne, l'étude du contenu de ces amphores l'acide benzoïque est toujours présent. L'acide succinique a été caractérisé dans la majorité des cas. L'acide syringique a été identifié au sein de cinq amphores sur les onze étudiées, par contre l'acide tartrique n'a jamais été mis en évidence.

A partir de ces seules informations, il n'est pas aisé de caractériser avec assurance le contenu de ces amphores, cependant il est raisonnable de penser que les amphores pour lesquelles l'acide syringique a été caractérisé, aient contenu du vin.

Une amphore a plus particulièrement attiré notre attention : il s'agit de l'échantillon n°10. En effet, c'est le tesson à partir duquel la plus large gamme de composés a été détectée. Il s'agit d'une part de l'échantillon dans lequel la présence de poix a été avérée à partir de la présence du dérivé méthylé de l'acide abiétique. De plus, les acides benzoïque, succinique, vanillique et syringique ont été détectés, ce qui laisse fortement penser qu'il s'agit d'une amphore vinaire (Figure 56).

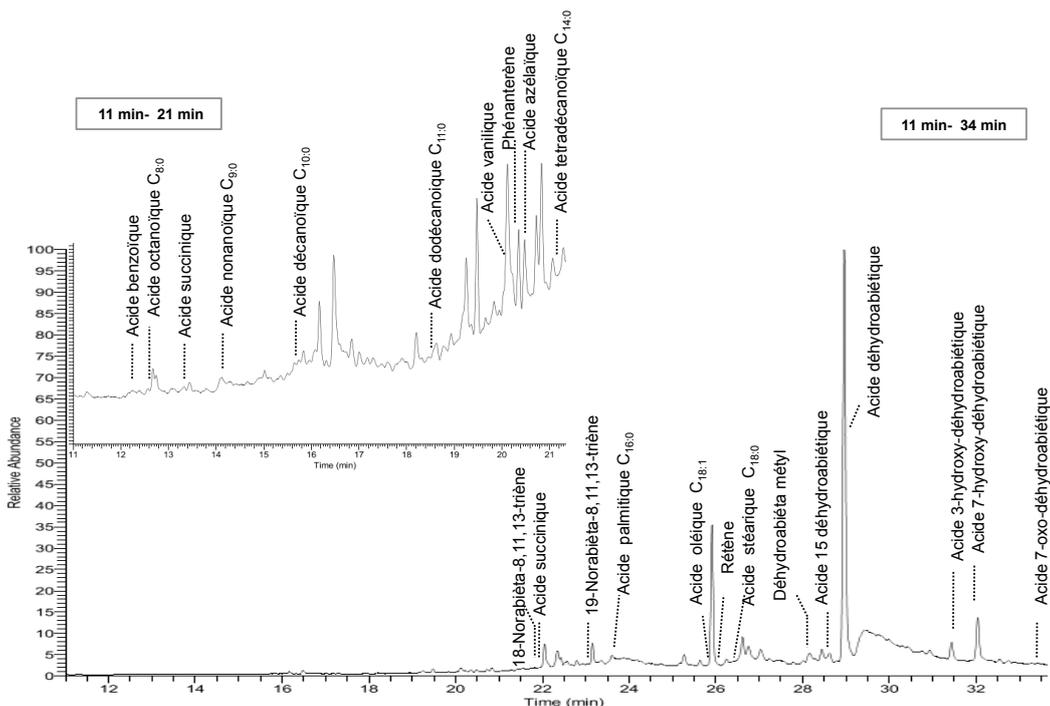


Figure 56 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon 10 (extraction du vin)

Parallèlement à cela, le tesson n°10 a subi le protocole habituellement employé pour extraire l'huile d'olive (Figure 57).

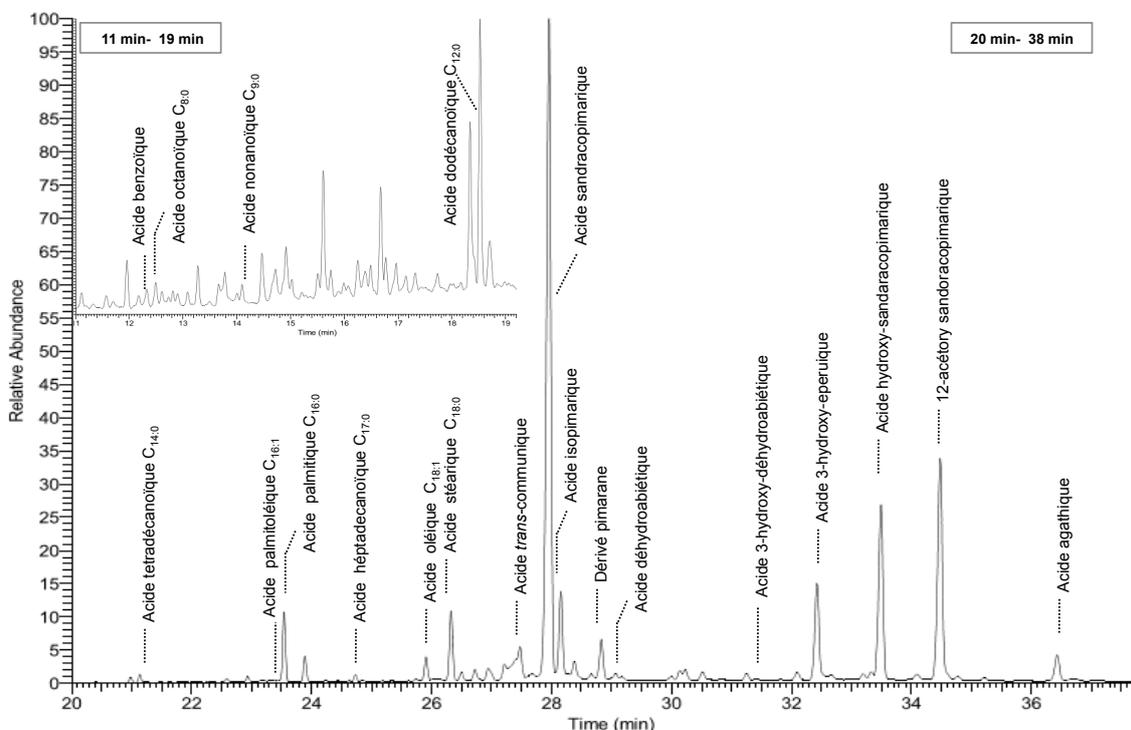


Figure 57 Chromatogramme obtenu par CPG-SM de l'échantillon n°10

L'étude chromatographique de l'échantillon n°10 traduit, avec ce protocole d'extraction, la présence de dérivés diterpéniques supplémentaires à ceux extraits à partir du protocole pour la poix. Ainsi au sein de ce chromatogramme, de nombreux diterpènes ont été identifiés. Il s'agit de composés à squelette abiétane, pimarine et labdane. Les dérivés abiétique et pimarique sont présents en faible proportion. La forte proportion d'acide sandaracopimarique, accompagnée de la présence des acides agathique et *trans*-communiqué (Fig 58) indique une résine diterpénique appartenant à la famille des *Cupressaceae* nommée sandaraque (*Tetraclinis articulata*).

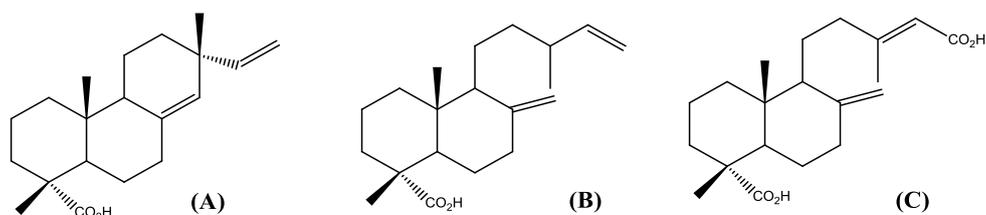


Figure 58 Structures chimiques des acides sandaracopimarique (A), *trans*-communiqué (B) et agathique (C)

A partir de l'ensemble de ces résultats, il est donc possible d'affirmer que l'amphore n°10 a été poissée avec un goudron végétal issu de la combustion d'un bois de résineux, qu'elle ait très probablement contenu du vin et que l'on peut également noter la présence d'une résine non dégradée de sandaraque.

Il s'agit ici d'une composition tripartite bien particulière ouvrant la voie à plusieurs hypothèses. Celle que l'on pourrait ici retenir serait qu'il s'agit d'une amphore à vin aromatisé avec une résine sandaraque. Bien évidemment, ceci reste à confirmer et à être remis en contexte archéologique.

Conclusion et perspectives

Ce travail est le résultat de plusieurs activités menées dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord, il a fallu une familiarisation avec l'Histoire (l'histoire de Rome, celle des amphores, du vin,...). J'ai vraiment beaucoup appris.

Puis, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des enduits étanchéants obtenus à partir de bois de résineux, présents à l'intérieur des amphores romaines. Il faut souligner à ce propos les différences de définitions relevées dans la littérature spécialisée, relatives aux appellations résine, poix, goudron.

Plusieurs essais ont ensuite été menés pour optimiser l'extraction des grandes familles de marqueurs chimiques liés aux possibles contenus de ces amphores. L'objectif a consisté à mettre au point le protocole permettant l'extraction de la plus large gamme des composés présents (aspect qualitatif) pour caractériser ces résidus organiques, mais aussi le protocole donnant le meilleur rendement d'extraction pour les molécules d'intérêt (aspect quantitatif).

En ce qui concerne la partie matériel et méthodes, l'utilisation de la sonde ultrasonique présente plus d'avantages que les techniques classiques telles que le bain à ultrasons et le chauffage : réduction de temps d'extraction, application sur des matrices différentes (poix, tessons) dans les mêmes conditions. Les matériaux organiques archéologiques à étudier sont habituellement en faible quantité et sont la plupart du temps dégradés à cause de leur mauvaise conservation et du vieillissement. Pour cela, leur analyse est parfois délicate et complexe. La sonde à ultrasons améliore donc le moyen de les extraire.

La spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier s'est avérée une bonne démarche analytique préliminaire. Elle a notamment permis de révéler la présence de matière organique sur les parois internes des amphores. Des structures complexes de composés organiques tels que les diterpénoïdes ont été caractérisées par leurs fonctions chimiques.

La majorité des analyses a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Cette méthode séparative – qui permet d'identifier des composés variés - a permis de reconnaître avec succès plusieurs marqueurs différents de résine, de vin et d'huile d'olive. De plus, un seul gradient a été utilisé, suffisant pour séparer de façon correcte les pics correspondants à tous les marqueurs qui nous intéressent, vin et huile notamment. Dans ces conditions, les temps de rétention ont toujours été répétables. On a pu ainsi comparer facilement les amphores de référence (de contenu connu) et celles dont on ignorait le contenu. Leur identification a été de fait possible.

Pour l'analyse de la poix, huit protocoles différents ont été exploités. La méthode utilisant un mélange d'acétone et de dichlorométhane s'est avérée la meilleure façon d'extraire les marqueurs de la poix au sein des matériaux archéologiques.

L'acide tartrique et l'acide syringique sont considérés comme les principaux marqueurs du vin. Leur présence a été confirmée dans les dix amphores dites à vin. Ces amphores d'origines, de typologies et de destinations différentes, ont bien été identifiées comme récipients à vin.

Les marqueurs de l'huile d'olive tels que les acides palmitique, oléique et stéarique ainsi que le stigmastanol ont été détectés dans trois amphores (de référence) sur quatre. Si le résultat n'est pas total, ce nouveau type d'extraction facilite son argumentation.

En ce qui concerne la partie consacrée aux cas d'étude, celle des amphores de l'épave du Grand Congloué 2 a montré que :

Pour l'analyse de la poix, les diterpénoïdes tels que le norabietatraène, le tétrahydroxyrétène, le rétène, l'acide déhydroabiétique et les substances d'oxydation des diterpénoïdes ont été identifiés dans tous les échantillons par CPG-SM. Cela prouve bien que cette poix est une matière résineuse de la famille des Pinacées. De plus, la présence d'acides diterpéniques méthylés tels que l'acide déhydroabiétique méthylé indique un traitement par pyrogénéation de bois résineux. Les vingt amphores étudiées contenaient dix-huit composés identifiés et caractéristiques d'un enduit étanchéisant diterpénique (*Pinus sp.*).

Quant à l'analyse de leur contenu, les acides tartrique et syringique ont été identifiés, à la fois dans la poix et les tessons. D'autres constituants du vin comme les acides benzoïque, succinique, fumarique, glutarique et vanillique ont également été observés. Ces résultats indiquent bien que le contenu était du vin.

Les tessons des amphores des fossés du « Verbe-incarné » de Lyon ont aussi été étudiés afin de confirmer leur contenu en vin. Nous observons bien la présence d'acides, dont des acides gras et les acides benzoïque, vanillique et syringique. Mais l'absence de l'acide tartrique est à souligner. Il est donc plus difficile de confirmer la présence de vin au sein de ces Dressel IC, même si l'on suppose que c'était bien leur contenu. Par ailleurs, des contaminants comme le di-tert-butylphénol et l'acide phthalique ont été détectés.

Il est intéressant de constater que les amphores de Lyon découvertes en contexte terrestre présentent moins de traces moléculaires comparativement à celles du Grand Congloué 2 conservées en milieu marin.

Les amphores de l'Oppidum de Châteaumeillant (de type Dressel I datant du II^{ème} siècle-I^{er} siècle av. J.-C.) ont également apporté des résultats intéressants. Notamment, nous avons pu démontrer que l'amphore n°10 a été poissée avec un goudron végétal issu de la combustion d'un bois de résineux. Nous l'avons identifiée comme amphore vinaire très probablement, avec également la présence très intéressante d'une résine sandaraque non dégradée.

En parallèle, nous avons également étudié plusieurs amphores « à poissons », en lien avec leur typologie et les observations des archéologues (Musée de l'Arles Antique et DRASSM). Les analyses ont porté sur la poix et les tessons. Ce type d'analyse est difficile à réaliser à cause des nombreux produits dérivés (salaisons, garum, liquamen, allec et muria). S'ajoute à cela la grande variété des espèces telles que le thon, les anguilles, les bars. Leurs acides gras à longue chaîne sont souvent dégradés et cela ne les rend pas aisément identifiables.

Cette étude n'a pu être aboutie et il faudrait donc améliorer quelques points. Premièrement sur la qualité des échantillons : préférer un tesson de grande surface interne, plus en contact avec la matière contenue dans l'amphore. Ce n'était pas le cas de nos matériaux d'étude. Deuxièmement, il serait préférable de connaître le type de produit poissonneux ou l'espèce afin de choisir les meilleures références et techniques d'analyse (Smriga *et al.* 2010).

En conclusion, à travers plusieurs cas d'étude, il a été possible d'identifier les contenus d'objets de fouilles n'ayant jamais fait l'objet d'analyses chimiques. Ce qui apporte des éléments essentiels aux archéologues en charge de ces collections. Notre travail a donc fourni de nouvelles preuves scientifiques, spécifiquement sur l'étude des amphores romaines « *Sestius* » de Cosa.

Bibliographie

- Abdel-Ghani, M., Edwards, H.G.M., Stern, B., Janaway, R., 2009. Characterization of paint and varnish on a medieval Coptic-Byzantine icon: Novel usage of dammar resin. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences - *Sensu Latu* 73, 566–575.
- Allevato, E., Buonincontri, M., Vairo, M., Pecci, A., Cau, M.A., Yoneda, M., De Simone, G.F., Aoyagi, M., Angelelli, C., Matsuyama, S., Takeuchi, K., Di Pasquale, G., 2012a. Persistence of the cultural landscape in Campania (Southern Italy) before the AD 472 Vesuvius eruption: archaeoenvironmental data. *J. Archaeol. Sci.* 39, 399–406.
- Amphores romaines et histoire économique Anfore romane e storia economica, 1989, Collection de l'École française de Rome: 114. Rome: École française de Rome. 1989.
- André, J., 2009. L'alimentation et la cuisine à Rome. Les Belles Lettres.
- André, J., 1963. Dictionnaire archéologique des techniques. Paris: Ed. de l'Accueil. 1963-1964.
- Anthon, C., Smith, W., 1882. A dictionary of Greek and Roman antiquities. New York, Harper.
- Azémard, C., 2014. Photodégradation des résines naturelles: Application au domaine artistique. Thèse à Univ. Avignon Pays Vaucluse. 28
- Baeten, J., Jervis, B., De Vos, D., Waelkens, M., 2013. Molecular evidence for the mixing of Meat, Fish and Vegetables in Anglo-Saxon coarseware from Hamwic, UK. *Archaeometry* 55, 1150–1174.
- Barnard, H., Dooley, A.N., Areshian, G., Gasparyan, B., Faull, K.F., 2011. Chemical evidence for wine production around 4000 BCE in the Late Chalcolithic Near Eastern highlands. *J. Archaeol. Sci.* 38, 977–984.
- Benoit, F., 1954. Amphores et céramique de l'épave de Marseille. *Gallia* 12, 35–54.
- Bertrand, D., Dufour, É., 2006. La Spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Tec & Doc, Paris
- Bertucchi, G., 1992. Les amphores et le vin de Marseille: VIe s. avant J.-C. - IIe s. après J.-C, *Revue archéologique de Narbonnaise Supplément*. Éd. du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.
- Brown, S.B., Arts, M.T., Brown, L.R., Brown, M., Moore, K., Villella, M., Fitzsimons, J.D., Honeyfield, D.C., Tillitt, D.E., Zajicek, J.L., Wolgamood, M., Hnath, J.G., 2005. Can Diet-Dependent Factors Help Explain Fish-to-Fish Variation in Thiamine-Dependent Early Mortality Syndrome? *J. Aquat. Anim. Health* 17, 36–47.
- Brun, J.-P., 2004. Archéologie du vin et de l'huile dans l'Empire romain, Collection des Hespérides. Errance, Paris.
- Brun, J.-P., 2003. Le vin et l'huile dans la Méditerranée antique: viticulture, oléiculture et procédés de transformation, Collection des Hespérides. Errance, Paris.
- Buckley, S.A., Clark, K.A., Evershed, R.P., 2004. Complex organic chemical balms of Pharaonic animal mummies. *Nature* 431, 294-299.
- Charters, S., Evershed, R.P., Goad, L.J., Leyden, A., Blinkhorn, P.W., Denham, V., 1993. Quantification and Distribution of Lipid in Archaeological Ceramics: Implications for Sampling Potsherds for Organic Residue Analysis and the Classification of Vessel Use. *Archaeometry* 35, 211–223.
- Charters, S., Evershed, R.P., Quye, A., Blinkhorn, P.W., Reeves, V., 1997. Simulation Experiments for Determining the Use of Ancient Pottery Vessels: the Behaviour of Epicuticular Leaf Wax During Boiling of a Leafy Vegetable. *J. Archaeol. Sci.* 24, 1–7.
- Cheynier, V., Dueñas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J.-M., Sarni-Manchado, P., Fulcrand, H., 2006. Structure and Properties of Wine Pigments and Tannins. *Am. J. Enol. Vitic.* 57, 298–305.
- Cobabe, E.A., Pratt, L.M., 1995. Molecular and isotopic compositions of lipids in bivalve shells: A new prospect for molecular paleontology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 87–95.
- Colombini, M.P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., Ribechini, E., 2003. The Characterization of Paints and Waterproofing Materials from the Shipwrecks Found at the Archaeological Site of the Etruscan and Roman Harbour of Pisa (Italy). *Archaeometry* 45, 659–674.

- Colombini, M.P., Giachi, G., Modugno, F., Ribechini, E., 2005a. Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchem. J.*, XI Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry 79, 83–90.
- Colombini, M.P., Modugno, F. (Eds.), 2009. *Organic mass spectrometry in art and archaeology*. Wiley, Chichester, West Sussex, 37–74.
- Colombini, M.P., Modugno, F., Ribechini, E., 2005b. Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae. *J. Mass Spectrom.* 40, 675–687.
- Colombini, M.P., Modugno, F., Ribechini, E., 2005. Organic mass spectrometry in archaeology: evidence for Brassicaceae seed oil in Egyptian ceramic lamps. *J. Mass Spectrom.* 40, 890–898.
- Colombini, M.P., Modugno, F., 2009. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons.
- Condamin, J., Formenti, F., 1978. Détection du contenu d'amphores antiques (huiles, vin). Etude méthodologique. *Rev. Archéom.* 2, 43–58.
- Condamin, J., Formenti, F., Metais, M.O., Michel, M., Blond, P., 1976. The Application of Gas Chromatography to the Tracing of Oil in Ancient Amphorae. *Archaeometry* 18, 195–201.
- Connan, J., Nissenbaum, A., 2003. Conifer tar on the keel and hull planking of the Ma'agan Mikhael Ship (Israel, 5th century BC): identification and comparison with natural products and artefacts employed in boat construction. *J. Archaeol. Sci.* 30, 709–719.
- Copley, M.S., Berstan, R., Dudd, S.N., Docherty, G., Mukherjee, A.J., Straker, V., Payne, S., Evershed, R.P., 2003. Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 100, 1524–1529.
- Copley, M.S., Bland, H.A., Rose, P., Horton, M., Evershed, R.P., 2005. Gas chromatographic, mass spectrometric and stable carbon isotopic investigations of organic residues of plant oils and animal fats employed as illuminants in archaeological lamps from Egypt. *Analyst* 130, 860–871.
- Copley, M.S., Hansel, F.A., Sadr, K., Evershed, R.P., 2004. Organic residue evidence for the processing of marine animal products in pottery vessels from the pre-colonial archaeological site of Kasteelberg D east, South Africa. *South Afr. J. Sci.* 100, 279–283.
- Corr, L.T., Richards, M.P., Jim, S., Ambrose, S.H., Mackie, A., Beattie, O., Evershed, R.P., 2008. Probing dietary change of the Kwäday Dän Ts'inchj individual, an ancient glacier body from British Columbia: I. Complementary use of marine lipid biomarker and carbon isotope signatures as novel indicators of a marine diet. *J. Archaeol. Sci.* 35, 2102–2110.
- Craig, O.E., Forster, M., Andersen, S.H., Koch, E., Crombé, P., Milner, N.J., Stern, B., Bailey, G.N., Heron, C.P., 2007. Molecular and Isotopic Demonstration of the Processing of Aquatic Products in Northern European Prehistoric Pottery*. *Archaeometry* 49, 135–152.
- Craig, O.E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Taché, K., Clarke, L., Thompson, A., Altoft, D.T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, C.P., Jordan, P., 2013. Earliest evidence for the use of pottery. *Nature* 496, 351–354.
- Craig, O.E., Steele, V.J., Fischer, A., Hartz, S., Andersen, S.H., Donohoe, P., Glykou, A., Saul, H., Jones, D.M., Koch, E., Heron, C.P., 2011. Ancient lipids reveal continuity in culinary practices across the transition to agriculture in Northern Europe. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 108, 17910–17915.
- Curtis, R.I., 2009. Umami and the foods of classical antiquity. *Am. J. Clin. Nutr.* 90, 712S–718S.
- Curtis, R.I., 1988. Spanish trade in salted fish products in the 1st and 2nd centuries AD. *Int. J. Naut. Archaeol.* 17, 205–210.
- Dallongeville, S., Garnier, N., Casasola, D.B., Bonifay, M., Rolando, C., Tokarski, C., 2010. Dealing with the identification of protein species in ancient amphorae. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 3053–3063.
- Davies, R.W., 1970. Some Roman medicine. *Med. Hist.* 14, 101–106.
- DeBolt, S., Cook, D.R., Ford, C.M., 2006. l-Tartaric acid synthesis from vitamin C in higher plants. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 5608–5613.
- De Luca, R., Miriello, D., Pecci, A., Domínguez-Bella, S., Bernal-Casasola, D., Cottica, D.,

- Bloise, A., Crisci, G.M., 2015. Archaeometric Study of Mortars from the Garum Shop at Pompeii, Campania, Italy. *Geoarchaeology* 30, 330–351.
- De Peacock & Williams, 1899. *Corpus Inscriptionum Latinarum*, bande XV
- Desbat, A., 1998. l'arrêt des importations Dressel 1 en gaule. *Actes Congrès Istres* 31–36.
- Desse-Berset, N., Desse, J., 2000. Salsamenta, garum et autres préparations de poissons. Ce qu'en disent les os. *Mélanges Ecole Fr. Rome Antiq.* 112, 73–97.
- Dimitrakoudi, E.A., Mitkidou, S.A., Urem-Kotsou, D., Kotsakis, K., Stephanidou-Stephanatou, J., Stratis, J.A., 2011. Characterization by gas chromatography–mass spectrometry of diterpenoid resinous materials in Roman-age amphorae from northern Greece. *Eur. J. Mass Spectrom.* 17, 581–591.
- Duce, C., Orsini, S., Spepi, A., Colombini, M.P., Tiné, M.R., Ribechini, E., 2015. Thermal degradation chemistry of archaeological pine pitch containing beeswax as an additive. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 111, 254–264.
- Dudd, S.N., Evershed, R.P., 1998. Direct Demonstration of Milk as an Element of Archaeological Economies. *Science* 282, 1478–1481.
- Dudd, S.N., Regert, M., Evershed, R.P., 1998. Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Org. Geochem.* 29, 1345–1354.
- Evershed, R.P., 1999. Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 354, 19–31.
- Evershed, R.P., 1993. Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeol.* 25, 74–93.
- Evershed, R.P., Copley, M.S., Marks, N.D., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S. A., Crossman Z., 2002. Chemistry of Archaeological Animal Fats. *Acc. Chem. Res.* 35, 660–668.
- Evershed, R.P., Copley, M.S., Dickson, L., Hansel, F.A., 2008. Experimental Evidence for the Processing of Marine Animal Products and Other Commodities Containing Polyunsaturated Fatty Acids in Pottery Vessels. *Archaeometry* 50, 101–113.
- Evershed, R.P., Heron, C., Charters, S., Goad, L.J., 1992. The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation, application. *Proc. Br. Acad.* 77, 187–208.
- Evershed, R.P., Heron, C., Goad, L.J., 1990. Analysis of organic residues of archaeological origin by high-temperature gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst* 115, 1339–1342.
- Evershed, R.P., Jerman, K., Eglinton, G., 1985. Pine wood origin for pitch from the Mary Rose. *Nature* 314, 528–530.
- Evershed, R., Stott, A.W., Raven, A., Dudd, S.N., Charters, S., Leyden, A., 1995. Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Tetrahedron Lett.* 36, 8875–8878.
- Fish Men Discover a 2,200-years-old Greek Ship, 1954. *Natl. Geographic Mag.* 1–36.
- Flamini, R., 2003. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part I: Polyphenols. *Mass Spectrom. Rev.* 22, 218–250.
- Font, J., Salvadó, N., Butí, S., Enrich, J., 2007. Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Anal. Chim. Acta* 598, 119–127.
- Formenti, F., Duthel, J., 1996. The analysis of wine and other organics inside amphoras of the Roman period, in: *The Origins and Ancient History of Wine*. Gordon and Breach, pp. 80–85.
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Rohwedder, W.K., Khambay, B.P.S., Garwood, R.F., Weedon, B.C.L., 1977. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry: I. Methyl oleate. *Lipids* 12, 901–907.
- Garnier, N., Richardin, P., Cheynier, V., Regert, M., 2003. Characterization of thermally assisted hydrolysis and methylation products of polyphenols from modern and archaeological vine derivatives using gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 493, 137–157.
- Garnier, N., Silvino, T., Casasola, D.B., 2011. L'identification du contenu des amphores: huile, conserves de poissons et poissonage, *Société française d'étude de la céramique antique*

- en Gaule, Actes du congrès d'Arles, 2-5 juin, Marseille, 397–416.
- Garnier, N., Valamoti, S.M., 2016. Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Northern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany. *J. Archaeol. Sci.* 74, 195–206.
- Grivetti, L.E., 1996. Wine; The food with two faces, in: *The Origins and Ancient History of Wine*. Gordon and Breach, pp. 9–22.
- Guasch-Jané, M.R., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuela-Raventós, R.M., 2006a. First evidence of white wine in ancient Egypt from Tutankhamun's tomb. *J. Archaeol. Sci.* 33, 1075–1080.
- Guasch-Jané, M.R., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuela-Raventós, R.M., 2006b. The origin of the ancient Egyptian drink Shedeḥ revealed using LC/MS/MS. *J. Archaeol. Sci.* 33, 98–101.
- Guasch-Jané, M.R., Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuela-Raventós, R.M., 2004. Liquid Chromatography with Mass Spectrometry in Tandem Mode Applied for the Identification of Wine Markers in Residues from Ancient Egyptian Vessels. *Anal. Chem.* 76, 1672–1677.
- Guenoche, A., Hesnard, A., 1983. Typologie d'amphores romaines par une méthode logique de classification. *Comput. Humanit.* 17, 185–198.
- Guitart, R., Silvestre, A.M., Mateo, R., Guerrero, X., 1999. Comparative study on the fatty acid composition of two marine vertebrates: striped dolphins and loggerhead turtles. *Comp. Biochem. Physiol. Part B* 124, 439–443.
- Hamilton, R.J., Kalu, C., Prisk, E., Padley, F.B., Pierce, H., 1997. Chemistry of free radicals in lipids. *Food Chem.*, 193–199.
- Hansel, F.A., Bull, I.D., Evershed, R.P., 2011. Gas chromatographic mass spectrometric detection of dihydroxy fatty acids preserved in the “bound” phase of organic residues of archaeological pottery vessels. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 1893–1898.
- Hansel, F.A., Copley, M.S., Madureira, L.A.S., Evershed, R.P., 2004. Thermally produced ω -(*o*-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Lett.* 45, 2999–3002.
- Hansel, F.A., Evershed, R.P., 2009. Formation of dihydroxy acids from *Z*-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Lett.* 50, 5562–5564.
- Hansson, M.C., Foley, B.P., 2008. Ancient DNA fragments inside Classical Greek amphoras reveal cargo of 2400-year-old shipwreck. *J. Archaeol. Sci.* 35, 1169–1176.
- Hanuš, L.O., Ben-Yehoshua, S., 2013. Analysis of resinous material present on an alabaster lid excavated from Nabataean Moa in the Arava valley. *Arab. Archaeol. Epigr.* 24, 232–236.
- Heron, C., Craig, O.E., Luquin, A., Steele, V.J., Thompson, A., Piličiauskas, G., 2015. Cooking fish and drinking milk? Patterns in pottery use in the southeastern Baltic, 3300–2400 cal BC. *J. Archaeol. Sci.* 63, 33–43.
- Heron, C., Evershed, R.P., Goad, L.J., 1991. Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *J. Archaeol. Sci.* 18, 641–659.
- Heron, C., Nilsen, G., Stern, B., Craig, O., Nordby, C., 2010. Application of lipid biomarker analysis to evaluate the function of “slab-lined pits” in Arctic Norway. *J. Archaeol. Sci.* 37, 2188–2197.
- Hjulström, B., Isaksson, S., Henni, A., 2006. Organic Geochemical Evidence for Pine Tar Production in Middle Eastern Sweden During the Roman Iron Age. *J. Archaeol. Sci.* 33, 283–294.
- Izzo, F.C., Zendri, E., Bernardi, A., Balliana, E., Sgobbi, M., 2013. The study of pitch via gas chromatography–mass spectrometry and Fourier-transformed infrared spectroscopy: the case of the Roman amphoras from Monte Poro, Calabria (Italy). *J. Archaeol. Sci.* 40, 595–600.
- James, A.T., Martin, A.J.P., 1952. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem. J.* 50, 679–690.
- Jerković, I., Marijanović, Z., Gugić, M., Roje, M., 2011. Chemical Profile of the Organic

- Residue from Ancient Amphora Found in the Adriatic Sea Determined by Direct GC and GC-MS Analysis. *Molecules* 16, 7936–7948.
- Jong, I.E.D.D., Dauvillier, M.M.S., Roman, W.B., 1961. On the formation of adipocere from fats. *Antonie Van Leeuwenhoek* 27, 337–361.
- Kagawa, Y., Nishizawa, M., Suzuki, M., Miyatake, T., Hamaoto, T., Goto, K., Motonaga, E., Izumikawa, H., Hirata, H., Ebihara, A., 1982. Eicosapolyenoic Acids of Serum Lipids of Japanese Islanders with Low Incidence of Cardiovascular Diseases. *J. Nutr. Sci. Vitaminol. (Tokyo)* 28, 441–453.
- Kimpe, K., Jacobs, P.A., Waelkens, M., 2001. Analysis of oil used in late Roman oil lamps with different mass spectrometric techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fat. *J. Chromatogr. A* 937, 87–95.
- Krausz, S., Millereux, C., 2016. L'oppidum de Châteaumeillant (Cher) Mediolanum 2016 Fouille programmée annuelle (No. Vol. 2 FIGURES). Ministère de la Culture.
- Laubenheimer, F., 1989. Le vin gaulois. *Rev. Études Anciennes* 91, 5–22.
- Levadoux, L., 1956. Les populations sauvages et cultivées de *Vitis vinifera*. *Ann. L'ammélioration Plantes Cultiv.* 6, 50–110.
- Long, L., 1987. Les épaves du Grand Congloué. [Etude du journal de fouille de Fernand Benoit]. *Archaeonautica* 7, 9–36.
- Mandy, B., Godard, C., Sandoz, G., Krausz, S., Genin, M., Thirion, P., Picon, M., Monin, M., 2016. Chapitre 3. Les fossés du plateau de la Sarra, in: Goudineau, C. (Ed.), *Aux origines de Lyon, DARA. Alpara*, Lyon, pp. 37–94.
- Manen, J.-F., Bouby, L., Dalnoki, O., Marinval, P., Turgay, M., Schlumbaum, A., 2003. Microsatellites from archaeological *Vitis vinifera* seeds allow a tentative assignment of the geographical origin of ancient cultivars. *J. Archaeol. Sci.* 30, 721–729.
- Marchand-Geneste, N., Carpy, A., 2003. Theoretical study of the thermal degradation pathways of abietane skeleton diterpenoids: aromatization to retene. *J. Mol. Struct. Theochem.* 635, 55–82.
- Margaritis, E., Jones, M., 2008. Olive oil production in Hellenistic Greece: the interpretation of charred olive remains from the site of Tria Platania, Macedonia, Greece (fourth–second century b.c.). *Veg. Hist. Archaeobotany* 17, 393–401.
- Margaritis, E., Jones, M., 2006. Beyond cereals: crop processing and *Vitis vinifera* L. Ethnography, experiment and charred grape remains from Hellenistic Greece. *J. Archaeol. Sci.* 33, 784–805.
- Martínez-Tomé, M., Jiménez, A.M., Ruggieri, S., Frega, N., Strabbioli, R., Murcia, M.A., 2001. Antioxidant Properties of Mediterranean Spices Compared with Common Food Additives. *J. Food Prot.* 64, 1412–1419.
- Matikainen, J., Kaltia, S., Ala-Peijari, M., Petit-Gras, N., Harju, K., Heikkilä, J., Yksjärvi, R., Hase, T., 2003. A study of 1,5-hydrogen shift and cyclization reactions of an alkali isomerized methyl linolenate. *Tetrahedron* 59, 567–573.
- Mattingly, D. j., 1990. Paintings, Presses and Perfume Production at Pompeii. *Oxf. J. Archaeol.* 9, 71–90.
- McGovern, P.E., 2007. *Ancient wine: the search for the origins of viticulture*, 4. print., 1. paperback print. ed. Princeton Univ. Press, Princeton.
- McGovern, P.E., Glusker, D.L., Exner, L.J., Voigt, M.M., 1996. Neolithic resinated wine. *Nature* 381, 480–481.
- McGovern, P.E., Hartung, U., Badler V., R., Glusker D., L., Exner L., J., 1997. The beginnings of winemaking and viticulture in the ancient Near East and Egypt. Museum's Applied Science Center for Archaeology (MASCA), USA, University of Toronto on the Late Uruk period at Godin Tepe, IRN, Museum's Applied Science Center for Archaeology (MASCA), USA.
- McGovern, P.E., Luley, B.P., Rovira, N., Mirzoian, A., Callahan, M.P., Smith, K.E., Hall, G.R., Davidson, T., Henkin, J.M., 2013. Beginning of viticulture in France. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 10147–10152.
- McGovern, P.E., Michel, R.H., 1996. The analytical and archaeological challenge of detecting ancient wine; two case studies from the ancient Near East, in: *The Origins and Ancient*

- History of Wine. Gordon and Breach, pp. 57–66.
- McGovern, P.E., Mirzoian, A., Hall, G.R., 2009. Ancient Egyptian herbal wines. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106, 7361–7366.
- McGovern, P.E., Zhang, J., Tang, J., Zhang, Z., Hall, G.R., Moreau, R.A., Nuñez, A., Butrym, E.D., Richards, M.P., Wang, C., Cheng, G., Zhao, Z., Wang, C., 2004. Fermented beverages of pre- and proto-historic China. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 101, 17593–17598.
- Méthodes classiques et méthodes formelles dans l'étude des amphores, 1977. , Collection de l'École française de Rome: 32. Rome: École française de Rome.; Paris: diffusion de Boccard. 1977.
- Michael, W.R., Alexander, J.C., Artman, N.R., 1966. Thermal reactions of methyl linoleate. I. Heating conditions, isolation techniques, biological studies and chemical changes. *Lipids* 1, 353–358.
- Michel, R.H., McGovern, P.E., Badler, V.R., 1993. The first wine & beer. Chemical detection of ancient fermented beverages. *Anal. Chem.* 65, 408A–413A.
- Middleton, W.D., Barba, L., Pecci, A., Burton, J.H., Ortiz, A., Salvini, L., Suárez, R.R., 2010. The Study of Archaeological Floors: Methodological Proposal for the Analysis of Anthropogenic Residues by Spot Tests, ICP-OES, and GC-MS. *J. Archaeol. Method Theory* 17, 183–208.
- Miller, N.F., 2008. Sweeter than wine? The use of the grape in early western Asia. *Antiquity* 82, 937–946.
- Modugno, F., Ribechini, E., Colombini, M.P., 2006. Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20, 1787–1800.
- Monagas, M., Suárez, R., Gómez-Cordovés, C., Bartolomé, B., 2005. Simultaneous Determination of Nonanthocyanin Phenolic Compounds in Red Wines by HPLC-DAD/ESI-MS. *Am. J. Enol. Vitic.* 56, 139–147.
- Mottram, H.R., Dudd, S.N., Lawrence, G.J., Stott, A.W., Evershed, R.P., 1999. New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the classification of degraded animal fats preserved in archaeological pottery. *J. Chromatogr. A* 833, 209–221.
- Norme européenne en 16085, 2012. Comité européen de normalisation.
- Olmer, F., 2010. Amphores en Gaule aux I^{er} et II^{es} siècles avant notre ère. Aspects épigraphiques, quantitatifs et économiques. ROMA 2008 Int. Congr. Class. Archaeol. Meet. Cult. Anc. Mediterr., 67-81.
- Olmer, F., 2003. Les amphores de Bibracte, 2 Le commerce du vin chez les Éduens d'après les timbres d'amphores. *Glux-En-Glenne Bibracte* 375.
- Olmer, F., Bohbot, H., Joliot, C., Mathe, C., 2015. Histoire d'épave. Origine, fonction et destin de la cargaison d'amphores du Grand Congloué 2.
- Olsson, M., Isaksson, S., 2008. Molecular and isotopic traces of cooking and consumption of fish at an Early Medieval manor site in eastern middle Sweden. *J. Archaeol. Sci.* 35, 773–780.
- Orban, E., Di Lena, G., Navigato, T., Casini, I., Marzetti, A., Caproni, R., 2002. Seasonal changes in meat content, condition index and chemical composition of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) cultured in two different Italian sites. *Food Chem.* 77, 57–65.
- Osete-Cortina, L., Doménech-Carbó, M.T., 2006. Study on the effects of chemical cleaning on pinaceae resin-based varnishes from panel and canvas paintings using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76, 144–153.
- Passi, S., Cataudella, S., Di Marco, P., De Simone, F., Rastrelli, L., 2002. Fatty Acid Composition and Antioxidant Levels in Muscle Tissue of Different Mediterranean Marine Species of Fish and Shellfish. *J. Agric. Food Chem.* 50, 7314–7322.
- Pastorova, I., van der Berg, K.J., Boon, J.J., Verhoeven, J.W., 1997. Analysis of oxidised diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 43, 41–57.
- Paterson, J., 1982. "Salvation from the Sea": Amphorae and Trade in the Roman West. *J.*

- Roman Stud. 72, 146–157.
- Patrick, M., de Koning, A.J., Smith, A.B., 1985. Gas Liquid Chromatographic Analysis of Fatty Acids in Food Residues from Ceramics Found in the Southwestern Cape, South Africa. *Archaeometry* 27, 231–236.
- Pecci, A., Cau Ontiveros, M.Á., Garnier, N., 2013a. Identifying wine and oil production: analysis of residues from Roman and Late Antique plastered vats. *J. Archaeol. Sci.* 40, 4491–4498.
- Pecci, A., Cau Ontiveros, M.Á., Valdambri, C., Inserra, F., 2013b. Understanding residues of oil production: chemical analyses of floors in traditional mills. *J. Archaeol. Sci.* 40, 883–893.
- Pecci, A., D'Andria, F., 2014. Oil production in Roman times: residue analysis of the floors of an installation in Lecce (southern Italy). *J. Archaeol. Sci.* 46, 363–371.
- Pecci, A., Giorgi, G., Salvini, L., Cau Ontiveros, M.Á., 2013c. Identifying wine markers in ceramics and plasters using gas chromatography–mass spectrometry. *Experimental and archaeological materials. J. Archaeol. Sci.* 40, 109–115.
- Piot, C., 2001. La réutilisation des amphores: contribution à l'histoire économique et à la vie religieuse dans le Sud-Ouest de la Gaule. *Munibe* 53, 87–99.
- Prato, E., Biandolino, F., 2012. Total lipid content and fatty acid composition of commercially important fish species from the Mediterranean, Mar Grande Sea. *Food Chem.* 131, 1233–1239.
- Prokes, L., 2007. Identification of Some Adhesives and Wood Pyrolysis Products of Archaeological Origin by Direct Inlet Mass Spectrometry. *Chem Anal Wars.* 52, 700–713.
- Regert, M., Bland, H.A., Dudd, S.N., Bergen, P. van, Evershed, R.P., 1998. Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 265, 2027–2032.
- Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C., Rolando, C., 2003. Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Meas. Sci. Technol.* 14, 1620.
- Regert, M., Rolando, C., 2002. Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 74, 965–975.
- Regert, M., Vacher, S., Moulherat, C., Decavallas, O., 2003. Adhesive Production and Pottery Function During the Iron Age at the Site of Grand Aunay (Sarthe, France). *Archaeometry* 45, 101–120.
- Reunanen, M., Ekman, R., Heinonen, M., 2009. Analysis of Finnish Pine Tar and Tar from the Wreck of Frigate St. Nikolai. *Holzforsch. - Int. J. Biol. Chem. Phys. Technol. Wood* 43, 33–39.
- Robinson, N., Evershed, R.P., Higgs, W.J., Jerman, K., Eglinton, G., 1987. Proof of a pine wood origin for pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan shipwrecks: application of analytical organic chemistry in archaeology. *Analyst* 112, 637–644.
- Romanus, K., Baeten, J., Poblome, J., Accardo, S., Degryse, P., Jacobs, P., De Vos, D., Waelkens, M., 2009. Wine and olive oil permeation in pitched and non-pitched ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos, Turkey. *J. Archaeol. Sci.* 36, 900–909.
- Roman, Y., Rancoule, G., 1977. Les amphores de Sestius de La Lagaste (Aude) et de sa région 10, *Revue archéologique de Narbonnaise*, 247–261.
- Rontani, J.-F., Volkman, J.K., 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Org. Geochem.* 34, 1–35.
- Saberi, H., 2011. Cured, Smoked, and Fermented: Proceedings of the Oxford Symposium on Food and Cooking, 2010. Oxford Symposium.
- Sánchez, A., Cañabate, M.L., Lizcano, R., 1998. Archaeological and chemical research on sediments and ceramic at pomideportivo (Spain): An Integrated Approach. *Archaeometry* 40, 341–350.
- Savay-Guerraz, H., Thioc, C., Degueule, J.-M., Baudrand, M.-N., 2013. Le musée gallo-romain de Lyon. Fage éditions, Lyon.
- Schuller, W.H., Lawrence, R.V., 1961. Air Oxidation of Resin Acids. III. The Photosensitized

- Oxidation of Neoabietic Acid and the Configurations of the Pine Gum Resin Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2563–2570.
- Schuller, W.H., Moore, R.N., Lawrence, R.V., 1960. Air Oxidation of Resin Acids. II. The Structure of Palustric Acid and its Photosensitized Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1734–1738.
- Sealey, P.R., Tyers, P.A., 1989. Olives from Roman Spain: A Unique Amphora find in British Waters. *Antiqu. J.* 69, 53–72.
- Simic, M.G., Jovanovic, S.V., Niki, E., 1992. Mechanisms of Lipid Oxidative Processes and Their Inhibition, in: *Lipid Oxidation in Food*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, 14–32.
- Singleton, V.L., 1996. an enologist's commentary on Ancient wines, in: *The Origins and Ancient History of Wine*. Gordon and Breach, 67–78.
- Sirof, V., Oseredczuk, M., Bemrah-Aouachria, N., Volatier, J.-L., Leblanc, J.-C., 2008. Lipid and fatty acid composition of fish and seafood consumed in France: CALIPSO study. *J. Food Compos. Anal.* 21, 8–16.
- Smriga, M., Mizukoshi, T., Iwahata, D., Eto, S., Miyano, H., Kimura, T., Curtis, R.I., 2010. Amino acids and minerals in ancient remnants of fish sauce (garum) sampled in the "Garum Shop" of Pompeii, Italy. *J. Food Compos. Anal.* 23, 442–446.
- Steele, V.J., 2013. Organic residues in archaeology - the highs and lows of recent research. *Archaeol. Chem. VIII ACS Symp. Series* 1147.
- Stern, B., Heron, C., Tellefsen, T., Serpico, M., 2008. New investigations into the Uluburun resin cargo. *J. Archaeol. Sci.* 35, 2188–2203.
- Suh, J.H., Niu, Y.S., Hung, W.-L., Ho, C.-T., Wang, Y., 2017. Lipidomic analysis for carbonyl species derived from fish oil using liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta* 168, 31–42.
- Taniasuri, F., Lee, P.-R., Liu, S.-Q., 2016. Induction of simultaneous and sequential malolactic fermentation in durian wine. *Int. J. Food Microbiol.* 230, 1–9.
- Tchernia, A., 1986. *Le vin de l'Italie romaine. Essai d'histoire économique d'après les amphores*, Bibliothèque des écoles françaises d'Athènes et de Rome. École française de Rome.
- Tchernia, A., 1986. *Le vin de l'Italie romaine: essai d'histoire économique d'après les amphores*, Bibliothèque des écoles françaises d'Athènes et de Rome. Ecole française de Rome, Roma.
- Trousset, P., 1998. Garum, in: Camps, G. (Ed.), *Encyclopédie berbère*. Éditions Peeters, pp. 2972–2974.
- Twede, D., 2002. Commercial Amphoras: The Earliest Consumer Packages? *J. Macromarketing* 22, 98–108.
- Università di Siena, École française de Rome (Eds.), 1989. *Amphores romaines et histoire économique: dix ans de recherche: actes du colloque de Sienne, 22-24 mai 1986*, Collection de l'École française de Rome. Ecole française de Rome; Diffusion de Boccard, Roma: Paris.
- Van Neer, W., Lernau, O., Friedman, R., Mumford, G., Polome, J., Waelkens, M., 2004. Fish remains from archaeological sites as indicators of former trade connections in the Eastern Mediterranean. *Paléorient* 30, 101–147.
- Vivier, M.A., Pretorius, I.S., 2002. Genetically tailored grapevines for the wine industry. *Trends Biotechnol.* 20, 472–478.
- Will, E., 1977. The Ancient Commercial Amphora. *Archaeology* 30, 264–278.
- Will, E.L., 1979. The Sestius amphoras: a reappraisal. *J. Field Archaeol.* 6, 339–350.
- Zlateva, B., Rangelov, M., 2015. Chemical analysis of organic residues found in Hellenistic time amphorae from SE Bulgaria. *J. Appl. Spectrosc.* 82, 221–227.
- Zohary, D., Hopf, M., Weiss, E., 2012. *Domestication of Plants in the Old World: The origin and spread of domesticated plants in Southwest Asia, Europe, and the Mediterranean Basin*, Fourth Edition. ed. Oxford University Press, Oxford, New York.

Annexes

Annexe 1 Listes des amphores

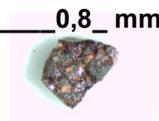
Référence	Photo		Prélèvement	Date du prélèvement
GC2.SN.1			Poix	2010
GC2.SN.2				
GC2.SN.3				
GC2.SN.4				
GC2.SN.5				
GC2.SN.6				
GC2.SN.7				
GC2.SN.8				
GC2.SN.9				
GC2.SN.10				
GC2.SN.11				

Tableau 28 Liste des amphores du Grand Congloué 2 (1)

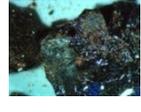
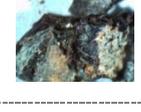
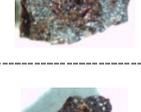
Référence	Photo	Prélèvement	Date du prélèvement
24268	 	Poix Tesson	2015
Li2,83	 		
24270	 		
24210	 		
24265	 		
24255	 		
24281	 		
24251			
24252			

Tableau 29 Liste des amphores du Grand Congloué 2 (2)

Référence	Photo	Timbres		Carton
20-1020-7?		SES	Sigma	V.I. 1984 (2° campagne) A Amphore DR, 1 isolé (lèvre)
24-951-96		SEST	Hache	
20-1027-173		STES	Etoile	
22-1019-103		STES	Etoile	
196-AMT456 ou 25-714		SES	Couronne de chêne	
24-935-45		STES	Couronne de chêne	V.I. 1985 Fosse'2 Carroyage métrique D 83
23-943-114		SES	Etoile	
24-951-164		SEST	Palme	Non renseigné
23-1017-127 ou 24-351-127		SES	Etoile	V.I. 1985 Fosse'2 Carroyage métrique P3
20-1031-80		SES	Caducée/Fourche	V.I. 1985 Fosse'2 Carroyage métrique P4

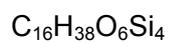
Tableau 30 Liste des amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon (1)

Référence	Photo	SES	Timbres	Carton
22-1008-158		SES	Caducée/Fourche	V.I. 1985 Fosse'2 Carroyage métrique P5
25-949-172		SES	Sigma	
25-949-176		SES	Sigma	
l(ou 20)-955-189 ou 169		SES	Hache	
20-1031-77		SES	Hache	Non renseigné
21-1018-85		SES	Etoile	
21-1018-170		SES	Palme	
20-1020-39 2T		SES	Caducée	

Tableau 31 Liste des amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon (2)

Annexe 2 Les spectres de masse de quelques composés identifiés

Acide tartrique 4TMS



438 g.mol⁻¹

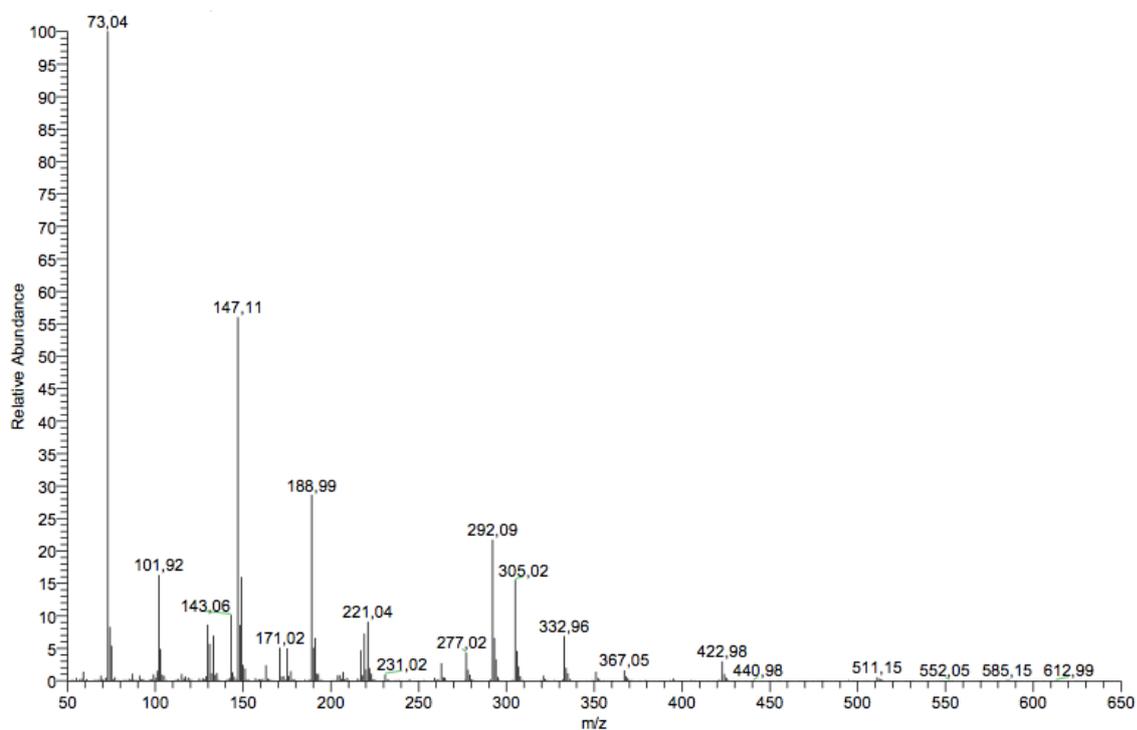
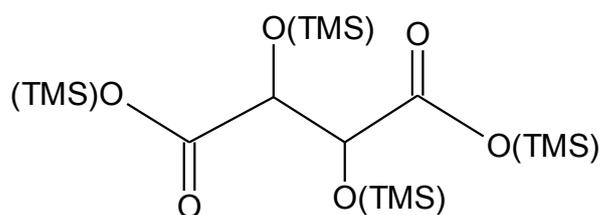


Figure 59 Spectre de masse obtenu d'acide tartrique 4TMS

Acide syringique 2TMS

$C_{15}H_{26}O_5Si_2$

342 g.mol^{-1}

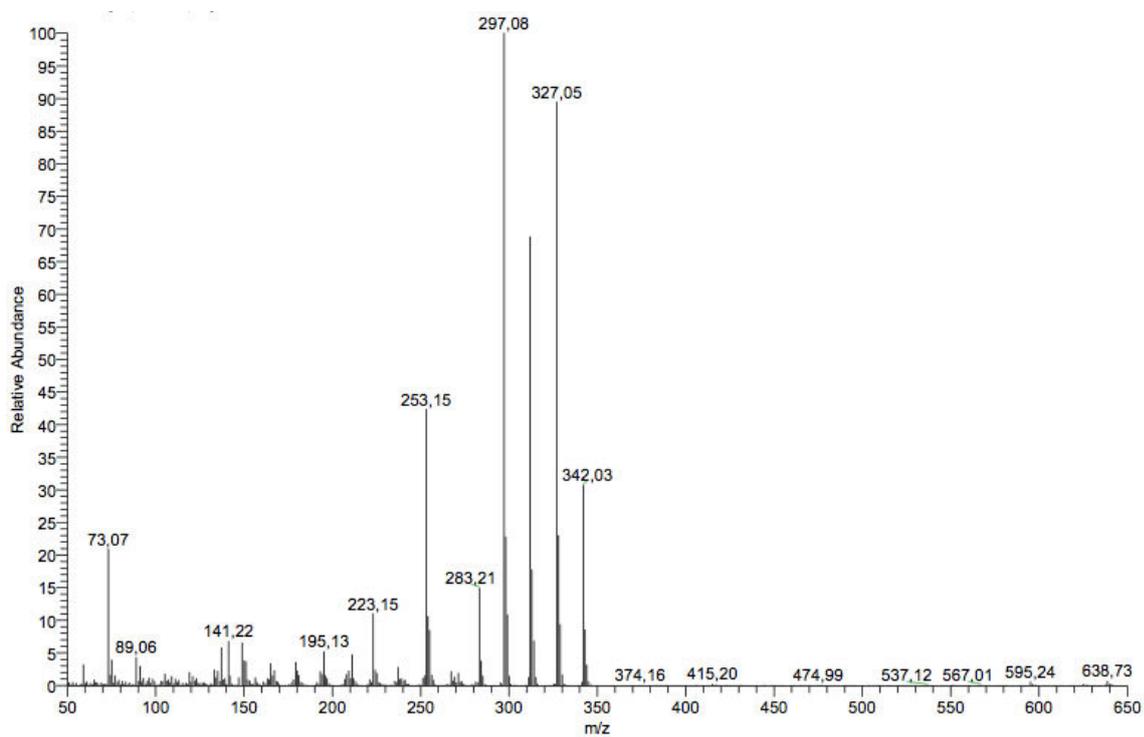
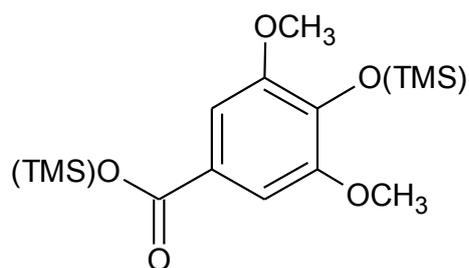


Figure 60 Spectre de masse obtenu d'acide syringique 2TMS

Annexe 3 Les amphores du Grand Congloué 2

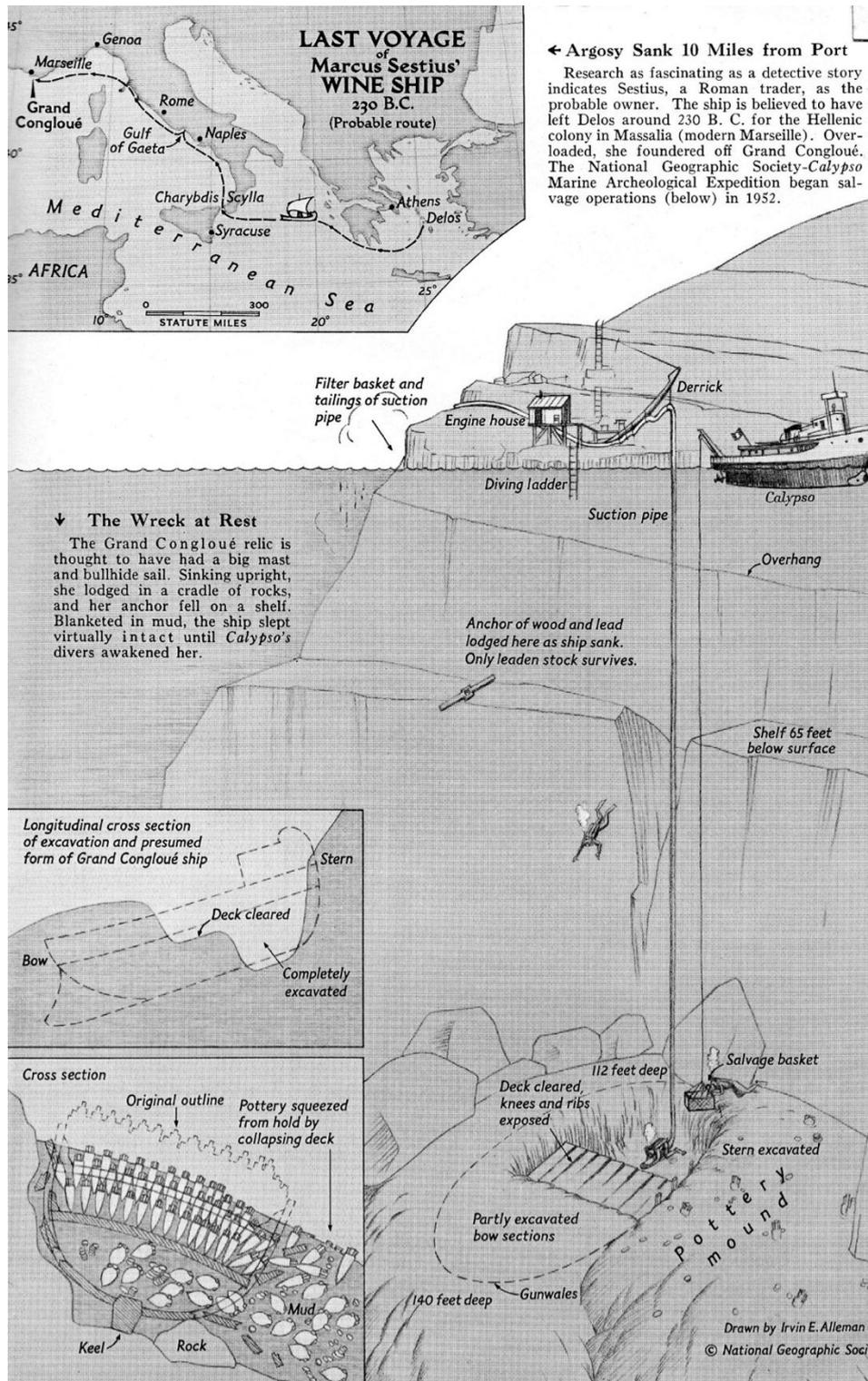


Figure 61 Illustration d'un pont situé entre les deux cargaisons par Klevin E. Alielan ("Fish Men Discover a 2,200-years-old Greek Ship," 1954)

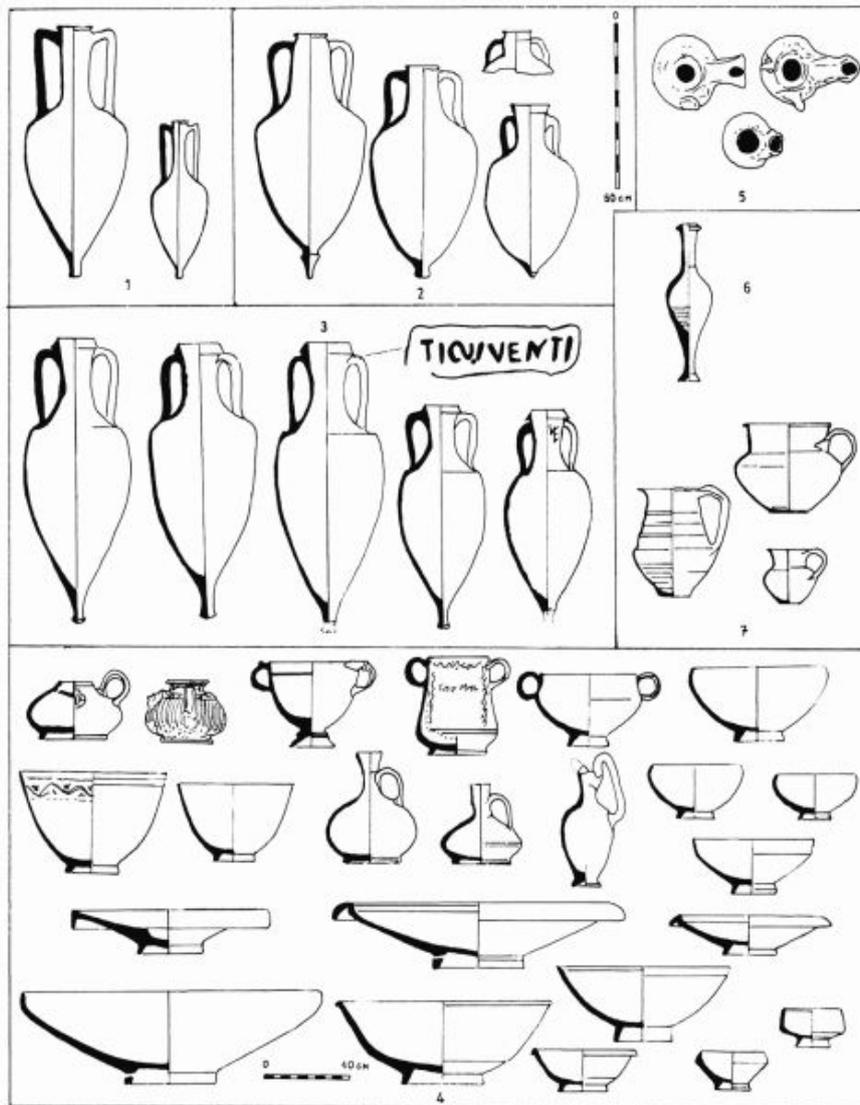


Figure 62 Les objets de l'épave du Grand Congloué 1
(Long, 1987)

- (Fig.62.2) 7 amphores anépigraphes ; deux amphores de Cnide, deux amphores rhodiennes à col court, une gréco-italique, une amphore de Chios et une amphore de Diskos
 (Fig.62.3) Plus 400 amphores gréco-italiques de deux dimensions et ses certaines timbres étaient TI.Q.IVENTI.
 (Fig.62.4) 7000 de plupart vaisselles décorées palmettes de campanienne A, mais une trentaine de formats étaient modèles différents.
 (Fig.62.5) 3 lampes companiennes sans anses
 (Fig.62.6) Les fragments des balsamaires aux productions d'Ischia
 (Fig.62.7) Quelque urne de la Méditerranée occidentale

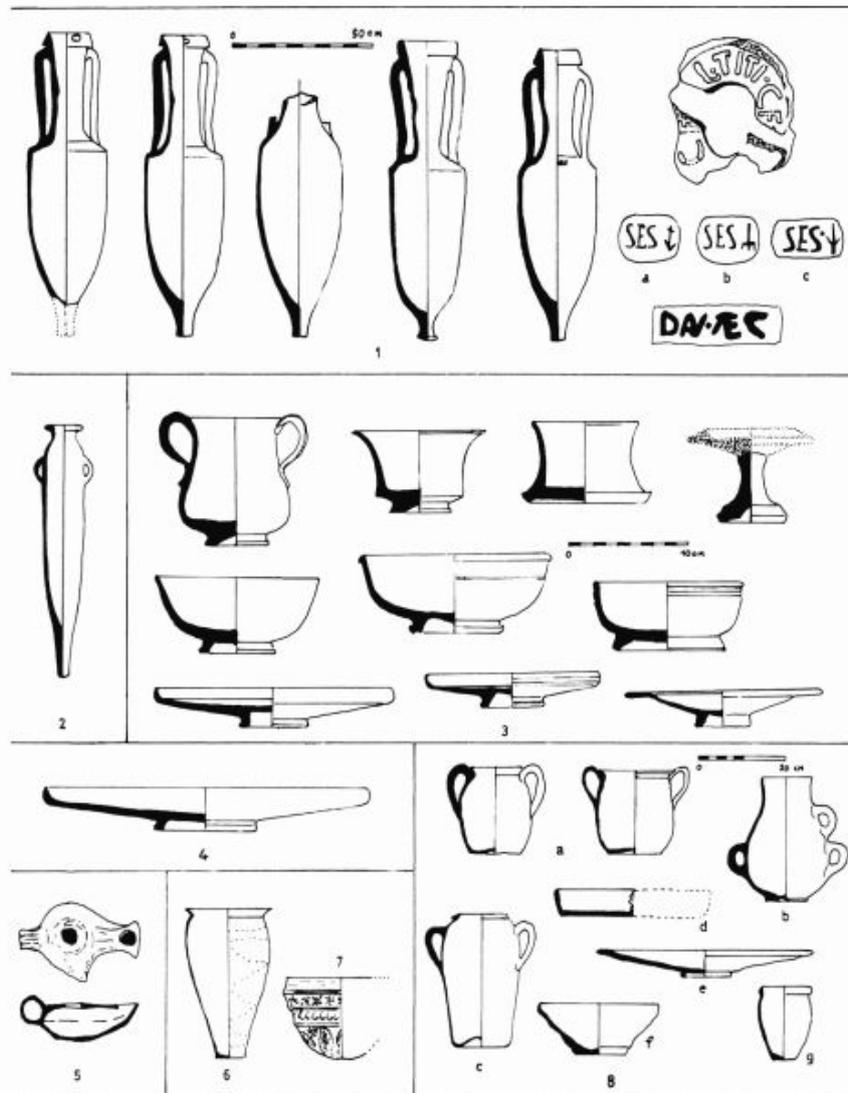


Figure 63 Les objets de l'épave du Grand Congloué 2
(Long, 1987)

- (Fig.63.2) 2 amphores puniques dans la partie des amphores italiennes
 (Fig.63.3) Une quinzaine vases de campanienne C et une seule assiette formait Lamboglia 6 en campanienne B.
 (Fig.63.4) 3 céramiques de campanienne C et une grande assiette formait Lamboglia 7.
 (Fig.63.5) 2 lampes en pâte grise et une des deux en plus vernis noir
 (Fig.63.6) Les fragments de deux ou trois gobelets en campanienne B
 (Fig.63.7) Les fragments de bols hellénistiques à reliefs
 (Fig.63.8) Les pièces en poterie commune (assiettes, plats, coupes, cruches, jars, bols tripodes, mqrmites)

Les différentes conservations des amphores du Grand Congloué 2

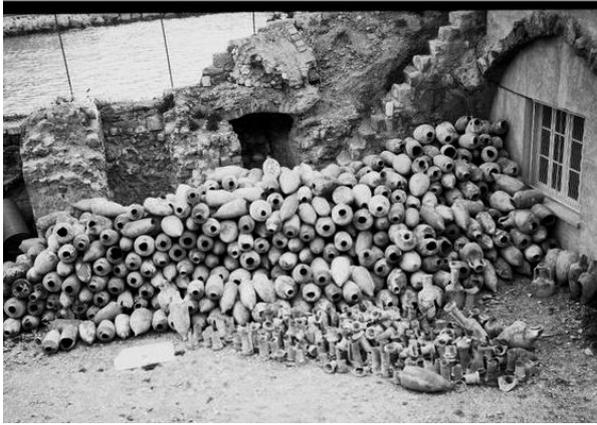


Figure 64 Les amphores du Grand Congloué 2 en 1955
(Ministère de la culture – base mémoire)

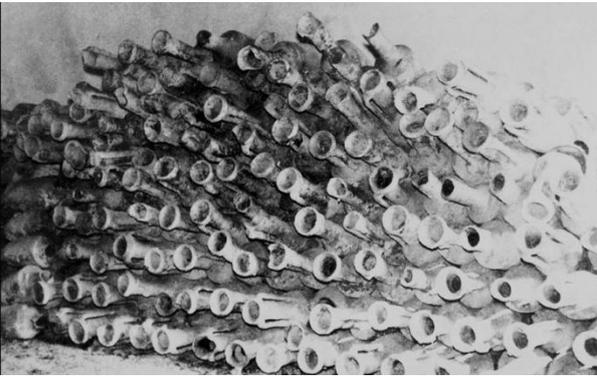


Figure 65 Les amphores du Grand Congloué 2 en 1965
(Ministère de la culture – base mémoire)



Figure 66 Les amphores du Grand Congloué 2 en 2010
(C.Mathe)



Figure 67 Les amphores du Grand Congloué 2 en 2015
(H.Fujii)

Annexes 4 Les amphores des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon

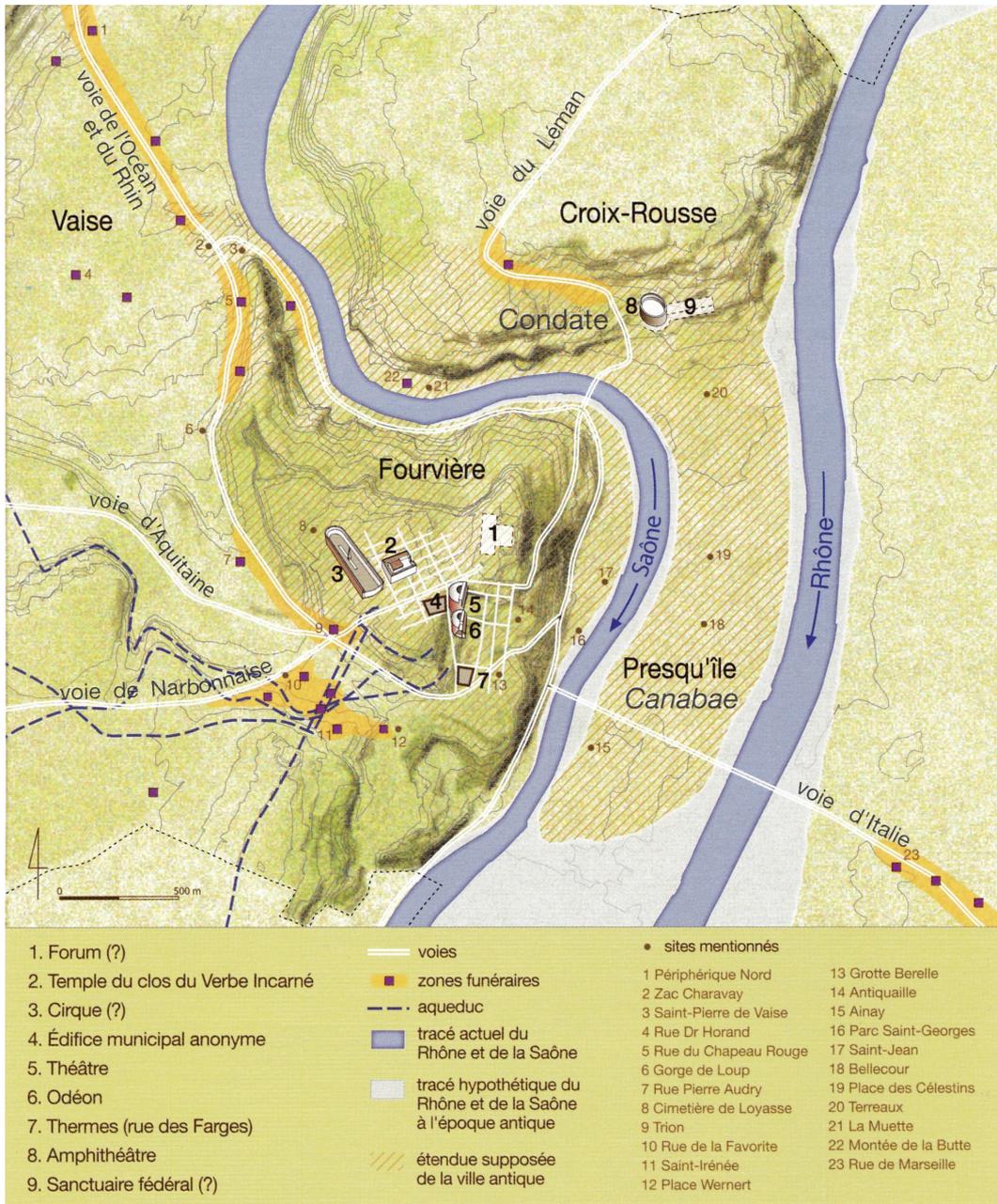


Figure 68 Plan de Lyon au deuxième siècle ap. J.-C.
 (Savay-Guerraz *et al.*, 2013)

Résumé

Ce travail porte sur la caractérisation des matériaux présents à l'intérieur d'amphores romaines. Il avait pour but de déterminer à la fois la nature de la matière étanchéissante des parois internes, mais aussi d'identifier leur contenu.

Pour mener à bien cette étude, divers outils analytiques ont été employés tel l'infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ou bien encore la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM). Divers protocoles d'extraction ont été testés et optimisés en fonction des différentes classes chimiques de composés recherchés, comme par exemple pour la caractérisation de la présence de vin (ex : les acides tartrique et syringique) ou bien d'huile d'olive (acides oléique, palmitique, stéarique, ...).

Ce travail préliminaire a été réalisé sur un ensemble d'amphores romaines dites de référence, c'est-à-dire dont le contenu était avéré.

Dans un second temps, les résultats obtenus ont été appliqués à des cas d'étude d'amphores du type Dressel 1 datant de la fin du II^{ème} siècle ou du début du I^{er} siècle av. J.-C, estampillées du timbre *Sestius*. Elles provenaient de Cosa en Étrurie, l'actuelle Toscane.

Les premiers échantillons étudiés correspondent à des amphores Dressel 1A de l'épave du Grand Congloué 2. L'étude en IR-TF a indiqué différentes bandes de matière organique, comme la liaison chimique de O-H à partir de l'acide carboxylique, C-H du groupe méthylène et C-O de l'ester méthylique. L'étude réalisée par CPG-SM a révélé des diterpènes, tels que l'acide déhydroabiétique et le rétène qui sont des marqueurs diterpéniques de la famille des Pinacées. Des dérivés esters méthyliques ont été également caractérisés. Cela indique une poix obtenue par pyrogénéation de bois résineux (*Pinus* sp.). L'extraction du contenu a été optimisée et la technique par CPG-SM a été appliquée avec succès. On a observé la présence d'acide tartrique et d'acide syringique (principaux marqueurs du vin) dans la poix située en surface intérieure, mais aussi dans la matière des tessons.

D'autres échantillons proviennent d'amphores Dressel 1C, retrouvées dans le complexe archéologique des fossés du « Verbe-Incarné » de Lyon. Pour vérifier leur contenu en vin, la technique de CPG-SM a été utilisée. Les résultats obtenus semblent confirmer la présence de vin. Enfin le dernier lot concerne des tessons amphores provenant de l'Oppidum de Châteaumeillant. Parmi les échantillons étudiés, l'un d'entre eux a particulièrement attiré notre attention de par la présence de vin et de résine sandaraque (*Tetraclinis articulata*).

Mots-clés : amphore romaine, Dressel 1, *Sestius*, vin, huile d'olive, extraction, IR-TF, CPG-SM, poix, diterpénoïdes, acide tartrique, acide syringique, acides gras.

Abstract

This work relates the characterization of materials inside Roman amphorae. It aimed to determine at once the waterproofing material on the internal walls, but also to identify their content.

In this way, different analytical tools were used as infrared spectroscopy (FT-IR) and gas chromatography (GC/MS). Several types of extraction were tested to optimize the results concerning for example the presence of wine (tartric and syringic acids) or olive oil (oleic, palmitic, stearic acids,...).

This preliminary work has been developed with reference Roman amphorae, i.e. whose content was known.

In a second time, the obtained results were applied to case studies: amphorae « Dressel 1 type » dating from the end of the IInd century or the beginning of Ist century BC, with the stamp « *Sestius* ». They come from Cosa in Étrurie, the current Tuscany.

The first studied samples correspond to amphorae Dressel 1A of the wreck of Grand Congloué 2. The study with FT-IR indicated different bands concerning organic matter, as the chemical link O-H from carboxylic acid, C-H of the methylene group and C-O of the methyl ester. The study carried out by GC-MS showed diterpenoids, such as dehydroabietic acid and retene, which are diterpenic markers of Pinaceae family. Methyl ester by products were also characterized. It reveals a pitch pyrogenically prepared from resinous wood (*Pinus* sp.). The extraction of the contents was optimized and GS-MS technique was successfully applied. We observed the presence of tartric and syringic acids (main markers of wine) in the pitched internal walls surface, but also in the potsherd matter.

Other samples come from amphorae Dressel 1C found in the archaeological site of the gaps of the « Verbe Incarné » in Lyon. To verify their contents with wine, the GS-MS technique was used. The obtained results seem to confirm the presence of wine. Finally the last group concerns amphora shards coming from the Oppidum of Châteaumeillant. Among the studied samples, one of them was particularly interesting, revealing the presence of wine and sandarac resin (*Tetraclinis articulata*).

Key-words : Roman amphora, Dressel 1, *Sestius*, wine, olive oil, extraction, FT-IR, GC/MS, pitch, diterpenoids, tartric acid, syringic acid, fatty acids.