

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»**



**«ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΗ  
ΚΕΡΑΜΙΚΗ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ»**

**ΚΡΑΝΙΔΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ**

**ΡΟΔΟΣ  
ΙΟΥΝΙΟΣ 2018**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ  
ΤΜΗΜΑ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ»**

**«ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΗ  
ΚΕΡΑΜΙΚΗ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ »**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Νικόλαος Ζαχαριάς – Πανεπ. Πελοποννήσου  
ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ : Ιωάννης Λυριτζής – Πανεπ. Αιγαίου  
Γεώργιος Φακορέλλης – ΤΕΙ Αθήνας**

**ΚΡΑΝΙΔΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ**

**ΡΟΔΟΣ  
ΙΟΥΝΙΟΣ 2018**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Ζαχαριά, που με βοήθησε σημαντικά στην επιλογή του κατάλληλου θέματος διπλωματικής, βάσει των γνώσεων και ενδιαφερόντων μου. Η βοήθειά του καθ'όλη τη διάρκεια της συγγραφής μου υπήρξε καταλυτική, με συνεχή καθοδήγηση, ενθάρρυνση και χρήσιμες συμβουλές και παρατηρήσεις, τόσο ως προς τη δομή όσο και ως προς το περιεχόμενο της διπλωματικής. Οφείλω να ευχαριστήσω εγκάρδια την κ. Μαρία Ρούμπου που μου παρείχε σημαντικό υλικό στο οποίο δεν είχα πρόσβαση η ίδια, αλλά ακόμη και αδημοσίευτο υλικό, για προσωπική μου χρήση και πληροφόρηση. Εκτιμώ ιδιαίτερα τη διάθεση που έδειξε, παρ'όλο που δεν αποτελούσε διδάσκουσα του ΠΜΣ, να μου προσφέρει κάθε δυνατή βοήθεια, χωρίς την οποία το Β' μέρος της διπλωματικής μου θα ήταν εξαιρετικά ελλιπές. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Λυριτζή και τον κ. Φακορέλλη για τη συμμετοχή τους στη συμβουλευτική επιτροπή, αλλά και το σύνολο των διδασκόντων του ΠΜΣ που με τις ενδιαφέρουσες διαλέξεις τους με εισήγαγαν στο χώρο της Αρχαιομετρίας και καλλιέργησαν τον ενθουσιασμό και το ενδιαφέρον μου για τον επιστημονικό αυτό κλάδο. Ευχαριστώ ακόμη την κ. Παπαγεωργοπούλου και τον κ. Καραπαναγιώτη που με προθυμία με βοήθησαν να κατανοήσω ζητήματα σχετικά με την ανασύσταση της παλαιοδιατροφής, τη μελέτη του DNA και τις οργανικές χρωστικές, απαντώντας σε απορίες και παρέχοντάς μου βοηθητικό υλικό. Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη και την υπομονή που επέδειξαν σε όλο το διάστημα συγγραφής της εργασίας, αλλά και φίλους – συναδέλφους για τις ενδιαφέρουσες απόψεις και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ / SUMMARY.....	1/2
-------------------------	-----

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3-12
---------------	------

### Α' ΜΕΡΟΣ: ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΣΕ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΟΥΣ

#### ΚΕΦ. 1: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ....13-38

1.1 Οργανικές χρωστικές.....	13
1.2 Υπολείμματα ειδών διατροφής.....	18
1.3 Αρχαίο DNA.....	23
1.4 Ρητίνες και πίσσες.....	25
1.4.1 Ρητίνες.....	25
1.4.2 Πίσσες.....	29
1.5 Κηροί.....	32
1.6 Καλλυντικές και φαρμακευτικές ουσίες.....	33

#### ΚΕΦ. 2: ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ.....39-66

2.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM).....	40
2.2 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry – MS).....	42
2.3 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography – GC).....	45
2.3.1 Αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μαζών λόγου ισοτόπων με καύση (Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectroscopy – GC/C/IRMS).....	49
2.3.2 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία Μάζας με πυρόλυση (Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry – Py-GC/MS).....	52
2.4 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης/Απόδοσης (High Pressure/ Performance Liquid Chromatography – HPLC).....	54
2.5 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία ( InfraRed Spectroscopy-IR).....	58
2.6 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού <sup>13</sup> C (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy <sup>13</sup> C - <sup>13</sup> C NMR).....	63

## **Β' ΜΕΡΟΣ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ**

### **ΚΕΦ. 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΣΤΟΝ**

### **ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.....67-99**

- 3.1 Μελέτη αγγείων από τη Μεθώνη Περίας.....67
- 3.2 Αναλύσεις μαγειρικών σκευών από το Ακρωτήρι.....71
- 3.3 Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε αγγεία από το Χρυσοκάμινο Κρήτης.....73
- 3.4 Χημικές αναλύσεις κεραμικής από τη Β. Ελλάδα για τη μελέτη των διατροφικών συνηθειών.....80
- 3.5 Χημικές αναλύσεις κεραμικών σκευών από τη Β. Ελλάδα για τη μελέτη συγκολλητικών υλικών.....83
- 3.6 Άλλες μελέτες στον ελλαδικό χώρο
  - \* Όρος Κεφάλι – Κρήτη.....89
  - \* Αναλύσεις σε 3 μαγειρικά σκεύη – Μακρύγιαλος.....89
  - \* Χημικές αναλύσεις πύθων – Β. Ελλάδα.....90
  - \* Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε ψευδόστομο αμφορίσκο από την Τουρλωτή – Κρήτη.....90
  - \* Ταυτοποίηση χρωστικών ουσιών σε αγγεία από το εργαστήριο παρασκευής βαφών–Αλατσομούρι Κρήτης.....91
  - \* Αναλύσεις σε αγγεία από την Τούμπα Θεσσαλονίκης.....92
  - \* Αναλύσεις σε αγγεία-κυψέλες από τα Ίσθμια.....93
  - \* Χημικές αναλύσεις πύθων από την Τούμπα Θεσσαλονίκης.....93
  - \* Αναλύσεις DNA σε 2 αμφορείς από το ναυάγιο της Χίου.....94
  - \* Αναλύσεις DNA σε αμφορείς από ναυάγια.....94
  - \* Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε κεραμική από το Σπήλαιο της Δράκαινας.....95
  - \* Χημικές αναλύσεις μαγειρικών σκευών από τη Θήβα.....95
  - \* Μελέτη κεραμικής από τον Μακρύγιαλο για την επιβεβαίωση χρήσης πίσσας σημύδας στην Τελική Νεολιθική.....96

* Χημικές αναλύσεις αγγείων από τον Μόγλο – Κρήτη.....	96
* Χημικές αναλύσεις σε αποθηκευτικά αγγεία – Θήβα.....	97
* Χημικές αναλύσεις κεραμικών σκευών για την ανίχνευση και ταυτοποίηση αλκοολούχων ποτών–διάφορες θέσεις.....	97
* Αναλύσεις κεραμικών από Μυκηναϊκό νεκροταφείο στην Αγία Σωτηρία– Αρχαία Νεμέα.....	99
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>100</b>
<b>ΠΑΡ. Α' : Χρωματογραφήματα δειγμάτων.....</b>	<b>106</b>
<b>ΠΑΡ. Β' : Εικόνες.....</b>	<b>116</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ.....</b>	<b>121</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μια βιβλιογραφική έρευνα που εντάσσεται στο ευρύτερο πλαίσιο της αρχαιομετρίας. Εστιάζεται στη μελέτη της αρχαιολογικής κεραμικής, δεδομένου ότι τα κεραμικά σκεύη και τα θραύσματά τους είναι τα ευρήματα που συναντώνται περισσότερο στις ανασκαφές, τόσο σε συχνότητα όσο και σε αριθμό. Ταυτόχρονα αποτελούν αξιόλογη αρχαιολογική μαρτυρία, καθότι η μελέτη τους φωτίζει πολλές πτυχές της ζωής και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στο παρελθόν, κάποιες από τις οποίες είναι η διατροφή, το εμπόριο, η οικονομία και η τέχνη. Μέχρι πρόσφατα, οι γνώσεις μας για τον τρόπο χρήσης των κεραμικών σκευών βασίζονταν σε βιβλιογραφικές πηγές, στο context των ευρημάτων και σε κατηγοριοποιήσεις της κεραμικής σύμφωνα με την τυπολογία και τον τρόπο κατασκευής τους. Στην παρούσα εργασία η μελέτη της κεραμικής ακολουθεί μια διεπιστημονική προσέγγιση, με τα οργανικά υπολείμματα των κεραμικών αγγείων να τίθενται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, καθώς η ταυτοποίηση των υπολειμμάτων αυτών είναι ο μοναδικός τρόπος να γνωρίζουμε με βεβαιότητα το πραγματικό περιεχόμενο, και συνεπώς τον τρόπο χρήσης του εκάστοτε σκεύους. Αναφέρονται εν συντομία τα είδη των οργανικών υπολειμμάτων που ενδέχεται να περιέχονται σε κεραμικά σκεύη, όπως χρωστικές ουσίες φυτικής-ζωικής προέλευσης, υπολείμματα τροφής και αλκοολούχα ποτά, φαρμακευτικά και καλλυντικά σκευάσματα, και περιγράφονται λεπτομερώς οι βασικές μέθοδοι εντοπισμού και ταυτοποίησης των ουσιών αυτών. Η συγκέντρωση των σημαντικότερων, κατά τη γνώμη μου, μελετών που έχουν γίνει στον ελλαδικό χώρο, βοηθά στο σχηματισμό μιας πιο ολοκληρωμένης εικόνας του τρόπου ζωής στο παρελθόν. Τα αποτελέσματα των εργασιών που παρουσιάζονται αλλάζουν κάποια δεδομένα, συμπληρώνουν τις γνώσεις μας και αμφισβητούν κάποιες άλλες, ενώ θέτουν και νέα ερωτήματα, παρακινώντας έτσι την περαιτέρω διερεύνηση ζητημάτων που παραμένουν θολά και δυσερμήνευτα.

## SUMMARY

This thesis is a literature review survey which belongs to the broader field of Archaeometry. The survey focuses on the study of archaeological pottery, given the fact that ceramic pots and sherds are the most common findings of excavations. At the same time, they are significant archaeological records because studying them we can shed light on various aspects of life and activities of people in the past, some of which are diet, economy, trade and art. Until recently, the basis of our knowledge about the ways in which different types of ceramic pots were being used in the past, were the written sources and a general grouping of ceramic vessels, based on their typology, the context and their manufacturing techniques. In this thesis has been chosen an interdisciplinary approach for the study of pottery, and the attention is focused on the organic residues, because of the fact that identifying the organic compounds detected on the surface or in the matrix of the vessels is the only way to understand which was their real use. The organic residues which can possibly be found on ceramic pots are mentioned briefly, such as organic dyes, food residues and remnants of beverages, cosmetics and drugs, and then follows a description of the analytical methods which are being utilized for the residues' detection and identification. The gathering of the most important surveys conducted on pottery from various Greek archaeological sites contributes to getting a better insight of the way of living in the past societies. The results presented confirm and enrich our knowledge while in some cases the new data pose questions and lead to the need for new and thorough investigations.



# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## Στόχοι , Μεθοδολογία και Δομή της Διπλωματικής

Η παρούσα διπλωματική έχει ως στόχο να αποτελέσει ένα εύχρηστο εγχειρίδιο, ικανό να πληροφορήσει τον αρχαιολόγο, και όχι μόνο, για την πορεία της αρχαιομετρίας στην Ελλάδα. Ειδικότερα, η έρευνα εστιάζεται στην ανίχνευση και ταυτοποίηση οργανικών υπολειμμάτων σε αρχαιολογική κεραμική με την εφαρμογή αρχαιομετρικών μεθόδων, έναν κλάδο πολλά υποσχόμενο που αναπτύσσεται και εξελίσσεται ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία βασίστηκε σε βιβλιογραφική έρευνα, και χρησιμοποιήθηκε ως επί το πλείστον υλικό από δημοσιευμένα άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά. Η μελέτη που διεξήχθη δε θα μπορούσε να θεωρηθεί σε καμία περίπτωση εξαντλητική, καθότι δεν ήταν δυνατό να συμπεριληφθούν όλες οι μελέτες χημικών αναλύσεων σε κεραμική, στον ελλαδικό χώρο, κυρίως επειδή πολλές από αυτές είναι ακόμη αδημοσίευτες ή σε εξέλιξη. Συνεπώς, έγινε μια προσπάθεια συγκέντρωσης των αποτελεσμάτων διαφόρων ερευνών που θα καλύπτουν μία ευρεία γκάμα όσον αφορά τόσο τις χρονολογικές περιόδους, όσο και τα οργανικά υπολείμματα που εντοπίστηκαν.

Η διάρθρωση της διπλωματικής κρίθηκε απαραίτητο να είναι τέτοια, που θα μπορέσει να εισάγει τον αναγνώστη στο χώρο των χημικών αναλύσεων, και θα του προσφέρει τις βασικές γενικές γνώσεις, απαραίτητες για την κατανόηση των αποτελεσμάτων των μελετών που παρουσιάζονται. Έτσι, μετά από μια σύντομη παρουσίαση της σχέσης και σύνδεσης αρχαιολογίας και θετικών επιστημών στην εισαγωγή, ακολουθεί στο πρώτο κεφάλαιο η παρουσίαση των οργανικών υπολειμμάτων που ανιχνεύονται συνήθως σε αρχαιολογική κεραμική. Περιγράφονται εν συντομία τα φυσικά τους χαρακτηριστικά, η χημική σύσταση και ο τρόπος χρήσης τους στην αρχαιότητα. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι αρχαιομετρικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή χημικών αναλύσεων σε κεραμικά σκεύη, με σκοπό τον εντοπισμό και ταυτοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων. Γίνεται σύντομη αναφορά στην εξέλιξη των μεθόδων ενώ περιγράφεται η οργανολογία και ο τρόπος εφαρμογής τους. Τέλος, στο Β' Μέρος της διπλωματικής παρουσιάζονται οι βασικότερες, κατά τη γνώμη μου, σχετικές εργασίες που έχουν γίνει σε αρχαιολογική κεραμική του ελλαδικού χώρου,

και επιλέχθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να καλύπτεται μία ευρεία γκάμα χρονολογικών περιόδων, περιοχών και κατηγοριών υπολειμμάτων.

## **Θετικές επιστήμες και αρχαιολογία**

Ως Αρχαιολογία ορίζεται η επιστήμη που ασχολείται με τη μελέτη των καταλοίπων του ανθρώπινου παρελθόντος. Με τον εντοπισμό, την καταγραφή και τη μελέτη των ευρημάτων, επιχειρείται η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο αναπτύσσονταν και λειτουργούσαν οι ανθρώπινες κοινωνίες, οι πολιτισμοί, η οικονομία, το εμπόριο κ.ά. Αντικείμενο μελέτης της αρχαιολογίας είναι το σύνολο των δεδομένων που αποτελούν μαρτυρίες του τρόπου ζωής και της συμπεριφοράς των ανθρώπων του παρελθόντος. Στις αρχαιολογικές μαρτυρίες συγκαταλέγονται οι κατασκευές και τα οικοδομήματα, τα τέχνηρα και τα οργανικά και ανόργανα κατάλοιπα που σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα.

Από τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα, άρχισαν να αξιοποιούνται και να εφαρμόζονται στη μελέτη αρχαιολογικών ευρημάτων οι μέθοδοι των θετικών επιστημών και οι νέες τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν σημαντικά μετά το τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου (Stacey R.J., 2009). Η σύμπραξη των επιστημών αυτών με την αρχαιολογία, με σκοπό την επίλυση αρχαιολογικών προβλημάτων, την κατανόηση και ερμηνεία των πολιτισμών, οδήγησε στη γέννηση ενός νέου κλάδου, διεπιστημονικού, αυτού της αρχαιομετρίας. Ορόσημο στην έναρξη αυτής της διεπιστημονικής προσέγγισης για την ερμηνεία του παρελθόντος θεωρείται το 1949, όταν ο Αμερικανός χημικός Willard Libby ανέπτυξε τη μέθοδο χρονολόγησης οργανικών υλικών με ραδιενεργό άνθρακα - <sup>14</sup>C. Έκτοτε, οι μέθοδοι των φυσικών επιστημών στην αρχαιολογία αποτελούν σπουδαίο εργαλείο στα χέρια της επιστημονικής κοινότητας, και πλέον θεωρείται απαραίτητη η εφαρμογή τους για να καθίσταται πιο ολοκληρωμένη μια έρευνα (Dumitriu I. et al., 2011).

Ο όρος «αρχαιομετρία» έκανε την εμφάνισή του για πρώτη φορά στην Οξφόρδη, στη δεκαετία του 1950. Ωστόσο, ήδη από την εποχή της Αναγέννησης, κάποια φυσικά φαινόμενα βρέθηκαν στο επίκεντρο ενδιαφέροντος ορισμένων φυσικών φιλοσόφων και αλχημιστών, οι οποίοι επιχείρησαν και τις πρώτες χημικές αναλύσεις σε αρχαιολογικά υλικά. Τον 17<sup>ο</sup> αιώνα ο Robert Boyle αναφέρθηκε για πρώτη φορά στο

φαινόμενο της θερμοφωταύγειας, περιγράφοντας την εκπομπή φωτός από ένα διαμάντι εάν αυτό θερμανθεί στη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος. Το 1795 ο Γερμανός χημικός Martin Claproth, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Βερολίνου, μελέτησε κράματα υάλων και ρωμαϊκά νομίσματα εφαρμόζοντας χημικές μεθόδους ανάλυσης, ενώ ανέπτυξε και τεχνικές για το χημικό διαχωρισμό του μολύβδου, χαλκού και κασσίτερου (Glascocock M.D., 2016). Οι πρώτες αναλύσεις γίνονταν σε πανεπιστημιακά ιδρύματα και στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα παρατηρείται η έναρξη λειτουργίας κάποιων εργαστηρίων στο εσωτερικό αρχαιολογικών μουσείων.

Το 1896 χρησιμοποιήθηκαν ακτίνες-Χ για να μελετηθούν χρωστικές μολύβδου, και τότε εγκαινιάστηκε η είσοδος της Φυσικής στο αρχαιομετρικό πεδίο. Στα μέσα της δεκαετίας του 1950 ανακαλύφθηκε η μέθοδος της ραδιοχρονολόγησης από τον W.Libby, γεγονός που έθεσε τα θεμέλια για την καθιέρωση των μεθόδων χρονολόγησης (Tomassetti M. et al., 2016). Κατά την ίδια δεκαετία έγιναν και οι πρώτες προσπάθειες εφαρμογής της μεθόδου της θερμοφωταύγειας σε αρχαιολογική κεραμική με σκοπό να χρονολογηθεί. Το 1956, με πρωτοβουλία του Robert Oppenheimer συστάθηκε μια ομάδα, αποτελούμενη από αρχαιολόγους και χημικούς, που εργάστηκε στο Πρίνστον και εξέτασε με ποιο τρόπο και υπό ποιες προϋποθέσεις θα μπορούσαν να εφαρμοστούν πυρηνικές μέθοδοι στην αρχαιολογία. Το ίδιο ήταν και το αντικείμενο ερευνών δύο εργαστηρίων που άρχισαν να λειτουργούν εκείνη την περίοδο, στην Οξφόρδη και στις ΗΠΑ. Από τότε, αυξάνεται συνεχώς η αρχαιομετρική δραστηριότητα στα εργαστήρια των πανεπιστημίων, ενώ αναπτύσσεται και σε αρχαιολογικά μουσεία και αρχαιολογικές σχολές (Romanus K., 2008).

Οι ποικίλες αρχαιομετρικές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί και συνεχώς εξελίσσονται, δίνουν απαντήσεις σε διάφορα αρχαιολογικά ερωτήματα αναφορικά με τη χρονολόγηση αντικειμένων και μνημείων, τη χημική σύσταση και προέλευση υλικών (Gibson L.T., 2005 ; Quinn P. et al., 2010), ενώ δίνουν πληροφορίες και για τους τρόπους και τεχνικές κατασκευής (Ambers J., 2005 ; Kiderlen M. et al., 2017). Μέσα από φυσικοχημικές μεθόδους μπορεί να γίνει και έλεγχος αυθεντικότητας έργων – τεχνουργημάτων, η γνησιότητα των οποίων τίθεται υπό αμφισβήτηση. Γεωφυσικές μέθοδοι καθιστούν δυνατό τον εντοπισμό αρχαίων κατασκευών, δομών και αντικειμένων χωρίς να γίνει ανασκαφή, εφαρμόζοντας δηλαδή μεθόδους αεροφωτογράφισης, ηλεκτρικής αντίστασης, radar ανίχνευσης εδάφους κ.ά. Επίσης,

μπορεί να γίνει ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος με τη χρήση των πληροφοριών που εξάγονται από την αρχαιομετρική μελέτη της χλωρίδας, της πανίδας και του κλίματος, ενώ η ίδια η μελέτη του παλαιοπεριβάλλοντος μας δίνει πληροφορίες και για τις διατροφικές συνήθειες των ανθρώπων. Συνεπώς, οι φυσικοχημικές μέθοδοι όταν εφαρμόζονται σε αρχαιολογικά ευρήματα αλλάζουν ή συμπληρώνουν την εικόνα που είχαμε για τους αρχαίους λαούς σχετικά με τη ζωή, την οργάνωση και δομή των κοινωνιών τους, τις επαφές και εμπορικές σχέσεις τους (Λυριτζής Ι., 2005).

### **Οργανικά κατάλοιπα στην αρχαιολογία**

Ως οργανικά κατάλοιπα ορίζονται τα άμορφα υπολείμματα οργανικής φύσεως που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς και αποτελούνται από πολύπλοκης δομής οργανικές ενώσεις με βάση τον άνθρακα. Οι οργανικές ενώσεις μπορούν να απομονωθούν από τους ζωντανούς οργανισμούς αλλά και να παρασκευαστούν τεχνητά. Οι περισσότερες είναι μη υδατοδιαλυτές και αλλοιώνονται σημαντικά αν εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες (Historic England, 2007).

Τα οργανικά κατάλοιπα αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ευρημάτων που μπορεί να φέρει στο φως η αρχαιολογική σκαπάνη. Σε αυτά συγκαταλέγονται κάθε είδους φυτικής ή ζωικής προέλευσης υπολείμματα και ίχνη τους είναι δυνατό να εντοπιστούν σε πολλά αρχαιολογικά υλικά, όπως κεραμικά, μεταλλικά και γυάλινα σκεύη, εργαλεία, οστά, υφάσματα, βαφές κ.ά. Τα οργανικά υπολείμματα είναι αρκετά δύσκολο να διατηρηθούν και να διασωθούν, δεδομένου ότι υπόκεινται σε βιολογική και φυσική-χημική φθορά μέσα στο περιβάλλον ταφής, εξαιτίας της δράσης μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια, έντομα), η οποία όχι μόνο μπορεί να αλλάξει τη μοριακή δομή των συστατικών τους, αλλά προκαλεί και τη σταδιακή βιολογική αποσύνθεσή τους (Gibson L.T., 2005).

Ο εντοπισμός οργανικών καταλοίπων σε αρχαιολογικά ευρήματα παρέχει πληροφορίες τεράστιας σημασίας για τους αρχαίους πολιτισμούς. Για παράδειγμα η αναγνώριση του περιεχομένου μαγειρικών σκευών και αποθηκευτικών αγγείων υποδεικνύει από τι αποτελούνταν η διατροφή των ανθρώπων μιας περιοχής σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο (Oudemans T.F.M. et al., 2007 ; Pingarron L.B. et al,

2014), ενώ και η ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε σκελετικό υλικό είναι καθοριστικής σημασίας για την ανασύσταση της παλαιοδιατροφής (Romanus K., 2008). Η ταυτοποίηση υπολειμμάτων σε εμπορικούς αμφορείς που βρέθηκαν σε χερσαίες περιοχές ή και σε αρχαία ναυάγια, μας δίνει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τα ανταλλάξιμα προϊόντα, προσφέροντάς μας τελικά μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των εμπορικών σχέσεων και συναλλαγών μεταξύ περιοχών και λαών (Historic England, 2007 ; Saliu F. et al., 2014). Ακόμη, τα οργανικά κατάλοιπα που εντοπίζονται σε ανθρωπογενή ιζήματα και σε αποθέσεις απορριμμάτων παίζουν ένα σημαντικό συμπληρωματικό ρόλο στην ανασύνθεση του τρόπου ζωής και των δραστηριοτήτων που λάμβαναν χώρα σε μια περιοχή-οικισμό (Pingarron L.B. et al., 2014 ; Koraka K. & Chaniotakis N., 2003), ιδιαίτερα αν λάβουμε υπόψη ότι τις περισσότερες φορές τα υπολείμματα αυτά εντοπίζονται *in situ* και μπορούμε να είμαστε αρκετά σίγουροι τι συνέβη στη συγκεκριμένη περιοχή (Bull I.D. et al., 2001).

### **Ανάλυση οργανικών καταλοίπων στην Αρχαιομετρία**

Από πολύ νωρίς, τα οργανικά κατάλοιπα αποτέλεσαν αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος για τους αρχαιολόγους , ωστόσο η μελέτη τους ήταν δύσκολη δεδομένης της άμορφης φύσης τους, δηλαδή του γεγονότος ότι δεν παρουσιάζουν σαφή μορφολογικά χαρακτηριστικά που θα μας επέτρεπαν να τα ταυτοποιήσουμε και να τα ταξινομήσουμε με ασφάλεια, χρησιμοποιώντας μικροσκοπικές-μακροσκοπικές μεθόδους (Heron C. & Evershed R.P., 1993). Κάποιοι από τους παράγοντες που δυσχεραίνουν τις προσπάθειες μελέτης των οργανικών υπολειμμάτων είναι οι εξής:

- Συνήθως προέρχονται από φυσικά προϊόντα με χημική σύσταση ιδιαίτερα πολύπλοκη
- Στο μεγάλο χρονικό διάστημα που παραμένουν θαμμένα αλλοιώνονται σημαντικά εξαιτίας της δράσης μικροοργανισμών, ενώ λόγω της παραμονής τους στο έδαφος επέρχεται η σταδιακή αποσύνθεσή τους, που αλλοιώνει τη μοριακή δομή των συστατικών τους (Notarstefano F., 2016).

- Υπόκεινται σε αλλοιώσεις λόγω της φυσικής γήρανσής τους (Colombini M.P. et al., 2012)
- Συχνά τα οργανικά κατάλοιπα έχουν αλλοιωθεί και από τις ανθρώπινες παρεμβάσεις στο παρελθόν (Stacey R.J., 2009), δηλαδή κατά την προσπάθεια των ανθρώπων να επεξεργαστούν ένα φυσικό προϊόν για να το χρησιμοποιήσουν ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες τους (πχ. μαγείρεμα τροφών).
- Τέλος, μεγάλης σημασίας και πολύ συχνή είναι η επιμόλυνση από το περιβάλλον (Heron C. et al., 1991) αλλά και κατά τη διάρκεια και μετά την ανασκαφή, είτε λόγω άμεσης επαφής με τα χέρια, είτε λόγω λανθασμένου τρόπου αφαίρεσης, αποθήκευσης και συντήρησής τους (Saliu F. et al., 2014).

Για τον εντοπισμό και ανάλυση των οργανικών υπολειμμάτων, είναι απαραίτητη η εφαρμογή αρχαιομετρικών μεθόδων. Με τη συνεχή εξέλιξη των αναλυτικών τεχνικών, ιδίως των φασματοσκοπικών και χρωματογραφικών, κατέστη δυνατός ο σαφής και λεπτομερής προσδιορισμός της χημικής σύστασης, άρα και η ταυτοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων. Παρά τις δυσκολίες και τα προβλήματα που προκαλούνται από τους προαναφερθέντες παράγοντες αλλοίωσης, η αναγνώριση και ταυτοποίησή τους είναι δυνατή χάρη στην ύπαρξη, σ'αυτά, κάποιων συστατικών (οργανικών ενώσεων) με χαρακτηριστική δομή, που διατηρούνται αναλλοίωτα στο πέρασμα του χρόνου και παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες (Stacey R.J., 2009). Τα συστατικά αυτά ονομάζονται μοριακοί βιοδείκτες (biomarkers) και έχουν ένα ρόλο “δακτυλικού αποτυπώματος” των οργανικών ουσιών (Ruffell A., 2002 ; Roffet-Salque M. et al., 2017). Η παρουσία τους σε ένα αρχαίο δείγμα είναι ανάλογη εκείνης σε ένα σύγχρονο δείγμα ίδιας προέλευσης, και η ταυτοποίησή τους γίνεται συγκρίνοντας τη μοριακή δομή των δύο δειγμάτων (Δημητρακούδη Ε., 2009).

## **Η σημασία της κεραμικής στην αρχαιολογία**

Τα κεραμικά σκεύη και τα θραύσματά τους αποτελούν το συνηθέστερο εύρημα σε αρχαιολογικές ανασκαφές, και υπερτερούν εντυπωσιακά σε αριθμό, συγκριτικά με

οποιαδήποτε άλλη κατηγορία ευρημάτων. Αυτό συμβαίνει επειδή η παραγωγή κεραμικών είναι από τις αρχαιότερες και πιο διαδεδομένες δραστηριότητες των ανθρώπων όλων των πολιτισμών, χρησιμοποιούνταν ευρέως στην καθημερινότητα (Notarstefano F., 2016) και φυσικά λόγω της ανθεκτικότητας και της ικανότητάς τους να διατηρούνται σε καλή κατάσταση, ανεξαρτήτου περιβάλλοντος. Η κεραμική λοιπόν βρίσκεται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος των αρχαιολόγων λόγω της συχνότητας εύρεσής της στο πεδίο, αλλά πέραν τούτου, η μελέτη της μπορεί να φωτίσει πολλές όψεις της ζωής στο παρελθόν, όσον αφορά δηλαδή στις κοινωνικο-οικονομικές συνθήκες, την οργάνωση της παραγωγικής διαδικασίας και του εμπορίου, και κατ'επέκταση τις πολιτισμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ περιοχών και λαών (Oudemans T.F.M., 2007).

Για να γίνει κατανοητή και να ερμηνευθεί σωστά η αρχαιολογική πληροφορία που φέρει ένα εύρημα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να γνωρίζουμε ποια ήταν η χρησιμότητα του αντικειμένου στο παρελθόν (Pastorova I. et al., 1993). Έναν από τους σημαντικότερους προβληματισμούς των αρχαιολόγων αποτελεί ο τρόπος χρήσης των αγγείων (Roffet – Salque M., et al., 2017). Μέχρι πρόσφατα, η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τα αγαθά που επεξεργάζονταν, αποθηκεύονταν ή μεταφέρονταν στα κεραμικά σκεύη βασιζόταν στα φυσικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (Notarstefano F., 2016), δηλαδή στη θερμική αντοχή και ανθεκτικότητά τους, στη μορφολογία, το σχήμα και το πάχος των τοιχωμάτων τους (Oudemans T.F.M., 2007) αλλά και στη διακόσμηση. Η παραδοσιακή αρχαιολογική προσέγγιση είχε να κάνει με την αποσκοπούμενη χρήση των αγγείων, δηλαδή τι είδους μελλοντική χρήση του συγκεκριμένου αγγείου είχε στο μυαλό του ο αγγειοπλάστης τη στιγμή που το κατασκεύαζε (Mannoni T., 2005).

Ωστόσο η σύγχρονη διεπιστημονική προσέγγιση στη μελέτη της κεραμικής έχει υποδείξει την ύπαρξη μιας πιο πολύπλοκης σχέσης μεταξύ των ιδιοτήτων των αγγείων και της χρήσης τους, και φαίνεται πως η μελέτη της κεραμικής με βάση μόνο τις φυσικές και μορφολογικές ιδιότητές της μπορεί να οδηγήσει απλά σε μια αρκετά γενική κατηγοριοποίηση, σε κάποιες μεγάλες βασικές κατηγορίες αγγείων (Oudemans T.F.M., 2007). Στην κατηγοριοποίηση αυτή υπάρχουν πολλές εξαιρέσεις, καθώς οι αρχαιομετρικές αναλύσεις έχουν αποδείξει πως κάποιοι τύποι αγγείων που πιστεύαμε ότι χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά για ένα συγκεκριμένο σκοπό, τελικά

είχαν σε αρκετές περιπτώσεις διαφορετικές χρήσεις (Guerra-Doce E., 2006; Pecci A. et al., 2017).

Επιπλέον, εμπόδια στην κατανόηση της χρήσης των κεραμικών σκευών θέτει και το πρόβλημα της πολλαπλής χρήσης τους (Quercia A., 2008). Ένα αγγείο ενδέχεται να χρησιμοποιήθηκε με πολλούς τρόπους για την κάλυψη ποικίλων αναγκών, αλλά είναι επίσης πιθανό να άλλαξε ο τρόπος χρήσης του κατά τη διάρκεια της ζωής του, γιατί κάποια στιγμή κρίθηκε ακατάλληλο για την εξυπηρέτηση του σκοπού για τον οποίο αρχικά κατασκευάστηκε (Romanus K. et al., 2009). Ο μοναδικός, λοιπόν, αξιόπιστος τρόπος απόδειξης του πραγματικού τρόπου χρήσης των σκευών, και διάκρισης μεταξύ αποσκοπούμενης και πραγματικής χρήσης, είναι η αξιοποίηση των μεθόδων που προσφέρει η αρχαιομετρία (Feliu M.J. et al., 2004).

Παρατηρώντας τις μεταβολές-αλλοιώσεις στην επιφάνεια ή στη σύσταση των κεραμικών, μπορούμε να υποθέσουμε με ποιο τρόπο είχε χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν (Notarstefano F., 2016). Σημάδια τριβής-φθοράς, μπορεί να οφείλονται στο ανακάτεμα του περιεχομένου ενός αγγείου κατά την προετοιμασία του φαγητού ή κατά την παρασκευή αλοιφών, φαρμάκων, βαφών κ.ά. Κάποιος αποχρωματισμός του πηλού μπορεί να έχει προκληθεί από την οξείδωση του περιεχόμενου στον πηλό σιδήρου, κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Επίσης, η εναπόθεση αιθάλης στο εξωτερικό των αγγείων μαρτυρεί τη θέρμανσή του, και γίνεται λόγω της υγροποίησης του καπνού που παράχθηκε από την καύση ξύλου. Ωστόσο, τα οργανικά κατάλοιπα στο εσωτερικό των αγγείων είναι αυτά που αποδεικνύουν με πολύ μεγάλη βεβαιότητα την πραγματική χρήση τους. Ο πιο αξιόπιστος τρόπος εντοπισμού και ταυτοποίησης των οργανικών καταλοίπων στο εσωτερικό κεραμικών σκευών είναι οι χημικές αναλύσεις, που άρχισαν να εφαρμόζονται από το 1920/30 αλλά χρησιμοποιούνται ευρέως από τη δεκαετία του '70 (Roffet-Salque M. et al., 2017).

### **Ανάλυση οργανικών καταλοίπων σε κεραμική**

Ένα μεγάλο μέρος των οργανικών καταλοίπων που έρχονται στο φως κατά τη διενέργεια ανασκαφών, εντοπίζονται σε κεραμικά αγγεία σε τρεις βασικές μορφές (Roumprou M., 2017).



- Ως περιεχόμενο σκεύους που διατηρείται *in situ*, και σχηματίστηκε στο εσωτερικό του αγγείου από το υλικό που αυτό περιείχε. Αφορά κυρίως υπολείμματα που σχηματίστηκαν κατά την προετοιμασία, αποθήκευση και κατανάλωση τροφών και ποτών, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις πρόκειται για προϊόντα τεχνικών δραστηριοτήτων, όπως η παρασκευή συγκολλητικών υλικών, βαφών, φαρμακευτικών και καλλυντικών σκευασμάτων κá.
- Ως ορατό κατάλοιπο στην εσωτερική ή εξωτερική επιφάνεια ενός κεραμικού, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση εύρεσης ιχνών καύσιμης ύλης στο εξωτερικό μαγειρικών σκευών ή στο εσωτερικό λύχνων, ή ιχνών χρωστικών οργανικής φύσεως στο εσωτερικό ή/και στο εξωτερικό αγγείων.
- Κατάλοιπα που έχουν απορροφηθεί από τα τοιχώματα του κεραμικού. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα περισσότερα οργανικά που εντοπίζονται σε αγγεία, καθώς τα κεραμικά χαρακτηρίζονται από την τάση να απορροφούν και να διατηρούν εγκλεισμένα στο πορώδες υλικό τους σημαντικές ποσότητες οργανικών υλικών (Oliveira C. & Morais R., 2014).

Στην πλειονότητά τους λοιπόν, τα εντοπιζόμενα σε κεραμικά σκεύη οργανικά υπολείμματα αφορούν τον τρόπο χρήσης των αγγείων, ωστόσο σε ορισμένες περιπτώσεις σχετίζονται με τον τρόπο κατασκευής τους (Oudemans T.F.M., 2007). Πρόκειται δηλαδή αρκετά συχνά για υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη στεγανοποίηση των σκευών, ή για την επιδιόρθωση-επισκευή αγγείων που είχαν σπάσει. Οργανικά υπολείμματα που αφορούν τον τρόπο κατασκευής των αγγείων είναι και εκείνα που προήλθαν από τη διαδικασία της κατεργασίας και διακόσμησης της εξωτερικής τους επιφάνειας.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον των ειδικών όσον αφορά την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε αρχαιολογική κεραμική (Hansson A.M. & Isaksson S., 1994), και μεγάλη έμφαση έχει δοθεί από πολλούς ερευνητές στην ανάλυση των λιπιδίων, επειδή υπάρχουν σε όλους τους ζώντες οργανισμούς (ανθρώπους, φυτά, ζώα, μικροοργανισμούς) και παρουσιάζουν αρκετά μεγάλο βαθμό ανθεκτικότητας και διατήρησης στα αρχαιολογικά περιβάλλοντα, μεγαλύτερο από αυτόν των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και του DNA. Τα λιπίδια συναντώνται πολύ συχνά σε οργανικά κατάλοιπα κεραμικών αγγείων, δεδομένου ότι περιέχονται σε όλα σχεδόν τα προϊόντα ζωικής και φυτικής προέλευσης που

καταναλώνονταν ως τροφή και όχι μόνο (Charters S. et al., 1997). Η συγκέντρωσή τους στο εσωτερικό των τοιχωμάτων εξαρτάται από τη διαπερατότητα του πηλού, από τον τρόπο και συχνότητα χρήσης του στο παρελθόν και από τις μεταβολές στη χημική σύσταση των λιπιδίων εξαιτίας διαγενετικών διεργασιών κατά την περίοδο ταφής τους. Ακόμη πιο ανθεκτικά είναι τα τερπενοειδή (Mc Govern P. & Hall G.R., 2016), μία μεγάλη ομάδα φυσικών προϊόντων που παράγονται από φυτά, βακτήρια, μύκητες κά και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως από την αρχαιότητα έως και σήμερα για τις αρωματικές αλλά και για τις φαρμακευτικές - θεραπευτικές τους ιδιότητες. (Χαμηλάκης Ν. Σ.).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

### 1.1 Οργανικές Χρωστικές

Στην αρχαία τέχνη το χρώμα έπαιζε σπουδαίο ρόλο, που συχνά τείνει να αγνοείται λόγω της κακής διατήρησης των χρωστικών σε όλων των ειδών τα μνημεία και τέχνηρα, όπως τα γλυπτά και ανάγλυφα, οι τοιχογραφίες, τα υφάσματα, τα αγγεία κ.ά. Όσον αφορά τα κεραμικά αγγεία, που είναι το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής, η χρωματική ποικιλομορφία τους οφειλόταν ως επί το πλείστον στο είδος και τη σύσταση του πηλού (περιεκτικότητα σε σίδηρο και τρόπος κατανομής του στο σώμα του πηλού), στις τεχνικές κατασκευής και στον τρόπο πραγματοποίησης της όπτησης (Mirti P. & Davit P., 2004). Το υάλωμα και το επίχρισμα στην εξωτερική επιφάνεια των αγγείων επιτυγχανόταν επίσης με τη χρήση κάποιου άλλου είδους πηλού (Hoffman U., 1962). Οι κεραμείς χρησιμοποιούσαν αρκετές φορές για τη διακόσμηση των αγγείων επίθετα χρώματα, τα οποία παράγονταν μετά από κατάλληλη επεξεργασία διαφόρων ειδών πηλού, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των λευκών ληκύθων όπου το επίθετο λευκό επιτυγχανόταν με την προσθήκη ενός λεπτού στρώματος λευκού πηλού πάνω στο υάλωμα (Noble J.V., 1966). Το επίθετο ερυθρό χρώμα ήταν αποτέλεσμα ανάμιξης ερυθρών οξειδίων κάποιας ανόργανης χρωστικής ουσίας με νερό, και τοποθετούνταν επίσης επάνω στο υάλωμα του αγγείου (Noll W. et al., 1975).

Βλέπουμε λοιπόν ότι δε συνηθιζόταν η χρήση βαφών για την επίτευξη του εκάστοτε χρωματικού αποτελέσματος στα αγγεία, αλλά ακόμη και όταν γινόταν, επρόκειτο για ανόργανες χρωστικές. Αυτό δε σημαίνει πως δεν υπάρχει κανένα παράδειγμα επιλογής βαφών οργανικής προέλευσης για τη διακόσμηση αγγείων, καθώς είναι γνωστές μερικές τέτοιες περιπτώσεις, όπως αυτή μιας ελληνιστικής οινοχόης όπου βρέθηκαν ίχνη οργανικών χρωστικών (Dyer J. et al., 2018). Ωστόσο, ο εντοπισμός υπολειμμάτων χρωστικών ουσιών στα κεραμικά σκεύη δεν αφορά τόσο το χρώμα της εξωτερικής ή εσωτερικής τους επιφάνειας. Πολύ συχνά χρησιμοποιούνταν για την παρασκευή βαφών οργανικής ή ανόργανης προέλευσης, και λόγω της πορώδους φύσεως του πηλού, πολλά συστατικά προσροφούνταν στα τοιχώματα των αγγείων.

Εφαρμόζοντας χημικές αναλυτικές μεθόδους σε υπολείμματα που εντοπίζονται σε κεραμικά σκεύη είναι δυνατή η ανίχνευση και ταυτοποίηση του είδους των χρωστικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή βαφών.

Οι χρωστικές ουσίες διακρίνονται σε οργανικές και ανόργανες. Οι οργανικές, χρησιμοποιήθηκαν από την αρχαιότητα έως και σήμερα για τη βαφή υφασμάτων (Frei K.M. et al., 2010), άλλων οργανικών υλικών (πχ. ξύλου), για τη ζωγραφική του δέρματος (Zaidel D.W., 2018) και φυσικά στην τέχνη. Η προτίμηση των ανόργανων χρωστικών στην τέχνη οφείλεται στο γεγονός ότι οι οργανικές έχουν χαμηλότερη χημική και θερμική αντίσταση, αλλά και ασθενέστερη αντίσταση στις υπεριώδεις ακτίνες και στη διάβρωση. Κάθε φυσική οργανική χρωστική αποτελεί μίγμα δύο ή περισσότερων χρωμοφόρων ενώσεων και μπορεί να είναι φυτικής ή ζωικής προέλευσης, με τις πρώτες να υπερτερούν σημαντικά σε αριθμό. Οι φυτικής προέλευσης χρωστικές προέρχονται από τον κορμό, τα κλαδιά, τα φύλλα ή τα πέταλα των φυτών ενώ οι ζωικής προέλευσης από θαλάσσιους μικροοργανισμούς ή έντομα (Dyer J. et al., 2018). Κάποιες από τις πιο σημαντικές φυσικές οργανικές χρωστικές που γνωρίζουμε ότι έχουν χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα είναι η λάκκα, η πορφύρα, ο κόκκος, η κοκκινίλη (ζωικές), το ριζάρι, η ρεζεντά, ο κρόκος, το ινδικό και η ίσατις (φυτικές).

Η λάκκα είναι μια κόκκινη χρωστική ζωικής προέλευσης (Παρ.Β', Εικ.1α,β), που περιέχεται στις ρητινώδεις εκκρίσεις του εντόμου *kerria lacca* (Kongkachuchay P. et al., 2012). Τα βασικά συστατικά της είναι τα λακκαϊκά οξέα Α και Β, ενώ σε μικρότερες ποσότητες υπάρχουν και τα λακκαϊκά οξέα C, D (φλαβοκερμεσικό οξύ) και E (Chairat M., 2009). Προέρχεται από την ευρύτερη περιοχή της Ινδίας και είναι γνωστή η εισαγωγή της στην ευρωπαϊκή ήπειρο από την αρχαιότητα. Έχει ταυτοποιηθεί σε πολλά αντικείμενα από τον ελλαδικό χώρο αλλά είναι σημαντικό να επισημανθεί η μεγάλη συχνότητα εύρεσής της σε αρχαία αιγυπτιακά υφάσματα (Dyer J. et al., 2018).

Η πορφύρα είναι η πλέον διάσημη και ευρέως διαδεδομένη οργανική χρωστική, που συγκαταλέγεται ανάμεσα στις αρχαιότερες (Clark R.J.H. et al., 1993). Παράγεται από τους αδένες ορισμένων κοχυλιών, της οικογένειας *Muricidae*, τρία είδη της οποίας απαντώνται στη Μεσόγειο (Παρ.Β', Εικ.2, 3α,β και 4). Οι αδένες τους περιέχουν

χρωμογόνα συστατικά που όταν έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο μετατρέπονται, μέσω χημικών αντιδράσεων, σε χρωμοφόρα συστατικά, που ανήκουν στην κατηγορία των ινδικοειδών. Περιέχει ινδικοτίνη και ινδιουμπίνη, όπως το ινδικό και η ίσατις, αλλά η πορφύρα περιέχει επιπλέον και τα βρωμιούχα παράγωγα των παραπάνω ενώσεων (Cooksey C.J., 2001). Η απόχρωση που παράγεται διαφέρει ανάλογα με το είδος του κοχυλιού από το οποίο προέρχεται (Naegel L.C.A. & Cooksey C.J., 2002).

Η πορφύρα άρχισε να χρησιμοποιείται στα νησιά του Αιγαίου από τους Μινωίτες, τουλάχιστον από τον 18<sup>ο</sup>/17<sup>ο</sup> αι. π.Χ. και υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές σε πάρα πολλές πηγές, μεταξύ των οποίων και σε κείμενα του Ξενοφώντα, του Αισχύλου, του Αριστοτέλη, αλλά και στα ομηρικά έπη και πινακίδες της Κνωσού (Clark R.J.H. et al., 1993). Παρά τη σπουδαιότητά της και την ύπαρξη πλούσιας βιβλιογραφίας σχετικά με την πορφύρα, τα αρχαιολογικά στοιχεία και οι χημικές αναλύσεις που αποδεικνύουν αδιαμφισβήτητα τη χρήση της στην αρχαιότητα είναι εξαιρετικά περιορισμένες. Έχει ταυτοποιηθεί σε δείγματα από το Ακρωτήρι της Θήρας, από τη Ρόδο, την Κρήτη και ανιχνεύτηκε σε αρκετά ευρήματα των Μακεδονικών τάφων (Vasileiadou A. et al., 2006 ; Karapanagiotis I. et al, 2013 ; Maravelaki-Kalaitzaki P. & Kallithrakas-Kontos N., 2003). Γύρω στα μέσα της πρώτης χιλιετίας μ.Χ. η πορφύρα θεωρούνταν ιδιαίτερα πολύτιμη και αποτελούσε ένδειξη πλούτου (Colombini M.P. et al., 2004), ωστόσο η χρήση της διακόπηκε στα μέσα του 15<sup>ου</sup> αι μ.Χ., όταν επιβλήθηκε από τον πάπα Παύλο ΙΙ η αντικατάστασή της από τον κόκκο.

Ο κόκκος είναι κόκκινη χρωστική που προέρχεται από το έντομο *kermes vermilio* (Παρ.Β', Εικ.5) και για την παρασκευή της βαφής χρησιμοποιούνται τα θηλυκά έντομα και αυγά. Περιέχει κερμεσικό και φλαβοκερμεσικό οξύ, χρωμοφόρα συστατικά και άλλων οργανικών χρωστικών, οι οποίες όμως περιέχουν και άλλες χρωμοφόρες ενώσεις που αποτελούν δείκτες διαφοροποίησης από τον κόκκο. Χρησιμοποιήθηκε από αρχαιοτάτων χρόνων, και η πρώτη γνωστή αναφορά του κόκκου είναι από τους αρχαίους Αιγύπτιους. Ωστόσο ευρεία διάδοση γνώρισε μετά τα μέσα του 15<sup>ου</sup> αι. μ.Χ., όταν αντικατέστησε την πορφύρα, μετά από επίσημο διάταγμα του πάπα Παύλου ΙΙ. Έκτοτε αναβαθμίστηκε σημαντικά και θεωρήθηκε σύμβολο εξουσίας και πλούτου. Μετά την ανακάλυψη της Αμερικής εκτοπίστηκε και αντικαταστάθηκε πλήρως από τη μεξικανική κοκκινίλη (Jo Kirby-Atkinson, 2017).

Η κοκκινίλη είναι κόκκινη χρωστική που προέρχεται από τα θηλυκά έντομα *daktulopius coccus* (Barnett J.R. et al., 2006) και υπάρχουν 3 είδη: η πολωνική, η αρμενική και η μεξικανική (Παρ.Β', Εικ.6). Τα βασικά συστατικά της είναι το καρμινικό, το κερμεσικό και φλαβοκερμεσικό οξύ, που συναντώνται σε διαφορετικές αναλογίες ανάλογα με το είδος της κοκκινίλης (Chieli A. et al., 2016). Η πολωνική δε γνώρισε ποτέ ιδιαίτερη διάδοση, σε αντίθεση με τη μεξικανική που έγινε εξαιρετικά δημοφιλής και εισήχθη στην ευρωπαϊκή ήπειρο μετά την ανακάλυψη της Αμερικής (1492). Ωστόσο, από ευρήματα στο Περού και το Μεξικό, έχει αποδειχθεί ότι η κοκκινίλη χρησιμοποιούνταν στην αμερικανική ήπειρο ως χρωστική τουλάχιστον 3.000 χρόνια π.Χ. (Krizova H., 2015). Η αρμενική κοκκινίλη διαδόθηκε σημαντικά χάρη στις αναπτυγμένες εμπορικές σχέσεις της περιοχής με την ανατολική Μεσόγειο, και έτσι εξηγείται η ανίχνευσή της σε πολλά τέχναργα που βρέθηκαν στον ελλαδικό χώρο, όπως πολλά Ελληνιστικά και Ρωμαϊκά ειδώλια.

Το ριζάρι (*rubia tinctorum*) είναι κόκκινη βαφή φυτικής προέλευσης που προέρχεται από το ομώνυμο φυτό (Παρ.Β', Εικ.7), δύο είδη του οποίου ευδοκιμούν στην Ελλάδα και γενικότερα στη Μεσόγειο: το κοινό και το άγριο ριζάρι. Όσον αφορά τη χημική σύστασή του, αποτελείται κυρίως από πουρπουρίνη και αλιζαρίνη, αλλά και άλλες χρωμοφόρες ενώσεις σε μικρότερες ποσότητες, όπως η ψευδοπουρπουρίνη και η ρουμπιαντίνη (Ford L. et al., 2018). Η ποσότητα και η αναλογία αυτών των συστατικών σε ένα δείγμα που μελετάται, αποδεικνύει αν πρόκειται για κοινό ή άγριο ριζάρι (Campanella B. et al., 2017). Το κοινό ριζάρι περιέχει αλιζαρίνη σε μεγαλύτερη ποσότητα, ενώ στο άγριο υπερτερεί σημαντικά η πουρπουρίνη (Οικονόμου Ν., 2012). Η χρωστική αυτή φαίνεται ότι έκανε την εμφάνισή της για πρώτη φορά στην αρχαία Αίγυπτο, τουλάχιστον από το 1.500 π.Χ. (De Santis D. & Moresi M., 2007), και από τότε αξιοποιήθηκε στην τέχνη στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Έχει αναφερθεί σε αρχαία κείμενα, όπως του Ιπποκράτη, και έχει ταυτοποιηθεί σε αντικείμενα και έργα τέχνης από την Αίγυπτο, όπως στον τάφο του Φαραώ Τουταγχαμών, την Ιταλία, την Ελλάδα και αλλού (Daniels V. et al. 2014).

Η ρεζεντά ή ρεζεδά είναι κίτρινη χρωστική που προέρχεται από το ομώνυμο φυτό (*reseda luteola*), κοινώς γνωστό ως γαϊδουρόχορτο. Πολύ συχνά γινόταν ανάμιξη της χρωστικής με εκείνη του ινδικού, για την παρασκευή βαφών πράσινου χρώματος (Gilbert K.G., 2003). Βασικό συστατικό της χρωστικής είναι η λουτεολίνη (Cristea D.

et al., 2003 ; Villela A. et al., 2011) αν και περιέχονται σε μικρότερες ποσότητες κι άλλες χρωμοφόρες ενώσεις της κατηγορίας των φλαβονοειδών, όπως η απιγενίνη (Gilbert K.G., 2003). Ανήκει στις αρχαιότερες χρωστικές, καθότι έχει ταυτοποιηθεί ακόμη και σε νεολιθικούς οικισμούς, όπως στη Σουηδία (Cardon D., 2007). Στο χώρο της Μεσογείου φαίνεται ότι διαδόθηκε ευρύτατα κατά την ελληνιστική και Ρωμαϊκή περίοδο, όπου χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο για τη βαφή υφασμάτων και ιδίως μεταξιού (Brunello F., 1973).

Ο κρόκος είναι κίτρινη χρωστική που προέρχεται από το ομώνυμο φυτό (*Crocus Sativus*), που ευδοκιμεί σε διάφορες περιοχές της Μεσογείου και της Ασίας (Παρ.Β', Εικ.8). Αποτελείται από κροκίνες, στις οποίες οφείλει τις χρωστικές του ιδιότητες, πικροκροκίνη, όπου οφείλεται η πικρή-πικάντικη γεύση του (Pitsikas N., 2016) και σαφρανάλη, χάρη στην οποία ο κρόκος έχει το χαρακτηριστικό του άρωμα (Vahedi M. et al., 2018). Αναφέρεται η χρήση του από την αρχαιότητα, στην αρχαία Αίγυπτο, στην Περσία, στην Ελλάδα και αλλού. Στη χώρα μας είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούνταν στη Μινωική και Ελληνιστική εποχή ως χρωστική, αλλά αξιοποιήθηκαν εκτενώς και οι αρωματικές και οι φαρμακευτικές του ιδιότητες (Kiani S. et al., 2018).

Το ινδικό και η ίσατις είναι μπλε χρωστικές φυτικής προέλευσης. Το πρώτο προέρχεται από το φυτό *Indigofera tinctoria* που ευδοκιμεί στην Ινδία και σε άλλες ανατολικές περιοχές, όχι όμως στην ευρωπαϊκή ήπειρο, ενώ η ίσατις από το φυτό *Isatis tinctoria* που φύεται και στην Ευρώπη (Παρ.Β', Εικ. 9α,β, 10α,β). Το ινδικό εισαγόταν από την Ανατολή από αρχαιότατων χρόνων και συγκαταλέγεται κι αυτό ανάμεσα στις αρχαιότερες βαφές οργανικής προέλευσης (Clark R.J.H., 1993). Γνώρισαν ευρεία διάδοση και οι δύο βαφές, ώστε η εύρεσή τους σε αρχαιολογικά αντικείμενα είναι εξαιρετικά συχνή (Giustetto R. et al., 2011). Η διάκριση μεταξύ των δύο χρωστικών δεν είναι εφικτή επειδή η χημική σύστασή τους είναι παρόμοια, δεδομένου ότι περιέχουν ινδικοτίνη και ινδιουμπίνη σε παρόμοιες αναλογίες. Έτσι, εφαρμόζοντας χημικές αναλύσεις σε ένα δείγμα με μπλε οργανική χρωστική, μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί η παρουσία ινδικού ή ισάτεως, όχι όμως και να προσδιοριστεί ποια από τις δύο χρωστικές έχει χρησιμοποιηθεί. Η αρχαιότητα της χρήσης των συγκεκριμένων χρωστικών αποδεικνύεται από ένα προϊστορικό ύφασμα που βρέθηκε

στο Περού και είναι βαμμένο με μπλε ινδικοειδή βαφή, το οποίο χρονολογείται περίπου στο 6.000 π.Χ. (Blyskal B., 2016 ; Yang L. et al., 2014).

## 1.2 Υπολείμματα ειδών διατροφής

Οι διατροφικές συνήθειες των ανθρώπων στο παρελθόν έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον μεγάλου μέρους της επιστημονικής κοινότητας, που επιχειρεί να κατανοήσει σε τι προϊόντα βασιζόταν η διατροφή και ποιες ήταν οι μαγειρικές πρακτικές διαχρονικά. Η εκτενής μελέτη των κεραμικών σκευών που χρησιμοποιούνταν για την προετοιμασία του φαγητού έχει οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με τους τρόπους μαγειρέματος, ωστόσο δε μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τα τρόφιμα και ποτά που καταναλώνονταν. Σ' αυτό το ερώτημα απαντούν οι αρχαιομετρικές αναλύσεις που εφαρμόζονται στα σκεύη που χρησιμοποιούνταν για την προετοιμασία, αποθήκευση και κατανάλωση των προϊόντων (Avallone S., 2013). Με την εφαρμογή χημικών αναλύσεων έχει ανιχνευτεί σε μεγάλο αριθμό κεραμικών σκευών πλήθος οργανικών υπολειμμάτων από ζωικά και φυτικά προϊόντα διατροφής. Τα λιπίδια, οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα αμινοξέα είναι κάποια από τα συστατικά που βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στους ζωντανούς οργανισμούς και η μελέτη τους μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση του είδους διατροφής στο οποίο ανήκουν (Historic England, 2017).

Τα λιπίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και έχουν αποτελέσει το δημοφιλέστερο αντικείμενο μελέτης στις χημικές αναλύσεις, δεδομένου ότι πρόκειται για την ουσία που παράγεται σε μεγαλύτερη αφθονία από τους ζωντανούς οργανισμούς και ανευρίσκεται συχνά σε αρχαιολογικά υλικά (Evershed R.P., 1993), ενώ έχουν την τάση να προσροφώνται στα τοιχώματα των κεραμικών αγγείων με τη θέρμανση και την τριβή (Colonese A.C. et al., 2017). Αποτελούνται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο και σχηματίζουν μία ποικιλία από χημικές δομές, μεταξύ των οποίων είναι τα λιπαρά οξέα, οι στερόλες, τα τριγλυκερίδια, τα έλαια και οι κηροί. Πλεονέκτημα των λιπιδίων είναι το γεγονός ότι παρουσιάζουν καλύτερο βαθμό διατήρησης κατά τη διάρκεια της ταφής τους, συγκριτικά με τις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες, ενώ η υδροφοβική συμπεριφορά τους τα καθιστά ιδανικούς μοριακούς βιοδείκτες (Urem-Kotsou D. et al., 2008). Τα λιπίδια που προέρχονται από ζωικούς



οργανισμούς ανιχνεύονται συχνότερα στην αρχαιολογική κεραμική, είτε λόγω της μεγαλύτερης ανθεκτικότητάς τους, και της τάσης των φυτικών υπολειμμάτων να αλλοιώνονται και να αποσυντίθενται γρήγορα μετά τη θέρμανσή τους, είτε και λόγω της λιγότερο συχνής επεξεργασίας φυτικών προϊόντων διατροφής στο εσωτερικό των κεραμικών σκευών (Saul H. et al., 2012).

Ο βαθμός διατήρησης των λιπιδίων και η αλλοίωση στην οποία υπόκεινται εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως από τον τρόπο και τη συχνότητα χρήσης του κεραμικού σκεύους στο παρελθόν, από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του περιβάλλοντος ταφής και από τις διαγενετικές διεργασίες κατά τη διάρκεια της ταφής (Gregg M.W., 2009). Λόγω των αλλοιώσεων που συμβαίνουν στη δομή και τη σύσταση των λιπιδίων, είναι δύσκολη η αναγνώριση και ταυτοποίηση της φυσικής ουσίας από την οποία προέρχονται, έτσι είναι απαραίτητη και η μελέτη της διαδικασίας αποδόμησής τους (Evershed R. P. et al., 1992).

Τα λιπίδια φυτικής προέλευσης προσροφώνται στα τοιχώματα κεραμικών αγγείων κατά το μαγείρεμα λιγότερο εύκολα απ'ότι τα ζωικής προέλευσης και είναι αρκετά δύσκολο να ταυτοποιηθούν. Ωστόσο, σχετικά πειράματα έχουν αποδείξει ότι η απορρόφησή τους από τα τοιχώματα των κεραμικών σκευών ευνοείται σημαντικά με την ταυτόχρονη παρουσία ζωϊκών λιπών στο εσωτερικό τους κατά το μαγείρεμα (Hammann S. & Cramp L.J.E., 2018). Ο πιο απλός τρόπος διαχωρισμού των ζωικών και φυτικών λιπιδίων, είναι βάσει των στερολών που βιοσυνθέτουν. Οι πιο γνωστές φυτοστερόλες είναι η σιτοστερόλη, η καμπεστερόλη και η σιγμαστερόλη (Spiteri C. et al., 2011), οι οποίες όμως σπάνια σώζονται και ανιχνεύονται σε αρχαιολογική κεραμική (Steele V.J., et al., 2010). Στην περίπτωση ανίχνευσης χοληστερόλης, της βασικής ζωικής στερόλης, συμπεραίνουμε εύκολα ότι στο δείγμα περιέχονται λιπίδια ζωικής προέλευσης, όμως δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ακριβούς είδους ζώου από το οποίο προέρχονται (Evershed, R. P. et al., 1992). Πέραν τούτου, πάρα πολύ συχνά η παρουσία χοληστερόλης σε ένα δείγμα οφείλεται σε επιμόλυνσή, εξαιτίας της επαφής του με το ανθρώπινο δέρμα.

Τα λιπαρά οξέα επίσης εμφανίζονται σε ποικιλία αρχαιολογικών ευρημάτων, αλλά μέχρι σήμερα δεν αποτελούν αξιόπιστο αντικείμενο μελέτης πάνω στο οποίο θα μπορούσαμε να βασιστούμε για να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα ως προς το είδος του προϊόντος από το οποίο προέρχονται, δεδομένου ότι τα ίδια λιπαρά οξέα

περιέχονται σε ποικιλία τροφών και είναι ιδιαίτερα επιρρεπή στην οξειδωση και τις διαγενετικές αλλοιώσεις (Reber E.A. & Evershed R.P., 2004). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια πιο εξειδικευμένες μέθοδοι ανάλυσης μπορούν να ταυτοποιήσουν την προέλευση των λιπαρών οξέων, όπως για παράδειγμα με την ανάλυση ισοτόπων, με την οποία είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ λιπαρών οξέων που προέρχονται από μηρυκαστικά ή μονογαστρικά ζώα, ή από γαλακτοκομικά προϊόντα (Colonese A.C. et al., 2017).

Τα λιπαρά οξέα διακρίνονται σε κορεσμένα και ακόρεστα, με τα πρώτα να περιέχονται κυρίως σε ζωϊκής προέλευσης προϊόντα και τα τελευταία σε προϊόντα προερχόμενα από φυτικούς και θαλάσσιους οργανισμούς. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα διακρίνονται με τη σειρά τους σε μονοακόρεστα, με κύριο εκπρόσωπο το ελαϊκό οξύ, και τα πολυακόρεστα, σημαντικότερα εκ των οποίων είναι τα ω3 που περιέχονται στα ψάρια και στα ιχθυέλαια. Το παλμιτικό και το στεατικό οξύ είναι οι ενώσεις που ανιχνεύονται και ταυτοποιούνται συνηθέστερα, και ως επί το πλείστον υποδηλώνουν τη ζωϊκή προέλευση του οργανικού υπολείμματος, αν και συναντώνται και σε κάποια φυτά.

Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα, τόσο τα μονοακόρεστα όσο και τα πολυακόρεστα, είναι εξαιρετικά ευάλωτα στην οξειδωση εξαιτίας της θέρμανσης κατά τη διάρκεια επεξεργασίας των τροφών, αλλά και λόγω του περιβάλλοντος ταφής (Romanus K. et al., 2009). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η μελέτη των προϊόντων οξειδωσης μπορεί να μας οδηγήσει στα λιπαρά οξέα από τα οποία προήλθαν, και έτσι να γίνει ταυτοποίηση της τροφής στην οποία ανήκουν (Evershed R. P. et al., 1992). Αυτό συμβαίνει πολύ συχνά στην περίπτωση των τροφών θαλάσσιας προέλευσης που είναι πλούσια σε μονοακόρεστα και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Romanus K. et al., 2009). Τα ισοπρενοϊκά και αλκανοϊκά οξέα που αποτελούν τα βασικά συστατικά των θαλάσσιων οργανισμών και τους κύριους βιοδείκτες τους, σώζονται εξαιρετικά σπάνια, ωστόσο μπορεί να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη τους σε ένα κεραμικό αν ανιχνευτούν τα προϊόντα οξειδωσής τους (Hansel F.A. & Evershed R.P., 2009). Το ίδιο συμβαίνει και σε περιπτώσεις άλλων ενώσεων, όπως σε αυτή των κετονών. Οι κετόνες μακράς αλυσίδας αποτελούν βασικό συστατικό κεριών φυτικής προέλευσης, αλλά οι σχετικές μελέτες αποδεικνύουν ότι αρκετά συχνά προέρχονται από λιπαρά

οξέα και σχηματίστηκαν εξαιτίας της έκθεσης των λιπαρών οξέων σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες κατά την προετοιμασία φαγητού (Evershed R.P. et al., 1995).

Το ολεϊκό οξύ περιέχεται σε μεγάλη ποσότητα στο ελαιόλαδο, όμως ο εντοπισμός του δεν αποδεικνύει απαραίτητα την προέλευση του μελετώμενου δείγματος από ελαιόλαδο, δεδομένου ότι αποτελεί δομικό στοιχείο και άλλων λιπιδίων, τόσο φυτικών όσο και ζωικών. Η ταυτοποίηση του ελαιόλαδου γίνεται με μεγαλύτερη βεβαιότητα όταν ανιχνεύονται και άλλα βασικά του οξέα, όπως το παλμιτικό, στεατικό, παλμιτολεϊκό και λινολεϊκό οξύ (Condamin J. et al., 1976). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι δεν υπάρχουν αδιαμφισβήτητες αποδείξεις πως οι άνθρωποι στον ελλαδικό χώρο κατανάλωναν ελιές από την πρώιμη προϊστορική περίοδο και πιο σαφείς ενδείξεις συλλογής και κατανάλωσης ελιάς και των προϊόντων της υπάρχουν για την Ύστερη Εποχή του Χαλκού (Riley F.R., 2002). Παρ'όλο που οι ελιές ίσως αποτελούσαν είδος διατροφής στην προϊστορική εποχή, το ελαιόλαδο δε φαίνεται να ήταν βασικό στο διαιτολόγιο του προϊστορικού ανθρώπου (Hamilakis N.S., 1991).

Οι πρωτεΐνες αποτελούν επίσης βασικό δομικό στοιχείο των τροφών και υπάρχουν τόσο σε προϊόντα ζωικής όσο και φυτικής προέλευσης. Με χημικές αναλύσεις μπορεί να γίνει η ανίχνευση και η αναγνώριση των πρωτεϊνών που περιέχονται στο κρέας, στα αυγά, στα δημητριακά, βασική πρωτεΐνη των οποίων είναι η γλουτένη και στα γαλακτοκομικά προϊόντα και το γάλα, βασικότερη πρωτεΐνη του οποίου είναι η καζεΐνη, που αποτελεί το 80% των πρωτεϊνών του (Jaroslav P. et al., 2016). Βασικό μειονέκτημα των πρωτεϊνών είναι η ιδιαίτερη ευαισθησία τους στη δράση των μικροοργανισμών αλλά και ο μεγάλος βαθμός αποδόμησής τους εξαιτίας του μεγάλου διαστήματος παραμονής στο έδαφος (Yang Y., 2011) αλλά και λόγω της θέρμανσής τους κατά το μαγείρεμα (Barnard H. et al., 2007).

Οι πολλά υποσχόμενες μέθοδοι που εφαρμόζονται τα τελευταία χρόνια για την απόδειξη της προέλευσης πρωτεϊνών είναι εκείνες που βασίζονται στην ανίχνευση συγκεκριμένων αντισωμάτων και πεπτιδίων που περιέχονται στις πρωτεΐνες (Buckley M. et al., 2013). Οι μέθοδοι αυτές έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην ανίχνευση και ταυτοποίηση οργανικών υπολειμμάτων προερχόμενων από πρωτεΐνες θαλάσσιων θηλαστικών και γαλακτοκομικών προϊόντων που έχουν βρεθεί προσροφημένα στα τοιχώματα κεραμικών αγγείων, τα λιπίδια των οποίων δεν επιτρέπουν την απόδειξη

της προέλευσής τους (Buckley M. et al., 2013), αλλά ακόμη και πεπτιδίων πρωτεϊνών που προέρχονται από ανθρώπινους ιστούς (Wiktorowicz C.J. et al., 2017).

Στην περίπτωση του γάλακτος δεν υπάρχει κάποιος μοναδικός μοριακός βιοδείκτης, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αναγνώριση υπολειμμάτων γαλακτοκομικών προϊόντων βάσει των λιπιδίων που ανιχνεύονται, καθώς δεν είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ αυτών και των λιπιδίων που προέρχονται από το κρέας μηρυκαστικών ζώων. Σε αυτή την περίπτωση έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα χρήσιμη η μέθοδος GC-C-IRMS, που θα περιγραφεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο. Η GC-C-IRMS μετρά την αναλογία  $^{12}\text{C}$  και  $^{13}\text{C}$ , που εξαρτάται από την προέλευση του άνθρακα από τον οποίο αποτελούνται τα μόρια (Dudd S.N. & Evershed R.P., 1998 ; Debono-Spiteri C. et al., 2016). Με την ίδια μέθοδο ταυτοποιούνται και τα προερχόμενα από θαλάσσια περιβάλλοντα οργανικά υπολείμματα (Oras E. et al., 2017), καθώς οι ισοτοπικές τιμές τόσο των φυτικών όσο και των ζωικών οργανισμών είναι εμφανώς διαφορετικές από εκείνες των χερσαίων (Kontopoulos I. & Sampson A., 2015).

Μεγάλη πρόκληση για τους ερευνητές αποτελεί η ταυτοποίηση οργανικών υπολειμμάτων που περιέχουν ελάχιστα ή και καθόλου λιπίδια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας περίπτωσης είναι το κρασί, που γνωρίζουμε ότι αποτελούσε αγαθό ευρείας κατανάλωσης στην αρχαιότητα και τοποθετούνταν σε κεραμικά αγγεία τόσο για το σερβίρισμα όσο και για την αποθήκευση. Για την ανίχνευσή του χρησιμοποιείται ως μοριακός βιοδείκτης το ταρταρικό και το συριγγικό οξύ, τα οποία είναι τα βασικά, περιεχόμενα στα σταφύλια, φαινολικά οξέα. Το ταρταρικό περιέχεται σε κάθε είδους κρασί, ενώ το συριγγικό μόνο στο κόκκινο (Steele V.J. & Stern B., 2017). Σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο, η απουσία ταρταρικού οξέος σε ένα δείγμα δε σημαίνει απαραίτητα πως το μελετώμενο σκεύος δεν περιείχε κρασί, δεδομένου ότι το ταρταρικό οξύ είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό και ελάχιστα ανθεκτικό (Romanus K. et al., 2009).

Παρ'όλο που η αποσύνθεση-αποδόμηση των οργανικών ουσιών λαμβάνει χώρα κυρίως από τη στιγμή που το κεραμικό σκεύος είναι θαμμένο στο χώμα, υφίστανται και κατά τη διάρκεια της ζωής τους αλλαγές στη χημική τους σύσταση, οι οποίες μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με τον τρόπο χρήσης του σκεύους στο παρελθόν. Για παράδειγμα, οι κετόνες σχηματίζονται μετά από θέρμανση οργανικών

ουσιών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (350-400°C) και η ανίχνευσή τους σε ένα κεραμικό σκεύος είναι σαφής ένδειξη χρήσης του για μαγείρεμα (Raven A.M. et al., 1997). Επίσης, όταν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα θερμαίνονται υπερβολικά, παράγονται αλκυλοφαινόλες, η ανίχνευση των οποίων υποδηλώνει το παρελθοντικό μαγείρεμα ελαίων, στο εσωτερικό του κεραμικού, προερχόμενων από φυτά ή ψάρια (Evershed R.P. et al., 2008).

### 1.3 Αρχαίο DNA

Ο όρος «αρχαίο DNA» αναφέρεται στο γενετικό υλικό που αποσπάται από νεκρούς οργανισμούς (ανθρώπους, ζώα ή φυτά) του ιστορικού ή προϊστορικού παρελθόντος, είτε στο γενετικό υλικό που εντοπίζεται τυχαία κατά την προσπάθεια ανίχνευσης οργανικών υπολειμμάτων σε αρχαιολογικό υλικό. Το DNA αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο του βιολογικού συστήματος όλων των ζωντανών οργανισμών. Το μόριό του είναι μια διπλή έλικα που αποτελείται από βάσεις (αδενίνη, θυμίνη, γουανίνη και κυτοσίνη).

Το παλαιογενετικό υλικό είναι δυνατό να το αποσπάσουμε από σκελετικό υλικό, αίμα, σάλιο, δέρμα και άλλα τμήματα του οργανισμού. Βέβαια, από τη στιγμή του θανάτου ξεκινά η διαδικασία αποσύνθεσης και το DNA αρχίζει να αποικοδομείται. Τον σημαντικότερο ρόλο στη διάρκεια ζωής του γενετικού υλικού και στο ρυθμό αποικοδόμησής του, φαίνεται ότι παίζουν οι ταφονομικές συνθήκες και το μικροπεριβάλλον, δηλαδή η υγρασία, το pH, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση αλάτων στο περιβάλλον ταφής (Hofreiter M. et al., 2001). Το γενετικό υλικό που βρίσκεται στον πυρήνα των κυττάρων είναι πολύ πιο δύσκολο να διατηρηθεί και όταν πρόκειται να γίνει μελέτη του DNA προτιμάται το μιτοχονδριακό DNA που σώζεται πιο συχνά, δεδομένου ότι υπάρχει στο εσωτερικό των κυττάρων σε πολλά αντίγραφα (Scheu A., 2017). Ωστόσο, ακόμη κι όταν έχουμε επαρκή ποσότητα σωζόμενου γενετικού υλικού για μελέτη, υπάρχει πάντα το ενδεχόμενο να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα της μόλυνσης του δείγματος, που αποτελεί το σημαντικότερο πρόβλημα στην παλαιογενετική (Key F.M. et al., 2017). Ένα δείγμα μπορεί να μολυνθεί κατά τη διάρκεια της ανασκαφής, κατά τη δειγματοληψία και αποθήκευσή του, αλλά και κατά τις εργαστηριακές αναλύσεις.

Η παλαιογενετική έρευνα αποτελεί πλέον ένα σπουδαίο μεθοδολογικό εργαλείο με εφαρμογές και συνεισφορά σε ποικίλους επιστημονικούς τομείς. Βοηθά στην ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος, καθιστά δυνατή τη μελέτη εξαφανισμένων ειδών της χλωρίδας και της πανίδας και δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τη γενετική ποικιλότητα και την εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Με τη βοήθεια παλαιογενετικών αναλύσεων μπορούμε, ή τουλάχιστον επιχειρούμε να κατανοήσουμε τις φυλογενετικές σχέσεις μεταξύ των εξαφανισμένων ειδών του γένους homo και του σύγχρονου ανθρώπου (Raff J., 2017). Επιπλέον, χρησιμοποιώντας σαν βασικό εργαλείο την παλαιογενετική, είναι δυνατή η μελέτη της δημογραφικής μετάβασης πληθυσμών στο παρελθόν (Key F.M. et al., 2017) και ο εντοπισμός διαφορών στο DNA σημερινών κατοίκων μιας ευρύτερης περιοχής (χώρας/ηπείρου), και εκείνων που δραστηριοποιούνταν στα ίδια γεωγραφικά όρια χιλιάδες χρόνια πριν. Με τον ίδιο τρόπο, μπορούν να εντοπιστούν και ομοιότητες στο γενετικό υλικό ανθρώπων μιας περιοχής με προγόνους τους που έζησαν σε εντελώς διαφορετικό χώρο (Bowcock A.M. et al., 1987).

Πολύ σημαντική είναι η μελέτη του DNA και για την έρευνα όσον αφορά τον τρόπο λειτουργίας του ανθρώπινου οργανισμού στο παρελθόν. Για παράδειγμα, οι αναλύσεις αρχαίου γενετικού υλικού και η σύγκρισή του με αυτό των σύγχρονων ανθρώπων, οδήγησαν στη διαπίστωση ότι η δυσανεξία στη λακτόζη είναι αρχέγονο χαρακτηριστικό των ανατομικά σύγχρονων ανθρώπων, ενώ η ικανότητα πέψης της λακτόζης αποτελεί μετάλλαξη. Η όλο και αυξανόμενη κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων οδήγησε σε σταδιακή άνοδο του ποσοστού των ανθρώπων που έφεραν αυτή τη μετάλλαξη, με τα ποσοστά σήμερα να είναι ιδιαίτερα υψηλά, ιδίως στην ευρωπαϊκή ήπειρο (Schnorr S.L. et al., 2016). Το ίδιο έχει αποδειχτεί και αναφορικά με τη δυσανεξία στη γλουτένη και την ικανότητα πέψης της, που αποτελεί επίσης μετάλλαξη. Εξίσου σημαντικές είναι οι πληροφορίες που μπορεί να μας δώσει το αρχαίο DNA σχετικά με την ύπαρξη παθολογιών σε σκελετούς και μούμιες, οι οποίες βοηθούν στη μελέτη της εξέλιξης διαφόρων ασθενειών. Τέλος, η μελέτη του αρχαίου DNA συνεισφέρει τα μέγιστα στην ανασύσταση της παλαιοδιατροφής, καθότι οι πληροφορίες των τροφών που προσέλαβε κάθε οργανισμός κατά τη διάρκεια της ζωής του αποτυπώνονται στο γενετικό υλικό, και κυρίως στα δόντια (Weyrich L.S. et al., 2015).

Το DNA όπως αναφέρθηκε, αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο όλων των οργανισμών, έτσι δεν αποκλείεται να βρεθούν ίχνη του σε κάθε είδος οργανικού υπολείμματος που υπάρχει στην επιφάνεια κεραμικών σκευών, ή έχει απορροφηθεί από τα τοιχώματά του. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί εντυπωσιακή πρόοδος και ανάπτυξη στις τεχνικές μοριακής αρχαιολογίας που πλέον έχουν καταστήσει δυνατή την απομόνωση και απόσπαση μικροσκοπικών δειγμάτων αρχαίου DNA (Foley B.P. et al., 2012). Οι μελέτες στα τοιχώματα των κεραμικών, επομένως, είναι δυνατό να εντοπίσουν υπολείμματα γενετικού υλικού και στη συνέχεια να ταυτοποιηθεί η οργανική ουσία από την οποία προέρχονται. Η ανίχνευση DNA σε αρχαιολογική κεραμική, με δυνατότητα ανάλυσης και εξαγωγής ικανοποιητικών αποτελεσμάτων, παρατηρείται περισσότερο σε περιπτώσεις φορτίων ναυαγίων, δεδομένου ότι το μικροπεριβάλλον και οι ταφονομικές συνθήκες ευνοούν περισσότερο τη διατήρησή του (Foley B.P. et al., 2005). Σε αυτές τις περιπτώσεις η μελέτη του σωζόμενου γενετικού υλικού συνεισφέρει σημαντικά στη μελέτη του παρελθόντος, καθώς η εξακρίβωση του περιεχομένου εμπορικών αμφορέων μπορεί να προσφέρει μεγάλης σημασίας πληροφορίες για τις γεωργικές καλλιέργειες και δραστηριότητες, για την εμπορική δραστηριότητα, τις κοινωνίες και τις οικονομίες των πρώιμων πολιτισμών.

## **1.4 Ρητίνες και πίσσες**

### **1.4.1 Ρητίνες**

Η ρητίνη είναι η παχύρρευστη και κολλώδης ουσία που εκκρίνεται από τα φυτά σε σημεία που υπάρχουν ανοίγματα, και λειτουργεί ως μηχανισμός άμυνας (Williams R. et al., 2017). Παράγεται δηλαδή όταν το φυτό προσπαθεί να επουλώσει τις «πληγές» του, για να προστατευθεί από μικροοργανισμούς και να αποτρέψει την απώλεια νερού (Keeling C.I. & Bohlmann J., 2006). Οι φυσικές ρητίνες βρίσκονται στους ρητινοφόρους αγωγούς, σωληνώδεις δομές τοποθετημένες αξονικά, και σε συγκεκριμένα κύτταρα των φυτών, τα οποία ονομάζονται παρεγχυματικά (Cown D.J. et al., 2011). Τα τελευταία αποτελούν τους μοναδικούς φορείς ρητίνης των φυτών εκείνων που δε διαθέτουν ρητινοφόρους αγωγούς (Anderson K.B. & Winans R.E., 1991). Οι φυσικές ρητίνες είναι μη υδατοδιαλυτές, διαλυτές όμως στα λίπη, τις αλκοόλες και τους οργανικούς διαλύτες. Χαρακτηριστικά τους είναι η πλαστικότητα

και διαφάνεια, το ευχάριστο άρωμα και η μεγάλη ανθεκτικότητα. Στην κατηγορία των φυσικών ρητινών ανήκουν οι μαστίχες, η δάμμαρη, η σανδαράχη, τα βάλσαμα, η τερεβινθίνη, το ήλεκτρο (κεχριμπάρι) και τα κοπάλια (Edwards H.G.M. et al., 1996).

Δένδρα που παράγουν ρητίνη ευδοκιμούν σε εύκρατα και τροπικά κλίματα και παρόλο που σήμερα έχουν αντικατασταθεί από συνθετικές ρητίνες, προερχόμενες από γαιάνθρακα ή πετρέλαιο, στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς με ποικίλους τρόπους. Από την αρχαιότητα αποτελούσαν σημαντικό απολυμαντικό υλικό και βασικό συστατικό αρκετών φαρμάκων (Sirponen A., 2013), ενώ είναι γνωστή η χρήση τους και στην κατασκευή εμπρηστικών υλικών. Η στεγανωτική τους ικανότητα αξιοποιήθηκε για την αδιαβροχοποίηση των κεραμικών σκευών, ιδίως των εμπορικών αμοφορέων, με επάλειψη ρητίνης στο εσωτερικό τους (Font J. et al., 2007). Έτσι επιτυγχανόταν η αποφυγή διαρροών του περιεχομένου, αλλά και η συντήρησή του για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (Zareva S. & Kuleff I., 2010).

Με παρόμοιο τρόπο επιτυγχανόταν και η προστασία των σκαριών των πλοίων από τη διάβρωση και την υγρασία. Σημαντική ήταν η χρήση τους για τη συγκόλληση και επιδιόρθωση σπασμένων ή φθαρμένων κεραμικών αντικειμένων, λίθινων ή οστέινων εργαλείων κά, και φυσικά αποτέλεσαν με βεβαιότητα τις πρώτες μαστίχες. Τέλος, πολλοί αρχαίοι πολιτισμοί χρησιμοποιούσαν στην τέχνη διάφορες σκληρές ρητίνες, όπως το κοπάλι και το ήλεκτρο, για την κατασκευή κοσμημάτων, αγαλματιδίων και άλλων τέχνηρων (Howell E. & Ali Esam M.A., 2011).

Όσον αφορά τη χημική τους σύσταση, αποτελούνται από μίγματα τερπενίων και φαινολικών ενώσεων και ρητινικά οξέα (Sirponen A., 2013). Βάσει χημικής σύστασης διακρίνονται σε μονοτερπενικές, διτερπενικές και τριτερπενικές. Τα τερπένια σχηματίζονται όταν ομάδες, αποτελούμενες από 5 άτομα άνθρακα, συνενώνονται μεταξύ τους. Η παραπάνω διάκριση γίνεται σύμφωνα με τον αριθμό των δομικών ομάδων που σχηματίζονται, έτσι τα μονοτερπένια είναι προϊόντα συνένωσης δύο ομάδων και περιέχουν 10 μόρια άνθρακα, τα διτερπένια αποτελούνται από 20 μόρια άνθρακα και τα τριτερπένια από 30 μόρια (Giri S.J. et al., 2015).

Τεράστιας σημασίας είναι η ρητίνη των πευκιδών (Παρ.Β', Εικ 11) που έχει χρησιμοποιηθεί από αρχαιοτάτων χρόνων με πολλούς τρόπους, όπως ως στεγανωτικό



υλικό των πλοίων και συγκολλητικό υλικό κεραμικών αγγείων, ως αντισηπτικό, φάρμακο και φυσικά ως συντηρητικό του κρασιού (Sirponen A., 2013). Η χημική σύσταση της ρητίνης όλων των πεύκων είναι ίδια, αποτελείται δηλαδή από τερεβινθέλαιο, αλκοόλες και διτερπενικά οξέα, με βασικότερο το αβιετικό και το πιμαρικό οξύ, και διαφέρουν μόνο οι ποσότητες διτερπενικών οξέων που περιέχουν.

Εκείνο που αξίζει να αναφερθεί, είναι πως η σύσταση της ρητίνης διαφοροποιείται σημαντικά, ανάλογα με το τμήμα του δέντρου από το οποίο προέρχεται, υπάρχουν δηλαδή εμφανείς διαφορές ανάμεσα στη χημική σύσταση της ρητίνης που προέρχεται από το φλοιό του δέντρου, κι εκείνη που προέρχεται από τα κουκουνάρια ή τις βελόνες των κωνοφόρων (Langenheim J.H., 2003). Η παρουσία ρητίνης πεύκου σε ένα δείγμα ταυτοποιείται αν ανιχνευτούν τα αβιεταδιενικά και πιμαροδιενικά οξέα, τα οποία ενδέχεται να έχουν αλλοιωθεί σημαντικά από το περιβάλλον ταφής, επομένως σ'αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ως βιοδείκτης το δεϋδροαβιετικό οξύ, που σχηματίζεται με την οξειδωση του αβιετικού οξέος (Duce C. et al., 2015). Τα πιμαροδιενικά οξέα δεν οξειδώνονται το ίδιο εύκολα, λόγω της ανθεκτικότερης σύστασής τους (Δημητρακούδη Ε., 2009).

Όταν γίνεται απόσταξη της ρητίνης πευκιδών, απομακρύνεται το τερεβινθέλαιο και παράγεται το κολοφώνιο (Παρ.Β', Εικ. 12). Τα βασικά συστατικά του είναι το αβιετικό και δεϋδροαβιετικό οξύ, με το αβιετικό να συναντάται συνήθως σε μεγαλύτερες ποσότητες (Ehrin E. & Karlberg A.T., 1990). Το κολοφώνιο αποτελεί χαμηλής ποιότητας ρητίνη, τείνει να σπάει εύκολα και το χρώμα του εξαρτάται από την προέλευση και τον τρόπο παραγωγής του αλλά συνήθως κυμαίνεται από ωχροκίτρινο έως σκούρο κίτρινο (Prasetya C. et al., 2017). Έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα για τη μουμιοποίηση στην αρχαία Αίγυπτο, ως προστατευτικό βερνίκι ζωγραφικών έργων (Romero-Noguera J. et al., 2008), αλλά και ως συστατικό φαρμακευτικών ουσιών.

Πολύ γνωστό είναι και το κεχριμπάρι (ήλεκτρο). Πρόκειται για απολιθωμένη ρητίνη, προερχόμενη από διάφορα κωνοφόρα δένδρα, αλλά κυρίως του είδους *Pinus Succinifera* που ευδοκίμουν στην ευρύτερη περιοχή των ακτών της Βαλτικής και πλέον το είδος έχει εκλείψει (Gaigalas A. & Halas S., 2009). Το κεχριμπάρι έχει χρησιμοποιηθεί από την προϊστορία κυρίως για τη δημιουργία τεχνουργημάτων και κοσμημάτων, αλλά και για τις μαγικές ιδιότητες που του προσέδιδαν (Lambert J.B. et

al., 2008). Η διαδικασία σχηματισμού του κεχριμπαριού δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως, ενώ το ίδιο ισχύει και για την ακριβή χημική του σύσταση, παρ'όλο που έχει μελετηθεί εκτενώς. Αποτελείται κυρίως από κομμουνικό οξύ, κομμουνόλη και μπιφορμένιο, ενώ σε μικρότερη ποσότητα περιέχει εστέρες, μονοτερπενικά και διτερπενικά οξέα (Pastorelli G., 2009). Το κεχριμπάρι της Βαλτικής περιέχει και σουκινικό οξύ, που το διαφοροποιεί από άλλα είδη.

Κοιτάσματα κεχριμπαριού έχουν βρεθεί σε πολλά μέρη της γης (Wagner-Wysiecka E., 2018) και οι αποχρώσεις του ποικίλουν, αλλά συνήθως κυμαίνονται από υποκίτρινο έως ημιδιαφανές κόκκινο (Παρ.Β', Εικ. 13). Σε πολλές περιπτώσεις, στο κεχριμπάρι που εντοπίζεται σε αρχαιολογικές ανασκαφές περιέχονται εγκλωβισμένα έντομα και φυτά, σε εξαιρετικά καλή κατάσταση διατήρησης, κάτι που παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την πανίδα της συγκεκριμένης περιοχής και εποχής (McKellar R.C. et al., 2011 ; McCoy V.E., 2017). Ακόμη, το κεχριμπάρι έχει την ιδιότητα να διατηρεί αναλλοίωτη τη χημική και ισοτοπική του σύσταση στο πέρασμα του χρόνου, γεγονός που το καθιστά σημαντικό εργαλείο για την ανασύσταση του παλαιοπεριβάλλοντος (Dal Corso J. et al., 2017). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως έχουν διατυπωθεί ποικίλες θεωρίες αναφορικά με την ονοματολογία των απολιθωμένων ρητινών, που υποστηρίζουν ότι ως κεχριμπάρι ορίζεται κάθε απολιθωμένη ρητίνη ηλικίας άνω ενός ορίου ετών ή εκατομμυρίων ετών, ενώ κάθε δείγμα που χρονολογείται κάτω από αυτό το όριο, καλείται κοπάλι (Vavra N., 2009).

Οι πιο σημαντικές τριτερπενικές ρητίνες, είναι της μαστίχας και της δάμμαρης. Η μαστίχα είναι η φυσική ρητίνη του μαστιχόδεντρου, του γένους *Pistacia Lentiscus*, που ευδοκimeί σε περιοχές της Μεσογείου και της Ανατολής, ενώ το είδος που συναντάται κατ' αποκλειστικότητα στη Χίο αποτελεί την κυριότερη πηγή μαστίχας (Παρ. Β', Εικ. 14). Η ρητίνη αυτή είναι διαφανής ή υποκίτρινη και παχύρρευστη, με αρκετά πολύπλοκη χημική σύσταση (Mamer F.J. et al., 1991). Αποτελείται από περισσότερα από 80 φυσικά συστατικά, μεταξύ των οποίων τερπενικά οξέα, αρωματικές ενώσεις, πολυφαινόλες, φυτοστερόλες και πρωτεΐνες (Ansari N.S.H. & Siddiqui A.N., 2012). Οι χρήσεις και τα οφέλη της μαστίχας είναι γνωστά από την αρχαιότητα, καθώς χρησιμοποιούνταν ως φάρμακο, αρωματικό αλλά και ως υλικό ταρίχευσης των νεκρών στην αρχαία Αίγυπτο (Assimopoulou A.N. & Papageorgiou V.P., 2005 ; Hamm S. et al., 2005).

Όσον αφορά τη δάμμαρη, προέρχεται από τροπικά δέντρα της Ανατολής, κυρίως της Ινδίας (Παρ.Β', Εικ. 15). Συναντάται και σε απολιθωμένη μορφή και το χρώμα της κυμαίνεται από λευκό έως υποκίτρινο (Romero-Noguera J. et al., 2010). Αποτελείται από ρητινικά οξέα, τους εστέρες τους, τριτερπένια και προϊόντα οξειδωσης αυτών (Boon J.J., 1999). Η δάμμαρη χρησιμοποιήθηκε ποικιλοτρόπως στην Ανατολή, με εφαρμογές ανάλογες της ρητίνης πεύκου και σημύδας στον ευρωπαϊκό χώρο, και αποτελούσε σημαντικό παράγοντα της οικονομίας της περιοχής, στην Ευρώπη όμως εισήχθη στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, για να χρησιμοποιηθεί κυρίως ως βερνίκι ζωγραφικών έργων (Burger P. et al., 2009). Η χρήση τριτερπενικών ρητινών ως βερνίκια σε ζωγραφικά έργα ωστόσο έχει αποδειχτεί αρκετά προβληματική, λόγω της τάσης τους να οξειδώνονται εύκολα, τόσο με την πάροδο του χρόνου, όσο και εξαιτίας των εναλλαγών του φωτισμού στον οποίο εκτίθενται, με αποτέλεσμα την αλλοίωση του χρώματός τους, και συνεπώς του ζωγραφικού πίνακα (Dietemann P. et al., 2009).

Στην κατηγορία των ρητινών ανήκει και το λιβάνι, γνωστό ως oilbanum. Πρόκειται για αρωματική ρητίνη που προέρχεται από δένδρα του γένους *Boswellia*, τα οποία ευδοκιμούν σε ανατολικές περιοχές όπως η Ινδία και η ανατολική Αφρική (Mathe C. et al., 2004). Το λιβάνι έχει πολύπλοκη χημική σύσταση. Αποτελείται κυρίως από διτερπενικές και τριτερπενικές ενώσεις (Culioli G. et al., 2003), και ρητινικά οξέα που δεν απαντούν σε καμία άλλη ρητίνη, συνεπώς αποτελούν τους βασικούς βιοδείκτες του. Είναι παχύρευστη και όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα σκληραίνει και στερεοποιείται (Turk M., et al., 2018). Η ρητίνη αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ποικιλοτρόπως από την αρχαιότητα έως σήμερα, καθώς έχει πολύ χαρακτηριστικό άρωμα και θεραπευτικές ιδιότητες. Στην αρχαία Αίγυπτο αποτελούσε ένα από τα βασικότερα συστατικά παρασκευής καλλυντικών και φαρμακευτικών σκευασμάτων, συνήθεια που εξαπλώθηκε σταδιακά σε μεγάλο μέρος του αρχαίου κόσμου με την εξαγωγή της ρητίνης σε όλο το μεσογειακό χώρο (Mathe C. et al., 2004).

#### **1.4.2 Πίσσες**

Ένα από τα γνωστά παράγωγα της ρητίνης των δένδρων, είναι η πίσσα που παράγεται από αυτή, και αποτελεί ένα από τα αρχαιότερα προϊόντα που παρασκεύασε ο άνθρωπος, με ποικίλες χρήσεις. Ειδικά στην περίπτωση της κεραμικής

χρησιμοποιούνταν ως υλικό αδιαβροχοποίησης, συγκόλλησης σπασμένων τμημάτων των αγγείων αλλά και ως διακοσμητικό υλικό (Charters S. et al., 1993). Οι πιο γνωστές είναι εκείνες που προέρχονται από το πεύκο και από τον φλοιό της σημύδας (Pietrzak S., 2012). Η πίσσα παράγεται όταν το ξύλο ή η ρητίνη του θερμανθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, απουσία οξυγόνου. Η χημική σύσταση της πίσσας ποικίλει και καθορίζεται από την προέλευση του ξύλου και την υγρασία του, την ηλικία του δέντρου, και φυσικά από τις συνθήκες που επικρατούσαν κατά την παραγωγή της, σημαντικότερες από τις οποίες είναι η μέθοδος που ακολουθήθηκε, η θερμοκρασία και η διάρκεια (Δημητρακούδη Ε., 2009).

Η διαδικασία παραγωγής πίσσας ίσως περιλάμβανε την καύση ρητινώδους ξυλείας στο εσωτερικό ενός λάκκου που σκεπαζόταν καλά, με αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση θερμοκρασίας στο εσωτερικό του. Η υψηλή θερμοκρασία ανάγκαζε τη ρητίνη να αρχίσει να ρέει, και η παραγόμενη πίσσα κυλούσε προς τα έξω, από μια οπή που υπήρχε στο κάτω μέρος του λάκκου (Hjulstrom B. et al., 2006). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης στην περίπτωση του πεύκου, διάφορες χημικές αντιδράσεις οδηγούν στην παραγωγή ρετενίου, που είναι ένας πλήρως αρωματοποιημένος υδρογονάνθρακας και αποτελεί τον βασικό μοριακό βιοδείκτη της πίσσας πεύκου (Romanus K. et al., 2009). Ένας άλλος βιοδείκτης της είναι ο μεθυλεστέρας του δευδροαβιετικού οξέος που ανιχνεύεται μόνο στις περιπτώσεις παραγωγής πίσσας από την καύση ξύλου (Bailly L. et al., 2016).

Η χρήση πίσσας πεύκου έχει ταυτοποιηθεί σε ποικιλία και μεγάλο αριθμό δειγμάτων προερχόμενων από όλες τις περιοχές της Μεσογείου (Colombini M.P. et al., 2005) με ευρεία τη χρήση της στη ναυπηγική, ως μέσο, δηλαδή, αδιαβροχοποίησης των ξύλινων τμημάτων των πλοίων. Μάλιστα οι πρώτες εφαρμογές χημικών μεθόδων για την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων αφορούσαν σκαριά αρχαίων ναυαγίων (Connan J. et al., 2012). Στον ελλαδικό χώρο, είναι γνωστή η χρήση ρητίνης και πίσσας πεύκου από την Εποχή του Χαλκού, ωστόσο έχει ανιχνευτεί και σε λίγα δείγματα αρχαιολογικών θέσεων της χώρας μας, που χρονολογούνται στα μέσα-τέλη της Νεολιθικής εποχής.

Γνωστή είναι επίσης η παραγωγή πίσσας από σημύδα, φυλλοβόλο δένδρο της οικογένειας των βετουλοειδών, που ευδοκιμεί κυρίως σε ψυχρές περιοχές ή με

μεγάλο υψόμετρο (Παρ. Β', Εικ. 16). Το ίδιο το ξύλο της σημύδας φαίνεται ότι δεν έχει χρησιμοποιηθεί ιδιαίτερα, αλλά στην αρχαιότητα γνωρίζουμε ότι ο φλοιός της χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή πίσσας ως συγκολλητικό και στεγανωτικό υλικό, από τη Νεολιθική ήδη εποχή. Δεν είναι γνωστός ο τρόπος με τον οποίο οι προϊστορικοί άνθρωποι παρασκεύαζαν πίσσα από τον φλοιό της σημύδας, και οι μοναδικές ενδείξεις που έχουμε προέρχονται από την εποχή του Μεσαίωνα, όταν στην κεντρική Ευρώπη γινόταν συστηματική παραγωγή και επεξεργασία ρητίνης σημύδας (Pietrzak S., 2012). Η διαδικασία ενδέχεται να περιλάμβανε βράσιμο του φλοιού σε διάτρητο σκεύος, τοποθετημένο μέσα σε ένα άλλο στο οποίο θα έρρεε η πίσσα, μετά την τοποθέτηση του «διπλού» σκεύους σε λάκκο, μέσα στον οποίο άναβαν τη φωτιά (Regert M. et al., 2006).

Όσον αφορά τη χημική σύσταση, ο φλοιός σημύδας περιέχει τριτερπενικές ενώσεις της οικογένειας των λουπανίων, κυρίως βετουλίνη, λουπεόλη και λουπενόνη (Aveling E.M. & Heron C., 1998). Η βετουλίνη περιέχεται πάντα σε μεγαλύτερα ποσοστά (Charters S. et al., 1993), και είναι η κρυσταλλική ένωση στην οποία οφείλεται το χαρακτηριστικό ασημί χρώμα του φλοιού της σημύδας. Αποτελεί τον βασικό μοριακό βιοδείκτη της πίσσας σημύδας, δεδομένου ότι δεν περιέχεται σε άλλα είδη δένδρων, αλλά ακόμη κι όταν υπάρχει σε κάποια, η ποσότητά της είναι αμελητέα (Hayek E.W.H. et al., 1989).

Η αρχαιότητα της συνήθειας χρήσης της πίσσας από φλοιό σημύδας επιβεβαιώνεται από αναλύσεις που έγιναν σε δείγματα από μια περιοχή της Γερμανίας (Konigsau) όπου ανιχνεύτηκαν τριτερπενικές ενώσεις με επικρατέστερη την παρουσία βετουλίνης, βασικό συστατικό της λευκής σημύδας. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ανήκουν στην Παλαιολιθική εποχή και χρονογήθηκαν στα 40.000-50.000 χρόνια πριν. Με τον ίδιο τρόπο έχει ταυτοποιηθεί η παραγωγή και χρήση πίσσας σημύδας με αναλύσεις σε δείγματα από οικισμό της Μεγάλης Βρετανίας που κατοικήθηκε κατά τη μεσολιθική περίοδο (Δημητρακούδη Ε., 2009). Τα δείγματα προερχόμενα από μεταγενέστερες περιόδους σώζονται σε καλύτερη κατάσταση, και αποδεικνύουν την ευρεία διάδοση της οργανωμένης πολλές φορές παραγωγής σημύδας τόσο στη Νεολιθική περίοδο, όσο και στην Εποχή του Χαλκού και Σιδήρου, και στη Ρωμαϊκή. Στον ελλαδικό χώρο έχει ταυτοποιηθεί η χρήση πίσσας από φλοιό σημύδας από τη Νεολιθική εποχή, με αναλύσεις που έγιναν σε δείγματα από τον Μακρόγυαλο Πιερίας (Urem-Kotsou D. et al., 2002).

## 1.5 Κηροί

Οι κηροί είναι εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες μεγάλου μοριακού βάρους. Είναι εύπλαστα στερεά με ημιδιαφανές χρώμα και διακρίνονται σε ζωικούς και φυτικούς. Οι πιο γνωστοί κηροί ζωϊκής προέλευσης είναι το κερί των μελισσών. Τα φυσικά κεριά χρησιμοποιήθηκαν με ποικίλους τρόπους από την Προϊστορική εποχή, όπως ως υλικά ταρρίχευσης νεκρών, ως υλικά επιδιόρθωσης, συγκόλλησης και αδιαβροχοποίησης των κεραμικών αγγείων, αλλά και στην τέχνη για τη δημιουργία προστατευτικού επιστρώματος σε ξύλινες επιφάνειες και τοιχογραφίες.

Το κερί μέλισσας αποτελεί ένα από τα οργανικά υπολείμματα που συναντώνται συχνά σε αρχαιολογικά σκεύη. Στην αρχαιότητα συνηθιζόταν να χρησιμοποιούνται κάποια κεραμικά αγγεία ως κυψέλες για την παραγωγή μελιού, κάτι που εξακολουθεί να γίνεται μέχρι και σήμερα σε νησιά των Κυκλάδων και την Κρήτη (Evershed R.P. et al., 2003). Πολλές φορές αποτελούσε ένα από τα υλικά στεγανοποίησης των αγγείων και εφαρμοζόταν γι' αυτό το σκοπό σε συνδυασμό με άλλα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ανίχνευση υπολειμμάτων κεριού με ίχνη ζωικών λιπών και φυτικών ελαίων (Manzano E. et al., 2016).

Σε άλλες περιπτώσεις γινόταν προσρόφησή του στα τοιχώματα των κεραμικών σκευών κατά την παρασκευή διαφόρων σκευασμάτων όπως φαρμακευτικών, καλλυντικών, χρωστικών ουσιών και άλλων (Ribiccini E. et al., 2008). Αρχαίοι συγγραφείς έχουν περιγράψει εκτενώς την παρασκευή βαφών με τη χρήση κεριού, όπως ο Πλίνιος που αναφέρει ολόκληρη τη διαδικασία παραγωγής μιας κίτρινης βαφής, βράζοντας μελισσοκέρι και προσθέτοντας κι άλλα φυσικά υλικά όπως κρόκους αυγών και έλαιο λιναρόσπορου (Pierluigi R. et al., 2014). Επιβεβαιωμένη είναι και η χρήση του κεριού σε βαφές που χρησιμοποιήθηκαν για ζωγραφική σε βραχογραφίες με την εγκαυστική τεχνική, δηλαδή με προσθήκη κάποιας οργανικής χρωστικής ουσίας σε καυτό κερί. Σχετικές αρχαιομετρικές μελέτες έχουν γίνει σε βραχογραφίες ανά τον κόσμο, όπως στην Αιθιοπία και στην Αυστραλία, όπου χρονολογήθηκαν στα 4.000 χρόνια πριν από σήμερα (Pierluigi R. et al., 2014). Ακόμη, το κερί χρησίμευε ως μέσο φωτισμού, οι Αιγύπτιοι το προσέθεταν στα μίγματα με τα οποία ταρίχευαν τους νεκρούς, ενώ οι αρχαίοι Έλληνες συνήθιζαν να αλείφουν το μάρμαρο με μελισσοκέρι για να βελτιώσουν το οπτικό αποτέλεσμα των

μαρμάρινων έργων τέχνης, αλλά και τις λίθινες επιφάνειες για την αδιαβροχοποίησή τους (Bonaduce I. & Colombini M.P., 2004).

Το μελισσοκέρι αποτελείται από εστέρες, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες και κορεσμένα λιπαρά οξέα (Bogdanov S., 2016). Με την πάροδο του χρόνου μεταβάλλεται η χημική σύστασή του, και μια ομάδα επιστημόνων με επικεφαλής την M.Regert επιχείρησε να πραγματοποιήσει τεχνητή γήρανση κεριού για να διαπιστωθεί πώς ακριβώς λειτουργεί ο μηχανισμός αλλοίωσής του μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε μερική υδρόλυση των εστέρων σε παλμιτικό οξύ και εξάχνωση των υδρογονανθράκων, με αποτέλεσμα στο τέλος να έχει σημειωθεί σημαντική μείωση της περιεκτικότητας του κεριού σε υδρογονάνθρακες (Regert M. et al., 2001). Οι σημαντικότεροι μοριακοί βιοδείκτες του κεριού μελισσών, οι οποίοι ταυτοποιούν την ύπαρξή του σε ένα αρχαιολογικό δείγμα, είναι οι εστέρες παλμιτικού οξέος, οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, οι υδροξυεστέρες και οι ελεύθερες αλκοόλες που σχηματίζονται με την υδρόλυση των εστέρων, κυρίως κατά τη διάρκεια παραμονής των αγγείων στο χώμα (Evershed R.P. et al., 2003).

Εκτός από το μελισσοκέρι, επίσης ζωικής προέλευσης είναι η λανολίνη (Παρ.Β', Εικ. 17), μία κίτρινη κηρώδης ουσία που προέρχεται από το μαλλί του προβάτου και παράγεται με το βρασμό του (Sengupta A. & Behera J., 2014). Αποτελείται από εστέρες, ανώτερες αλκοόλες και λιπαρά οξέα, ενώ το χρώμα του κυμαίνεται από κίτρινο έως αχνό καφέ (Schlossman M.L. & McCarthy J.P., 1978). Όσον αφορά τους κηρούς φυτικής προέλευσης, πρόκειται για ένα λεπτό στρώμα κηρώδους ουσίας που καλύπτει τα φύλλα των φυτών, τα πέταλα αλλά και τα φρούτα, με σκοπό την προστασία τους από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Βασικά συστατικά του φυτικού αυτού κεριού αποτελούν τα λιπαρά οξέα, υδρογονάνθρακες, εστέρες, αλκάνια και αλκοόλες (Ahmad H.M. et al., 2015).

## **1.6 Καλλυντικές και φαρμακευτικές ουσίες**

Κάποιες από τις αρχαιότερες συνήθειες του ανθρώπου αποτελούν η ενασχόληση με την προσωπική υγιεινή, την περιποίηση του σώματος και την εξωτερική εμφάνιση. Μέσα από γραπτά κείμενα, μας είναι γνωστή η παρασκευή αρωμάτων, αλοιφών και

φαρμάκων, με τη χρήση φυσικών κυρίως συστατικών. Πολλά φυτά, ρητίνες και άλλα συστατικά οργανικής φύσεως είχαν πολλαπλές χρήσεις και βλέπουμε αρκετά συχνά ότι το ίδιο βότανο ή ρητίνη χρησιμοποιούνταν τόσο για την παρασκευή ειδών καλλωπισμού, όσο και ως φαρμακευτικά σκευάσματα. Στην πραγματικότητα, σύμφωνα με τις γραπτές πηγές, όπως είναι τα έργα του Διοσκουρίδη, υπήρχε ελάχιστη διαφορά μεταξύ καλλυντικών και φαρμακευτικών ουσιών, και τα συστατικά τους διέφεραν από λίγο έως καθόλου (Castel C. et al., 2009).

Παρ'όλο που η αρχαιολογική σκαπάνη έχει φέρει στο φως πολλά αγγεία που χρησιμοποιούνταν ως αρωματοδοχεία και κεραμικά σκεύη όπου γινόταν η παρασκευή τους, λίγες μελέτες έχουν γίνει με σκοπό τον χημικό προσδιορισμό της σύστασής τους. Η μελέτη τους είναι εξαιρετικά δύσκολη και επίπονη διαδικασία, δεδομένου ότι πρόκειται ως επί το πλείστον για μίγματα πολλών συστατικών, κυρίως οργανικών (Van Asten A., 2002), τα οποία με την πάροδο του χρόνου έχουν αλλοιωθεί και η χημική τους σύσταση έχει μεταβληθεί σημαντικά (Ribechini E. et al., 2008). Στις περιπτώσεις που αναλύθηκαν δείγματα προϊόντων καλλωπισμού, κατέστη δυνατή η ανίχνευση μόνο κάποιων από τα πολλά διαφορετικής φύσεως συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή τους, και ακόμη και σε αυτή την περίπτωση δεν είναι δυνατό να αποσαφηνιστεί η ακριβής διαδικασία που ακολουθήθηκε (Perez-Arantegui J. et al., 2009).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπολείμματα ρητινών ανιχνεύονται πολύ συχνά σε αρχαιολογική κεραμική. Μία από τις ποικίλες χρήσεις της ρητίνης ήταν ως φαρμακευτική ουσία, είτε μόνη της είτε σε συνδυασμό με άλλες οργανικές ουσίες. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, οι ρητίνες διακρίνονται σε τερπενικές και φαινολικές. Παρ'όλο που οι πρώτες αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία και είναι εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν επί σειρά αιώνων με πολλαπλές χρήσεις, μεγάλης σημασίας είναι και οι φαινολικές ρητίνες που αξιοποιήθηκαν στην ιατρική.

Ακόμη, οι ελαιορητίνες και τα βάλσαμα αποτέλεσαν συχνά βασικά συστατικά καλλυντικών σκευασμάτων και αλοιφών (Ιωακείμογλου E., 2004). Στις θεραπευτικές ιδιότητες των ρητινών αναφέρονται πολλοί αρχαίοι συγγραφείς, τονίζοντας ότι όλες οι ρητίνες και τα παράγωγά τους έχουν αντιμικροβιακή και αντισηπτική δράση, γεγονός που τις είχε καταστήσει από την προϊστορική εποχή μία από τις



σημαντικότερες φυσικές ουσίες. Γνωρίζουμε ότι αποτέλεσαν τις πρώτες μαστίχες, η μάσηση των οποίων γινόταν με σκοπό την αντιμετώπιση του πονόδοντου και του πονόλαιμου (Morkhade D.M., 2017). Η μαστίχα, ρητίνη του μαστιχόδεντρου, έβρισκε ευρεία εφαρμογή στην ιατρική καθώς η μάσησή της βοηθούσε σημαντικά στην αντιμετώπιση στομαχικών διαταραχών και γαστρεντερικών προβλημάτων, ενώ ήταν εξαιρετικό αντιοξειδωτικό, αντιφλεγμονώδες και αντιμικροβιακό φάρμακο (Paraschos S. et al., 2011). Ευρεία ήταν η χρήση και του λιβανιού στην ιατρική και την παρασκευή φαρμάκων και καλλυντικών στην αρχαιότητα, λόγω των αρωματικών και θεραπευτικών ιδιοτήτων του (Turk M. et al., 2018).

Ποικίλες εφαρμογές έβρισκαν και τα περισσότερα φυτά και βότανα από αρχαιοτάτων χρόνων. Το δενδρολίβανο, η λεβάντα, το θυμάρι, το φασκόμηλο, ο κόλιανδρος, η κανέλα, η αρτεμισία (αψιθιά) και το κάρδαμο, είναι μόνο λίγα από τα βότανα και καρκεύματα που χρησιμοποιούνταν μεταξύ άλλων στην παρασκευή αρωμάτων, αλοιφών και φαρμάκων (Ribeiro-Santos R. et al., 2015 ; Ben-Nun L., 2016). Τη βάση για την παρασκευή τους, αποτελούσε πάρα πολύ συχνά το ελαιόλαδο (Clodoveo M.L. et al, 2014). Το κερί και τα μελισσοκομικά προϊόντα φαίνεται να έπαιζαν επίσης σημαντικό ρόλο στην παρασκευή καλλυντικών και φαρμακευτικών σκευασμάτων. Το μελισσοκέρι είναι το πρώτο κηρώδες συστατικό που αξιοποιήθηκε στον τομέα της ιατρικής και της προσωπικής υγιεινής, δεδομένου ότι είναι από τα πρώτα φυσικά συστατικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, είναι εύπλαστο, ιδιαίτερα αρωματικό και έχει θεραπευτικές ιδιότητες. Το μέλι αξιοποιήθηκε στην ιατρική και τον καλλωπισμό από αρχαιοτάτων χρόνων, αλλά σε αντίθεση με το κερί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο στην αποσύνθεση λόγω των συνθηκών ταφής και σπάνια έχουν ανιχνευτεί οι βιοδείκτες του σε αρχαιολογική κεραμική (Techer M.A. et al., 2017).

Ιστορία αιώνων έχει και η συνήθεια βαφής προσώπου. Πιστεύεται ότι ήδη οι Νεάντερταλ είχαν αρχίσει να βάφουν το πρόσωπό τους χρησιμοποιώντας φυσικά συστατικά και γνωρίζουμε με βεβαιότητα ότι η συνήθεια αυτή αναπτύχθηκε στην Αίγυπτο, στην Κίνα και άλλους ανατολικούς πολιτισμούς τουλάχιστον 4.000 χρόνια π.Χ. (Ben-Nun L., 2016). Οι ιθαγενείς της Αυστραλίας, της Αφρικής και οι Ινδιάνοι είναι κάποιοι βασικοί εκπρόσωποι της τέχνης βαφής του προσώπου για θρησκευτικούς και ιδεολογικούς λόγους, αλλά και με σκοπό την προστασία τους από ζώα και εχθρούς (Zaidel D.W., 2018). Τα πρώτα καλλυντικά προσώπου

παρασκευάστηκαν στην Αίγυπτο, την Ινδία και την Περσία, και μέσω των σημαντικών εμπορικών δρόμων της εποχής διαδόθηκαν γρήγορα σε όλο το μεσογειακό χώρο, και φυσικά στην Ελλάδα. Για το μακιγιάζ του προσώπου χρησιμοποιούνταν τόσο ορυκτά όσο και φυσικά συστατικά, πολλές φορές αναμεμιγμένα μεταξύ τους. Χυμοί φρούτων, φυτικές χρωστικές ουσίες, ρετσίνι, αυγό, φύκια και μούρα, είναι μόνο κάποια από τα βασικά συστατικά με τα οποία παρασκεύαζαν βαφές προσώπου, χειλιών, ματιών και μαλλιών, συνδυάζοντάς τα με φυτικά και ζωϊκά έλαια, αιθέρια έλαια, μελισσοκέρι και ρητίνες (Gamberini M.C. et al., 2008). Πολύ γνωστές είναι και οι πούδρες που χρησιμοποιούνταν για τη βαφή των βλεφαρίδων και φρυδιών, που παρασκευάζονταν με το συνδυασμό σκόνης κάποιου ορυκτού (πχ χαλκού, μαλαχίτη κá) και φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών, για να είναι πιο εύκολη η εφαρμογή τους (Mugube J., 2013).

Πολύ σημαντικά ήταν τα αιθέρια έλαια στην παρασκευή καλλυντικών, αρωμάτων και αρωματικών αλοιφών. Είναι αρωματικές πτητικές ουσίες, και αποτελούνται από τερπένια, κετόνες και εστέρες. Είναι υγρά, συνήθως άχρωμα έως υποκίτρινα και μη υδατοδιαλυτά. Τα μονοτερπένια αποτελούν το βασικότερο συστατικό τους, καλύπτοντας σε ορισμένες περιπτώσεις περισσότερο από το 80% της χημικής τους σύστασης (Ross M.S.F., 1978). Ωστόσο η χημική σύσταση ενός αιθερίου ελαίου ποικίλει ακόμα και στο ίδιο φυτό, ανάλογα με το τμήμα του φυτού από το οποίο προέρχεται (φύλλα, κορμός, ρίζα, φλοιός κá). Το πρώτο γνωστό αιθέριο έλαιο είναι το τερεβινθέλαιο, που προέρχεται από τις ρητίνες κωνοφόρων δένδρων.

Η διαδικασία παρασκευής αιθέρων ελαίων περιλάμβανε τοποθέτηση ανθέων, φύλλων ή ριζών σε ζωϊκό λίπος ή λάδι, και στη συνέχεια είτε ακολουθούσε βρασμός, είτε το μίγμα παρέμενε για κάποιο καιρό στον ήλιο (Voudouri D. & Tesseromatis C., 2015). Τα αιθέρια έλαια έχουν αντισηπτικές, αντιβακτηριδιακές και αντιμυκητιασικές ιδιότητες ενώ είναι και σημαντικά αντιοξειδωτικά (Sytar O. et al., 2018). Με την απόσταξη και παρασκευή αιθέρων ελαίων ασχολήθηκαν πρώτοι οι ανατολικοί λαοί, κυρίως οι Αιγύπτιοι, οι Ινδοί και οι Κινέζοι, και φαίνεται ότι γνώριζαν τις θεραπευτικές ιδιότητές τους από τα προϊστορικά χρόνια. Χρησιμοποιήθηκαν ως αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη και επουλωτικά, αλλά και ως χαλαρωτικά και σπασμολυτικά (Llorens-Molina J.A. et al., 2015).

Κάποια από τα αιθέρια έλαια που γνώρισαν ευρεία διάδοση στον ελλαδικό χώρο, τόσο για την παρασκευή αρωμάτων και αρωματικών αλοιφών, όσο και ως φάρμακα, είναι τα έλαια που προκύπτουν από την απόσταξη του κορμού ή των φύλλων της κανέλλας, που είχε τονωτικές και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες, του τριαντάφυλλου, με οφέλη κυρίως όσον αφορά δερματικές παθήσεις, και της μέντας που χρησιμοποιούνταν στην περίπτωση στομαχικών διατραχών. Ο δυόσμος και το αιθέριο έλαιό του αντιμετώπιζε τους πονοκεφάλους, τους εμετούς και τον στομαχόπονο. Το αιθέριο έλαιο θυμαριού, που ενδέχεται να ήταν γνωστό στους Σουμέριους ήδη 3.500 χρόνια πριν, είχε αντισηπτικές ιδιότητες, ήταν αντιβακτηριδιακό και αντιμετώπιζε κρυολογήματα και μολύνσεις (Γαρδέλη Χ., 2009). Ευρεία ήταν και η χρήση του δενδρολίβανου και του αιθέριου ελαίου του, λόγω του αρώματός του, και των αντιβακτηριδιακών και αντιμυκητιασικών ιδιοτήτων του (Satyal P. et al., 2017).

Ο λιναρόσπορος αναφέρεται από τον Διοσκουρίδη, πατέρα της βοτανικής, ως σημαντικό φάρμακο της αρχαιότητας, και το έλαιό του χρησιμοποιούνταν σε συνδυασμό με άλλα συστατικά για την αντιμετώπιση δερματικών παθήσεων, μολύνσεων και τσιμπημάτων από έντομα, αλλά και στην περίπτωση στομαχικών διαταραχών. Το πετιμέξι, δηλαδή ο χυμός των σταφυλιών, είχε την ικανότητα να καταπραΰνει τον πονόλαιμο, το βήχα και τον στομαχόπονο, και τόσο ο σπόρος όσο και το λάδι της παπαρούνας είχαν αναλγητικές και ηρεμιστικές ιδιότητες (Castilla P. et al., 2006).

Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι πως τα περισσότερα συστατικά των καλλυντικών και φαρμάκων που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν είναι δύσκολο να διατηρηθούν, εξαιτίας της ευαισθησίας τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και τη δράση των μικροοργανισμών, αλλά ακόμα και στην περίπτωση αντίχενωσης οργανικών υπολειμμάτων των παραπάνω κατηγοριών, δεν είναι καθόλου εύκολο να εξαχθεί με ασφάλεια το συμπέρασμα ότι αποτέλεσαν συστατικά τέτοιων προϊόντων. Αυτό συμβαίνει διότι το κερί, οι ρητίνες, οι χρωστικές ουσίες και τα αιθέρια έλαια φυτών είχαν ποικίλες χρήσεις, και η αντίχενωσή τους σε ένα κεραμικό σκεύος δε μπορεί να αποσαφηνίσει αν στη συγκεκριμένη περίπτωση έγινε παρασκευή κάποιας βαφής, αλοιφής, φαρμάκου ή αρώματος (Castel C. et al., 2009).

Τέλος, είναι σημαντικό να έχουμε υπόψη ότι στην έρευνα που αφορά τον καλλωπισμό και τη φαρμακευτική του παρελθόντος βασιζόμαστε κυρίως σε γραπτές πηγές που αναφέρονται στα συστατικά των προϊόντων, γεγονός που δε μας επιτρέπει να έχουμε μια ολοκληρωμένη και σαφή εικόνα αναφορικά με τις πρακτικές καλλωπισμού και τις θεραπείες που λάμβαναν χώρα σε περιοχές και εποχές για τις οποίες δε σώζονται γραπτές μαρτυρίες. Ενδέχεται για παράδειγμα να αξιοποιούνταν οι ιδιότητες κάποιων φυτών που είτε στη συνέχεια εξαφανίστηκαν ή αντικαταστάθηκαν από άλλα πιο ωφέλιμα, καθώς επίσης είναι πιθανό κάποια βότανα, οι θεραπευτικές και αρωματικές ιδιότητες των οποίων είναι γνωστές τα τελευταία χρόνια, παλιότερα να μη χρησιμοποιήθηκαν με τέτοιο τρόπο (Valamoti S.M., 2012).

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ**

Πολλές είναι οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στον τομέα της αρχαιομετρίας τόσο για τον χαρακτηρισμό, όσο και για τη χρονολόγηση διαφόρων αρχαιοϋλικών, όπως είναι τα κεραμικά, τα μέταλλα, το γυαλί, ο οψιανός κ.ά. Ειδικότερα στην περίπτωση των οργανικών υπολειμμάτων, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται κατά κόρον για την ανίχνευση και ταυτοποίησή τους είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, οι χρωματογραφικές τεχνικές, συνήθως σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζας, η φασματοσκοπία υπερύθρου και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα οργανικά υπολείμματα συναντώνται στα κεραμικά σκεύη είτε ως ορατά σκουρόχρωμα υπολείμματα στην επιφάνεια των σκευών, είτε βρίσκονται προσροφημένα στα τοιχώματά τους. Σε κάθε περίπτωση, και ανεξάρτητα από τη μέθοδο ανάλυσης που θα χρησιμοποιηθεί, τα αντικείμενα που πρόκειται να αναλυθούν πρέπει να αφαιρούνται προσεκτικά από το χώμα με τη χρήση ειδικών γαντιών, για να αποφευχθεί η επαφή με το ανθρώπινο δέρμα και η επιμόλυνση των δειγμάτων (Oudemans T.F.M., 2007), και στη συνέχεια είναι απαραίτητο να τυλίγονται με αλουμινόχαρτο και να φυλάσσονται σε σακούλες πολυαιθυλενίου. Το πλύσιμο των κεραμικών με νερό θα πρέπει να αποφεύγεται στην περίπτωση ορατών οργανικών υπολειμμάτων, καθώς αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε έκλουσή τους (Hansson A.M. & Isaksson S., 1994).

Όσον αφορά τη δειγματοληψία, ακολουθούνται διάφορες τεχνικές. Στην περίπτωση των ορατών υπολειμμάτων αρκεί η απόσπαση δείγματος λίγων mg, ενώ για την ανάλυση δειγμάτων που φέρουν απορροφημένα οργανικά υπολείμματα αποσπάται συνήθως ποσότητα 2 γραμμαρίων. Κάποιες φορές προτιμάται η απομάκρυνση λεπτού επιφανειακού στρώματος του κεραμικού, προς αποφυγή επιμόλυνσης, ενώ όταν χρησιμοποιείται και τμήμα του κεραμικού πρέπει να μελετάται και η επιμόλυνση του οστράκου από το περιβάλλον ταφής (Roumprou M. et al., 2013).

## **2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy- SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί ένα σπουδαίο εργαλείο στα χέρια της επιστημονικής κοινότητας, με εφαρμογές σε ποικίλους τομείς, όπως της ιατρικής, της επιστήμης υλικών, της φυσικής, της βιολογίας και της αρχαιολογίας (Hayat M.A., 1978). Τις θεωρητικές βάσεις για την κατασκευή του έθεσε ο Knoll, το 1935, που έδειξε ότι είναι δυνατό να κατασκευαστεί ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, κάτι που έγινε λίγα χρόνια μετά από τον Manfred Von Ardenne. Στη συνέχεια έγιναν πολλές μετατροπές και βελτιώσεις του από διάφορους επιστήμονες και επιστημονικές ομάδες (Bogner A. et al., 2007) με έμφαση κυρίως στη βελτίωση του διακριτικού ορίου του μικροσκοπίου. Το 1963 οι Pease και Nixon συνδύασαν όλες αυτές τις βελτιώσεις, με αποτέλεσμα το SEM που κυκλοφόρησε για πρώτη φορά στις αγορές από την Cambridge Instruments το 1965, και διέφερε ελάχιστα από αυτά που χρησιμοποιείται σήμερα (Oatley C.W., 1982).

Κατά την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, το μελετώμενο δείγμα βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία πρώτα περνά μέσα από μαγνήτες για να μειωθεί η διάμετρός της, ώστε η ακτινοβολούμενη επιφάνεια να είναι ελάχιστης διαμέτρου (Egerton R.F., 2005). Αποτέλεσμα της σύγκρουσης δέσμης και δείγματος, είναι η παραγωγή μιας νέας δέσμης ηλεκτρονίων ή φωτονίων που δίνει τις πληροφορίες της επιφάνειας και της δομής του υλικού. Η δέσμη αυτή μπορεί να αποτελείται από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, δευτερογενή ηλεκτρόνια και ακτίνες X ( Ponting M., 2013) .

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται από μεγάλο βάθος μέσα στο δείγμα, είναι υψηλής ενέργειας και αποτελούν προϊόν ελαστικών κρούσεων μεταξύ της δέσμης και των ατόμων του δείγματος. Στην περίπτωση που έχουμε ανελαστικές κρούσεις γίνεται απορρόφηση ενέργειας, και κάποια από τα ηλεκτρόνια διαχέονται, διαφεύγουν δηλαδή από την πλευρά εισόδου της δέσμης και εκπέμπεται δευτερογενής δέσμη ηλεκτρονίων (Zhou W., 2006). Η διαφυγή των ηλεκτρονίων αυτών συμβαίνει μόνο όταν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια και είναι χαμηλής ενέργειας (Murata K. et al., 1995). Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια έχουν την ίδια ενέργεια με την πρωτογενή δέσμη, ενώ η δευτερογενής δέσμη ηλεκτρονίων έχει περίπου τη μισή (Λυριτζής I., 2007). Η εκπομπή φωτονίων γίνεται στην περίπτωση

που ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο φεύγει από μια εσωτερική στοιβάδα και ένα άλλο που βρίσκεται σε εξωτερική, παίρνει τη θέση του. Οι ακτίνες X που παράγονται από τα φωτόνια είναι χαρακτηριστικού μήκους κύματος και ενέργειας για το κάθε στοιχείο, συνεπώς, με τη βοήθεια του κατάλληλου ανιχνευτή, είναι δυνατή η ταυτοποίηση του στοιχείου από το οποίο προήλθαν (Nixon W.C. et al., 1966).



**Εικόνα 18. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από την κολώνα του μικροσκοπίου, στην κορυφή του οποίου βρίσκεται το σύστημα εκπομπής ηλεκτρονίων ενώ στη βάση του ο θάλαμος όπου τοποθετείται το δείγμα, και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή που καθοδηγεί το μικροσκόπιο (Zhou W., 2006). Το σύστημα εκπομπής ηλεκτρονίων αποτελείται από ένα νήμα που παράγει τη δέσμη ηλεκτρονίων και ένα σύστημα ανόδου-καθόδου για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων, που καθοδηγεί τη δέσμη προς τη βάση, όπου βρίσκεται το δείγμα (Hayat M.A., 1978). Στη συνέχεια, υπάρχει ένα σύστημα μαγνητικών φακών που σμικρύνουν τη διάμετρο της δέσμης, και το οποίο αποτελείται από ένα σύστημα φακών συγκέντρωσης, έναν αντικειμενικό φακό και δύο πηνία σάρωσης. Οι φακοί συγκέντρωσης ρυθμίζουν την ένταση με την οποία η δέσμη πρωτονίων βομβαρδίζει το εκάστοτε δείγμα και ο αντικειμενικός φακός την κατευθύνει πάνω σ' αυτό (Froh J., 2004). Τέλος, υπάρχουν οι ανιχνευτές δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τελικά η παραγόμενη δέσμη, μέσω ενός ενισχυτή εικόνας αποστέλλεται σαν ηλεκτρονικό σήμα σε έναν καθοδικό σωλήνα όπου γίνεται η παρατήρηση του δείγματος.

Στα σύγχρονα SEM η παρατήρηση αυτή γίνεται μέσω της οθόνης H/Y όπου το αναλογικό ηλεκτρονικό σήμα μετατρέπεται σε ψηφιακό και έχει ως τελικό αποτέλεσμα την τρισδιάστατη απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος, που σαρώνεται κάθε φορά (Egerton R.F., 2005). Τέλος, ο μικροαναλυτής ακτίνων X είναι μία συσκευή που βοηθά στην επίτευξη στοιχειακής ανάλυσης του δείγματος, χημικού δηλαδή προσδιορισμού των στοιχείων από τα οποία αυτό αποτελείται.

Η ηλεκτρονική σαρωτική μικροσκοπία εφαρμόζεται στη μελέτη σχεδόν όλων των υλικών, και δίνει πιο λεπτομερείς πληροφορίες για την επιφάνεια και την εσωτερική τους δομή, συγκριτικά με το απλό μικροσκόπιο (Feliu M.J. et al., 2004 ; Zhou W. et al., 2006), δεδομένου ότι έχει μεγάλο βάθος εστίασης και μπορεί να εξετάσει και ανώμαλες επιφάνειες, όπως είναι συνήθως αυτές των αρχαιολογικών ευρημάτων (Sturm H. et al., 2012). Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή σε πλήθος αρχαιολογικών υλικών, όπως σε λίθο, γυαλί, φαγεντιανή, κεραμικά, λίθινα και οστέινα αντικείμενα, σε χρωστικές ουσίες, γύρη και υπολείμματα φυτών, αλλά και σε δόντια, δέρμα, οστά και τρίχες (Olsen S.L., 1988). Στην κεραμική χρησιμοποιείται κατά βάση για τη μελέτη των τεχνικών κατασκευής, αλλά αξιοποιείται και στην περίπτωση των οργανικών υπολειμμάτων, όπου λειτουργεί ως μια screening μέθοδος, για τον αρχικό προσδιορισμό της ύπαρξης, ή όχι, οργανικής ύλης στο δείγμα που μελετάται.

## **2.2 Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry- M.S.)**

Η φασματομετρία μάζας είναι η τεχνική που για την ανάλυση ενός δείγματος μετατρέπει τα μόριά του σε ιόντα που κινούνται και διαχωρίζονται σύμφωνα με το λόγο της μάζας τους προς το φορτίο τους (Majer J.R., 1972). Εφαρμόζοντας τη συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδο, μπορούμε να κάνουμε ποσοτική και ποιοτική ανάλυση μιγμάτων άγνωστης προέλευσης και έτσι να αντλήσουμε πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση και τη δομή των ενώσεων από τις οποίες αποτελούνται (De Hoffmann E. & Stroobant V., 2007), ενώ δίνονται και στοιχεία αναφορικά με την παρουσία σταθερών ισοτόπων στο δείγμα (Spoto G. & Grasso G., 2011). Πρόκειται για μέθοδο με μεγάλη ευαισθησία και δυνατότητα μέτρησης μαζών με εξαιρετική ακρίβεια, κάτι που καθιστά εύκολη την ταυτοποίηση ενώσεων ακόμη κι αν αυτές βρίσκονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο δείγμα (Colombini M.P. et al., 2012).



Το 1912 κατασκευάστηκε το πρώτο φασματόμετρο μάζας από τον J.J. Thomson, που είχε θέσει ήδη τα θεμέλια, σε θεωρητικό επίπεδο, με την εργασία του το 1897 (Thomson J.J., 1897) και 6 χρόνια αργότερα ο A.J. Dempster ανέπτυξε το πρώτο φασματόμετρο μαγνητικής εστίασης (Dempster A.J., 1918). Το 1919 κατασκευάστηκε το πρώτο φασματόμετρο μάζας για τη μελέτη σταθερών ισοτόπων από τον F.W. Aston που κατάφερε να διαχωρίσει τα ιόντα των ισοτόπων βάσει μάζας (De Hoffmann E. & Stroobant V., 2007). Μέσα στα επόμενα χρόνια έγιναν διάφορες βελτιώσεις και τροποποιήσεις, μέχρι την τελειοποίηση του φασματόμετρου που σταδιακά κατέστη σημαντικό εργαλείο για ποικίλους ερευνητικούς τομείς (Brand W.A., 1996). Το 1956 αποτελεί έτος-σταθμό, καθώς επιτεύχθηκε η συνδυασμένη χρήση φασματοσκοπίας μάζας και αέριας χρωματογραφίας, που έδινε τη δυνατότητα ανάλυσης μιγμάτων ουσιών χωρίς να απαιτείται διαχωρισμός πριν την ανάλυσή τους, ενώ σχεδόν 20 χρόνια μετά συνδυάστηκε η εφαρμογή της μεθόδου και με την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης/απόδοσης (Gohlke R.S. & McLafferty F.W., 1993).

Τα βασικά μέρη του φασματογράφου είναι το σύστημα εισαγωγής, η πηγή ιόντων, ο αναλυτής (ή φίλτρο) μαζών, ο ανιχνευτής ιόντων και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής (De Hoffmann E. & Stroobant V., 2007). Υπάρχουν διάφορα συστήματα εισαγωγής, ανάλογα με τη μορφή στην οποία εξετάζονται τα δείγματα. Συνήθως εισάγονται σε υγρή ή αέρια (Niessen W.M.A. & Falck D., 2015). Στην πηγή ιόντων τα συστατικά του δείγματος μετατρέπονται σε ιόντα, ενώ στον αναλυτή μαζών γίνεται ο διαχωρισμός τους σύμφωνα με τη μοριακή τους μάζα (Gross J.H., 2011). Ανάλογα με την τεχνική διαχωρισμού που ακολουθείται, επιλέγεται και ο κατάλληλος τύπος αναλυτή μαζών. Ο ανιχνευτής ιόντων τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα και το οδηγεί στην συσκευή ελέγχου και μέτρησης που είναι ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής, εφοδιασμένος με το κατάλληλο λογισμικό για την επεξεργασία των δεδομένων (Milman B., 2015).

Το προϊόν που προκύπτει από την επεξεργασία των δεδομένων είναι το φάσμα μαζών. Πρόκειται για ένα γράφημα όπου απεικονίζονται οι εντάσεις του λόγου μάζας/φορτίου, δίνοντας μερικές κορυφές, μία από τις οποίες έχει την μεγαλύτερη ένταση και αποτελεί την κύρια κορυφή (De Hoffmann E. & Stroobant V., 2007). Το γράφημα προσαρμόζεται σύμφωνα με το ύψος της κύριας κορυφής, συνεπώς το ύψος και η ένταση των υπόλοιπων κορυφών αναπαρίστανται βάσει αυτής (Wang X. et al., 2018). Υπάρχουν και άλλοι τύποι κορυφών που προβάλλονται, όπως η μοριακή

κορυφή, που αποδίδει τη μοριακή μάζα της ένωσης που αναλύεται, οι κορυφές ισοτόπων που βοηθούν σημαντικά στην ταυτοποίηση άγνωστων ενώσεων (Majer J.R., 1972) και οι κορυφές θορύβου (Liang L. & Zhang Z., 2017) που προκύπτουν από γνωστά μόρια πχ. νερού, αζώτου κ.ά. Οι κορυφές θορύβου είναι δυνατό να εντιπιστούν και να αφαιρεθούν από το φάσμα, με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού ( Zielinski A.T. et al., 2018).

Μετά τη λήψη των φασμάτων, ακολουθεί η προσπάθεια ερμηνείας τους, που βασίζεται στη χρήση βιβλιοθηκών φασμάτων (Niessen W.M.A. & Falck D., 2015). Υπάρχουν βιβλιοθήκες που δημιουργούνται σε κάθε φασματογράφο μάζας βάσει αναλύσεων που γίνονται σε πρότυπες ουσίες και φτιάχνεται μια νέα βάση δεδομένων ή προστίθενται τα δεδομένα των μετρήσεων στην ήδη υπάρχουσα βάση. Βιβλιοθήκες φασμάτων έχουν δημιουργηθεί και στο διαδίκτυο, όπου κάθε ερευνητής έχει τη δυνατότητα προσθήκης δεδομένων (Gross J.H., 2011). Η λειτουργία των βιβλιοθηκών αυτών βασίζεται στη χρήση αλγορίθμου, από το λογισμικό, που συγκρίνει τα αποθηκευμένα στη βάση δεδομένων φάσματα με εκείνα που προκύπτουν από τις μετρήσεις, και τελικά προτείνουν τις ενώσεις που είναι πιθανότερο να περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα, σύμφωνα με τη μάζα του ιόντος και την ένταση των κορυφών (Wang X. et al., 2018).

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί μια αναλυτική μέθοδο τεράστιας σημασίας που έχει εδραιωθεί στο χώρο των επιστημών, βρίσκοντας εφαρμογή σε ποικίλα επιστημονικά πεδία όπως της ιατρικής, της βιολογίας, της φαρμακευτικής αλλά και της αρχαιολογίας (Domon B. & Aebersold R., 2006). Στην αρχαιολογία και ειδικότερα στη μελέτη οργανικών υπολειμμάτων, η MS αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη και έχει εφαρμοστεί με μεγάλη επιτυχία στην ανίχνευση και ταυτοποίηση υπολειμμάτων ρητίνης πεύκου, δάμμαρης και μαστίχας, στον χαρακτηρισμό πίσσας πεύκου και σημύδας (Regert M. & Rolando C., 2002) αλλά και άλλων διτερπενικών και τριτερπενικών ρητινών (Δημητρακούδη E., 2009). Είναι επίσης εξαιρετικά χρήσιμη στην ανίχνευση και αναγνώριση πρωτεϊνών (Yang Y, 2011), λιπιδίων, λιγνίνης, σακχάρων κ.ά. (Tamburini D. et al., 2014). Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και σε λίγο χρόνο παρέχονται βασικές πληροφορίες για την ταυτότητα των αρχαιολογικών υλικών, τη χημική σύσταση του δείγματος και τις ενώσεις που περιέχονται σε αυτό (Spoto G. & Grasso G., 2011).

## 2.3 Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography-GC)

Η αέρια χρωματογραφία είναι αναλυτική μέθοδος που εφαρμόζεται με εξαιρετική επιτυχία σε μίγματα πτητικών ενώσεων (Piantanida A.G. & Barron A.R., 2014), διαχωρίζοντάς τες και επιτυγχάνοντας την ποιοτική και ποσοτική τους ανάλυση. Μπορεί να αναλύσει ουσιαστικά σχεδόν όλες τις ουσίες, και περίπου το 95% των οργανικών ενώσεων, αρκεί να είναι πτητικές ή να μπορούν να μετατραπούν σε τέτοιες, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια (Zavahir J.S., 2018). Το όνομα της μεθόδου οφείλεται στον Ρώσο βοτανολόγο Michail Tswett, που επιχείρησε τον διαχωρισμό χρωστικών ουσιών φυτικής προέλευσης χρησιμοποιώντας μια στήλη ανθρακικού ασβεστίου. Το αποτέλεσμα ήταν η εμφάνιση των χρωστικών, μετά τον διαχωρισμό τους, ως διαφορετικές χρωματικές ταινίες.

Το 1941 οι Archer J.P. Martin και Richard Synge, κατά τη διάρκεια πειραμάτων εφηύραν την αεριοχρωματογραφία χημικού διαχωρισμού και έλαβαν βραβείο Νόμπελ Χημείας (Kolomnikov I.G. et al., 2018). Έκτοτε η ανάπτυξη της τεχνικής αυτής ήταν ραγδαία και σήμερα έχει πολλές εφαρμογές στη χημεία, την ιατρική, τη βιολογία, τη μελέτη του περιβάλλοντος, στις αναλύσεις τροφίμων, φαρμάκων, πετρελαιοειδών, αρχαιολογικών υλικών κá (Piantanida A.G. & Barron A.R., 2014). Ειδικά στον τομέα της αρχαιολογίας, η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται επιτυχώς στην ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων που έχουν προσροφηθεί σε διάφορων ειδών υλικά, μεταξύ των οποίων και κεραμικά σκεύη (Kanthilatha N. et al., 2014). Οι περισσότερες γνωστές έρευνες προσανατολίζονται στη μελέτη των λιπιδίων (Evershed R.P. et al., 1990), αλλά γενικότερα η αέρια χρωματογραφία, ιδίως συνδυασμένη με τη φασματοσκοπία μάζας, έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στον χαρακτηρισμό λιπιδίων, κεριών, ρητινών κá (Ribeccini E. et al., 2008).

Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η μικρή ποσότητα δείγματος και η ελάχιστη προετοιμασία που απαιτείται, η υψηλή ακρίβεια, η εξαιρετική διαχωριστική της ικανότητα και η ταχεία εξαγωγή αποτελεσμάτων (Zavahir J.S., 2018). Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί, ότι παρ'όλο που το έτος 1952 θεωρείται η στιγμή γέννησης της αέριας χρωματογραφίας, ανάλογα πειράματα και δημοσιεύσεις είχαν γίνει προηγουμένως με εφαρμογές της μεθόδου σε ποικίλους τομείς από αρκετούς επιστήμονες, όπως οι G. Damköhler και H. Theile που πέτυχαν τον διαχωρισμό

αιθανόλης και μεθανόλης με αέρια χρωματογραφία, χωρίς οι δημοσιεύσεις τους να γίνουν γνωστές, και η Erika Cremer που χρησιμοποίησε τη μέθοδο για τον προσδιορισμό ακετυλενίου και αιθυλενίου, αλλά η μελέτη της δημοσιεύθηκε μόνο 30 χρόνια μετά (Kolomnikov I.G. et al., 2018).

Τα βασικά μέρη ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας είναι το φέρον αέριο, ο ρυθμιστής πίεσης, το ροόμετρο, το σύστημα εισαγωγής δείγματος, η στήλη, ο ανιχνευτής, ο ενισχυτής και ο καταγραφέας ή ηλεκτρονικός υπολογιστής (Skoog D.A. et al., 2007). Το φέρον αέριο βρίσκεται σε φιάλη υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο υλικό, και πρέπει να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με τις ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν. Συνήθως χρησιμοποιείται ήλιο, άζωτο ή αργό (Nnaji C.N. et al., 2015) και η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από τη φύση του δείγματος που πρόκειται να μελετηθεί και τον τύπο ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί, ενώ δεν πρέπει να περιέχει σε καμία περίπτωση οξυγόνο, γιατί θα καταστρέψει τη στήλη (Skoog D.A. et al., 2007). Το αέριο διοχετεύεται στη στήλη, αφού πρώτα διέλθει από τον ρυθμιστή πίεσης και το ροόμετρο, για τη μείωση της πίεσής του και την ακριβή μέτρηση της ταχύτητάς του (Eiceman G.A., 2006). Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος αποτελείται από μια μικροσύριγγα και τον θάλαμο εξαέρωσης. Το υγρό δείγμα τοποθετείται μέσα στο ρεύμα του φέροντος αερίου με τη βοήθεια της μικροσύριγγας (Piantanida A.G. & Barron A.R., 2014), ενώ ο θάλαμος εισαγωγής δείγματος είναι ήδη προθερμασμένος σε υψηλή θερμοκρασία για να ατμοποιηθεί το δείγμα (Eiceman G.A., 2006).

Η χρωματογραφική στήλη αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα του χρωματογράφου, καθώς εκεί λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των ενώσεων (Zeeuw J. & Luong J., 2002). Συνήθως είναι χαλύβδινη ή από γυαλί, και γεμισμένη με διάφορα υλικά, ανάλογα με τα δείγματα που μελετώνται κάθε φορά, και υπάρχουν διάφοροι τύποι στηλών, διαφορετικού μήκους και διαμέτρου (Δημητρακούδη, 2009). Η χρωματογραφική στήλη βρίσκεται σε ένα φούρνο που λειτουργεί με ηλεκτρικό σύστημα θέρμανσης, ώστε η θερμοκρασία του να είναι ελεγχόμενη (Eiceman G.A., 2006). Κάποιες φορές επιλέγεται η διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας καθ'όλη τη διάρκεια της ανάλυσης, ενώ όταν το δείγμα περιέχει μεγάλη ποικιλία ενώσεων διαφορετικής σύστασης προτιμάται η ρυθμιζόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας, κάτι που συμβαίνει και τις περισσότερες φορές που μελετώνται αρχαιολογικά δείγματα (Skoog D.A. et al.,

2007). Ο διαχωρισμός γίνεται με κατανομή των συστατικών του δείγματος σε δύο φάσεις, μια στατική και μια κινητή (Piantanida A.G. & Barron A.R., 2014). Η στατική φάση είναι εκείνη κατά την οποία το δείγμα εγχέεται στον εισαγωγέα, ενώ κινητή ονομάζεται η φάση στην οποία τα συστατικά του δείγματος εκλύονται από τη ροή του φέροντος αερίου. Πρέπει να σημειωθεί πως το δείγμα δεν πρέπει να φέρει υπολείμματα ανόργανων υλικών όπως άλατα, καθότι μπορεί να καταστρέψουν τη στήλη (Chen W. et al., 2013).



**Εικόνα 19. Αέριος Χρωματογράφος**

Ο ανιχνευτής βρίσκεται στην έξοδο της στήλης και ανιχνεύει τα συστατικά που εξέρχονται από αυτή, χωρίς όμως να τα προσδιορίζει, δηλαδή δεν ταυτοποιεί την ένωση, παρά μόνο διακρίνει τα συστατικά από τα οποία αποτελείται. Για να είναι αποτελεσματικός ένας ανιχνευτής πρέπει να διαθέτει μεγάλη ευαισθησία, αξιοπιστία και μικρό χρόνο απόκρισης. (Zavahir J.S., 2018). Υπάρχουν αρκετά είδη όπως ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας, ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων, με τον πρώτο να χρησιμοποιείται πιο συχνά στη μελέτη αρχαιολογικών οργανικών υπολειμμάτων (Δημητρακούδη, 2009). Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αρκετά συχνά η ταυτόχρονη χρήση περισσότερων του ενός ανιχνευτή, με σκοπό την εξασφάλιση έγκυρων αποτελεσμάτων και τη μείωση των πιθανοτήτων λάθους (Dabrowski L., 2018). Εξαιρετικά δημοφιλής είναι η χρήση φασματομέτρου μάζας ως ανιχνευτή, και πλέον ο συνδυασμός των δύο μεθόδων έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματικός για τη μελέτη και τον χημικό προσδιορισμό των συστατικών ενός δείγματος (Eiceman G.A., 2006).

Τέλος, με τη βοήθεια του ενισχυτή το ηλεκτρικό σήμα που αντιστοιχεί σε κάθε συστατικό ενισχύεται και διοχετεύεται σε ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή που επεξεργάζεται τα δεδομένα και παρουσιάζει το αεριοχρωματογράφημα, όπου εμφανίζονται κάποιες κορυφές, ο αριθμός των οποίων ισούται με τον αριθμό των συστατικών του μίγματος. Για την ταυτοποίηση των συστατικών που περιέχονται στο εκάστοτε δείγμα, υπολογίζονται ο χρόνος και ο όγκος συγκράτησης (Zavahir J.S., 2018). Ουσιαστικά υπολογίζεται ο χρόνος από τη στιγμή της έγχυσης μέχρι τη στιγμή λήψης του χρωματογραφήματος, ο οποίος είναι συγκεκριμένος για κάθε συστατικό και παραμένει σταθερός κάτω από σταθερές χρωματογραφικές συνθήκες. Η μέτρηση του όγκου, δηλαδή της επιφάνειας που καταλαμβάνει κάθε κορυφή, αντικατοπτρίζει την ποσότητα της αντίστοιχης ουσίας στο δείγμα. Συνεπώς, η μέτρηση του χρόνου οδηγεί σε ποιοτική, και η μέτρηση του όγκου σε ποσοτική ανάλυση (Cuzuel V. et al., 2018). Οι λαμβανόμενες τιμές συγκρίνονται με εκείνες των γνωστών πρότυπων δειγμάτων που έχουν μετρηθεί με τον ίδιο αεριοχρωματογράφο, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, και υπάρχουν αποθηκευμένες σε βάση δεδομένων (Milman B.L., 2005 ; Eiceman G.A., 2006).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ευρεία διάδοση έχει γνωρίσει τις τελευταίες δεκαετίες η συνδυασμένη χρήση της αέριας χρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας μάζας, που οδηγεί σε μία μέθοδο με τα χαρακτηριστικά και πλεονεκτήματα και των δύο.



**Εικόνα 20. Σύστημα GC/MS**

Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί την πρώτη επιλογή των ειδικών όταν πρόκειται να γίνουν χημικές αναλύσεις σε αρχαιολογικά δείγματα (Colombini M.P. et al., 2012). Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της GC/MS, εκτός από την αποτελεσματικότητά της, αποτελεί το γεγονός ότι ο φασματογράφος μάζας είναι μη καταστρεπτικός για το δείγμα, σε αντίθεση με τους περισσότερους ανιχνευτές, οι οποίοι κατά την εφαρμογή της μεθόδου καταστρέφουν το δείγμα (Piantanida A.G. & Barron A.R., 2014). Ένα σύστημα GC/MS έχει ακριβώς την ίδια οργανολογία με έναν κοινό αεριοχρωματογράφο, αλλά τον ρόλο του ανιχνευτή αναλαμβάνει το φασματόμετρο μάζας, που ανιχνεύει τις ουσίες που εξέρχονται της στήλης και δίνει μοριακές πληροφορίες για τη δομή κάθε ένωσης (Stashenko E. & Ren J., 2014). Η εφαρμογή της μεθόδου γίνεται με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε, δηλαδή ο αέριος χρωματογράφος πραγματοποιεί τον διαχωρισμό των ενώσεων, ενώ το φασματόμετρο μάζας τις προσδιορίζει ποιοτικά και ποσοτικά (Chen W. et al., 2013). Η ταυτοποίηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με τη σύγκριση του χρόνου συγκράτησής τους με το χρόνο συγκράτησης γνωστών πρότυπων ενώσεων, αλλά και με τη χρήση του φάσματος μάζας με τα φάσματα που είναι αποθηκευμένα στη βάση δεδομένων του ηλεκτρονικού υπολογιστή ή στη βιβλιοθήκη του οργάνου.

### **2.3.1 Αέρια Χρωματογραφία με φασματομετρία μαζών λόγου ισοτόπων με καύση (Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectroscopy - GC/C/IRMS )**

Η GC-C-IRMS είναι χρωματογραφική τεχνική που χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του '90 (Roffet-Salque M. et al., 2017) για τη μελέτη των ισοτόπων και έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη σε διάφορα επιστημονικά πεδία και είναι μέθοδος με εξαιρετική ακρίβεια (Scrimgeour C.M., 2002). Συνηθέστερα, στο επίκεντρο της μελέτης με τη συγκεκριμένη μέθοδο βρίσκονται οι αναλογίες των ισοτόπων  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$  και  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  (Fasciotti M. et al., 2017). Ως ισότοπα ορίζονται κάποια άτομα που καταλαμβάνουν την ίδια θέση στον περιοδικό πίνακα, μη έχοντας την ίδια δομή. Έχουν δηλαδή τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, που σημαίνει ότι ανήκουν στο ίδιο στοιχείο, αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων. Όλα τα στοιχεία που συναντούμε στη φύση έχουν ισότοπα, κάποια από τα οποία είναι ιδιαίτερα σταθερά, ενώ κάποια άλλα είναι ασταθή και μετασχηματίζονται σε άλλα πιο σταθερά, εκλύοντας ενέργεια κατά

τη διαδικασία μετασηματισμού. Τα τελευταία, είναι τα λεγόμενα ραδιενεργά ισότοπα (Ehleringer J.R. & Rundel P.W., 1989). Τα σταθερά ισότοπα, συνεπώς, είναι η μη ραδιενεργός μορφή των φυσικών στοιχείων.

Στην αρχαιολογία η μέθοδος βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη μελέτη της παλαιοδιατροφής, καθώς η εφαρμογή σε πλήθος λιπιδίων και αμινοξέων (Papakosta V. et al., 2015) οδηγεί στην αναγνώριση των βιοδεικτών τους, και συνεπώς στην ταυτοποίησή τους (Fasciotti M. et al., 2017). Για τη μελέτη των διατροφικών συνηθειών του παρελθόντος χρησιμοποιούνται κυρίως τα ισότοπα του άνθρακα και του αζώτου, καθώς αποτελούν φυσικά στοιχεία απαραίτητα για την επιβίωση κάθε οργανισμού και προσλαμβάνονται μέσω της τροφής (Barnard H. et al., 2007). Τα σταθερά ισότοπα του άνθρακα είναι ο  $^{12}\text{C}$  και ο  $^{13}\text{C}$ , ενώ του αζώτου είναι το  $^{14}\text{N}$  και το  $^{15}\text{N}$ . Κατά την ανάλυση σταθερών ισοτόπων μετράμε την αναλογία ελαφρύτερων και βαρύτερων ισοτόπων, όπου βαρύτερα είναι εκείνα με τον μεγαλύτερο αριθμό νετρονίων (Macko S.A. et al., 1999).



**Εικόνα 21. Σύστημα GC/C/IRMS**

Οι αναλύσεις σταθερών ισοτόπων είναι χρήσιμες και στη μελέτη των μετακινήσεων των πληθυσμών κατά το παρελθόν. Μελετώνται τα ισότοπα του στροντίου που μεταφέρεται στους οργανισμούς από το έδαφος μέσω της τροφικής αλυσίδας (Bentley R.A. et al., 2004). Εναποτίθεται στα οστά και τα δόντια, και δεδομένου ότι τα δόντια



είναι ιστοί που δε μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της ζωής, συγκρίνοντας τις τιμές στροντίου στα δόντια ενός σκελετού και στα πετρώματα της περιοχής όπου αυτός βρέθηκε θαμμένος, διαπιστώνεται αν άλλαξε τόπο διαμονής κατά τη διάρκεια της ζωής του ή αν πέθανε εκεί όπου γεννήθηκε και μεγάλωσε (Beard B.L. & Johnson C.M., 2000).

Τα τελευταία χρόνια η ανάλυση σταθερών ισοτόπων βρίσκει εφαρμογή και στη μελέτη των ρητινών, όχι μόνο για τον προσδιορισμό της σύστασής τους αλλά και για την εξακρίβωση της γεωγραφικής προέλευσης των δένδρων, δεδομένου ότι η αναλογία των ισοτόπων ενός αρχαιολογικού δείγματος ρητινικής προέλευσης εξαρτάται άμεσα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες υπό τις οποίες σχηματίστηκε (Stern B. et al., 2006 ; Davies L.J. et al., 2014). Εκείνο που έχει μεγάλη σημασία είναι πως οι ρητίνες και τα παράγωγά τους (πχ το ήλεκτρο και το κοπάλι) έχουν την ιδιότητα να διατηρούν την ισοτοπική τους υπογραφή, ή αλλιώς ισοτοπικό δακτυλικό αποτύπωμα, αναλλοίωτο στο πέρασμα του χρόνου (Stern B. et al., 2008 ; Tappert R. et al., 2013). Ακόμη, η μέθοδος εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία στην περίπτωση των υπολειμμάτων διατροφής που βρίσκονται προσροφημένα στα τοιχώματα των κεραμικών, όπου αναγνωρίζει και διαχωρίζει με μεγάλη επιτυχία, σύμφωνα με τα ισότοπά τους, τα υπολείμματα που προέρχονται από μηρυκαστικά ή μονογαστρικά ζώα, από θαλάσσιους οργανισμούς αλλά και από γαλακτοκομικά προϊόντα (Craig O.E. et al., 2007 ; Craig O.E. et al., 2004 ; Reber E.A. & Evershed R.P., 2004).

Προαπαιτούμενο για την επιτυχή εφαρμογή της μεθόδου, είναι το αναλυόμενο δείγμα να μπορεί να υποστεί διαχωρισμό με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας. Τόσο η οργανολογία όσο και η μεθοδολογία της τεχνικής είναι σχεδόν η ίδια με εκείνη της GC/MS. Το δείγμα υπόκειται σε διαχωρισμό των συστατικών του μέσω του αέριου χρωματογράφου και καθώς αυτά εξέρχονται της χρωματογραφικής στήλης, διέρχονται μέσα από έναν αντιδραστήρα καύσης (De la Torre X. et al., 2011). Αυτός είναι συνήθως ένας σωλήνας αλουμινίου που περιέχει σύρματα από χαλκό, νικέλιο και λευκόχρυσο (Takano Y. et al., 2015) και η θερμοκρασία στο εσωτερικό του είναι εξαιρετικά υψηλή, περίπου 900°C (Van Renterghem P. et al., 2012). Εκεί οι ενώσεις του δείγματος καίγονται προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό (Meier-Augenstein W., 1999) και στη συνέχεια κατευθύνονται σε ένα σωλήνα αναγωγής, όπου η

θερμοκρασία είναι χαμηλότερη, περίπου 600°C, και περιέχει σύρματα χαλκού (Takano Y. et al., 2015).

Εκεί τα οξείδια του αζώτου ανάγονται σε άζωτο (Brand W.A., 1996). Τα αέρια που σχηματίζονται, διαχωρίζονται και ανιχνεύονται από ένα σύστημα αποτελούμενο από κύπελα Faraday, που είναι ειδικά σχεδιασμένα για να ανιχνεύουν ηλεκτρικά φορτισμένα μόρια (Brand W.A., 1996 ; Stern B. et al., 2006). Το σύστημα των κυπέλων χρησιμεύει για τον υπολογισμό της αναλογίας σταθερών ισοτόπων στο δείγμα (Takano Y. et al., 2015), και οι αναλογίες που προκύπτουν συγκρίνονται με εκείνες γνωστών πρότυπων ενώσεων, με αποτέλεσμα την ταυτοποίηση των ενώσεων στις οποίες περιέχονται τα σταθερά ισότοπα που ανιχνεύτηκαν (Van Renterghem P. et al., 2012).

### **2.3.2 Αέρια Χρωματογραφία-Φασματοσκοπία μάζας με πυρόλυση**

#### **Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry ( Py-GC/MS)**

Η τεχνική της GC/MS με πυρόλυση επιχειρεί την ταυτοποίηση μη πτητικών ενώσεων με βάση τα προϊόντα πυρόλυσής τους. Πυρόλυση είναι η θερμική χημική διάσπαση σύνθετων οργανικών υλικών σε απλούστερα μέρη, σε ουδέτερη ατμόσφαιρα, δηλαδή εν απουσία οξυγόνου, που στη συνέχεια μπορούν να αναλυθούν με τη βοήθεια του αεριοχρωματογράφου (Tsuge S. & Ohtani H., 1997). Παρ'όλο που ανήκει στις καταστρεπτικές μεθόδους, θεωρείται πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει την ανάλυση ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους και πολύπλοκης δομής, που δεν είναι δυνατό να αναλυθούν με την απλή αέρια χρωματογραφία, με τη χρήση πολύ μικρής ποσότητας δείγματος (Montalbani S., 2012), ενώ απαιτείται ελάχιστη έως και καμία προετοιμασία του δείγματος (Oudemans T.F.M. & Boon J.J., 1991).

Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα επιστημονικά πεδία. Ειδικά στην αρχαιομετρία και τη μελέτη του αρχαίου υλικού πολιτισμού, χρησιμοποιείται με ιδιαίτερη επιτυχία στη μελέτη όλων των ειδών ρητινών, και ιδίως σκληρών και απολιθωμένων, όπως το κοπάλι και το ήλεκτρο (Khanjian H. et al., 2013; Park J. et al., 2016), ενώ έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη στην αναγνώριση οργανικών χρωστικών (Chiavari G. & Prati S., 2003) που έχουν βρεθεί προσροφημένες στα τοιχώματα

κεραμικών αγγείων, αλλά και συγκολλητικών υλικών όπως οι πίσσες δένδρων (Puchinger L. et al., 2007). Στα έργα τέχνης όπως οι πίνακες και οι φορητές εικόνες χρησιμοποιείται, εκτός από την ταυτοποίηση των οργανικών χρωστικών (Redígolo M.M. et al., 2015), και για την αναγνώριση των συνδετικών μέσων, πρωτεϊνικής κυρίως προέλευσης (Chiavari G. & Prati S., 1995). Επιπλέον, είναι γνωστή η χρήση της τεχνικής για την ανίχνευση και ταυτοποίηση οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνταν κατά τη διαδικασία μουμιοποίησης στην αρχαία Αίγυπτο (Buckley S.A. et al., 1999), ενώ είναι κατάλληλη και για το χαρακτηρισμό ελαίων και κεριών (Chiavari G. & Prati S., 2003). Ακόμη, χρησιμοποιείται με μεγάλη επιτυχία και στη μελέτη αρχαιολογικών ξύλινων ευρημάτων, που σώζονται σπάνια, με το υδατοκορεσμένο ξύλο να αποτελεί πιο συχνό εύρημα και με καλύτερη κατάσταση διατήρησης (Colombini M.P. et al., 2012).



**Εικόνα 22. Σύστημα Py-GC/MS**

Η οργανολογία και μεθοδολογία είναι σχεδόν ίδια με εκείνη της απλής GC-MS και η διαφορά τους έγκειται στον τύπο ενώσεων στις οποίες μπορούν να εφαρμοστούν, και στον τρόπο εισαγωγής του δείγματος. Βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν η ελάχιστη προετοιμασία και ποσότητα του δείγματος που απαιτείται (Tamburini T. et al., 2016), καθώς και η δυνατότητα εφαρμογής της απευθείας σε στερεά δείγματα (Chiavari G. & Prati S., 2003). Αρκετά συστήματα πυρόλυσης είναι εμπορικά διαθέσιμα, με μικρές διαφοροποιήσεις στον τρόπο λειτουργίας και διεξαγωγής της

διαδικασίας (Chiavari G. & Prati S., 2003). Η μονάδα πυρόλυσης συνδέεται με το σύστημα εισαγωγής δείγματος του αεριοχρωματογράφου. Τα προϊόντα πυρόλυσης που ανιχνεύονται, είναι χαρακτηριστικά των ενώσεων από τις οποίες προέρχονται και αποτελούν το δακτυλικό τους αποτύπωμα (Montalbani S., 2012). Έτσι, τα φάσματα που προκύπτουν από την ανάλυση ενός δείγματος στον αεριοχρωματογράφο με τη συγκεκριμένη μέθοδο, συγκρινόμενα με φάσματα γνωστών πρότυπων ουσιών που υπάρχουν σε βάσεις δεδομένων και βιβλιοθήκες φασμάτων, οδηγούν στην ταυτοποίηση των οργανικών υλικών (Galletti G.C. & Rocco M., 1993).

## **2.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης/απόδοσης**

### **(High Pressure/Performance Liquid Chromatography – LC)**

Η υγρή χρωματογραφία αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού ενώσεων, που αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '60, ενώ προς το τέλος της είχε ήδη βελτιωθεί σημαντικά, τόσο ως προς τον τρόπο κατασκευής του χρωματογράφου, όσο και με διάφορες τροποποιήσεις στη μεθοδολογία (Fernandes A. et al, 2017). Κατά την επόμενη δεκαετία έγιναν περαιτέρω βελτιώσεις με τη βοήθεια των νέων τεχνολογιών που κατέστησαν τη μέθοδο ακόμη πιο αποτελεσματική στο διαχωρισμό και προσδιορισμό ενώσεων. Τη δεκαετία του '80 κατασκευάστηκε η πρώτη συσκευή υγρής χρωματογραφίας από τον Grigory I. Baram και άλλους (Baram I.G., 1996) και έκτοτε άρχισαν να κάνουν την εμφάνισή τους συνεχώς νέες συσκευές με τροποποιήσεις και βελτιώσεις, όπως εκείνη που κυκλοφόρησε στα τέλη της δεκαετίας του '90 με τη συνεργασία των V.M.Tulchinsky, G.I. Baram και της εταιρείας ICON Scientific (Lynch K.B. et al., 2018).

Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την ανάλυση μιγμάτων ενώσεων που δεν είναι δυνατό να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν, και σήμερα έχει αναδειχθεί σε ιδιαίτερα σημαντική τεχνική, τόσο για την ποσοτική, όσο και για την ποιοτική ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων (López-Urena S. et al., 2018), καθότι επιτρέπει τη χρήση μεγάλης ποικιλίας στατικών και κινητών φάσεων, με αποτέλεσμα να μπορεί να αξιοποιηθεί σε ένα εξαιρετικά ευρύ πεδίο επιστημών (Baram I.G., 1996). Επιπλέον, η μέθοδος χρησιμοποιείται και για το διαχωρισμό ενώσεων, με σκοπό την απομάκρυνση εκείνων που είναι ξένες προς το δείγμα. Κάποιες από τις εφαρμογές

της HPLC είναι για την ποσοτική ανάλυση φαρμακευτικών σκευασμάτων (Bobály B. et al., 2018), την ανίχνευση και ταυτοποίηση συντηρητικών που χρησιμοποιούνται σε τρόφιμα και καλλυντικά (Mozzi F. et al., 2013), τον εντοπισμό τοξικών ουσιών σε περιβαλλοντικά δείγματα και την ανίχνευση φαρμάκων, αναβολικών και ναρκωτικών στον ανθρώπινο οργανισμό (Cacciola F. et al., 2017). Ιδιαίτερα δημοφιλής είναι στην ιατρική (Colombini M.P. et al., 1986) αλλά και στο χώρο της ανάλυσης ορυκτών καυσίμων, δεδομένου ότι τα υψηλά μοριακά τους βάρη καθιστούν αδύνατη την ανάλυσή τους με την αέρια χρωματογραφία (Rakhmatullin I.Z., 2017). Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται και στην αρχαιομετρία, με πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και ταυτοποίηση οργανικών χρωστικών ουσιών σε αρχαιολογικά ευρήματα (Surowiec I. et al., 2007).

Μια συσκευή HPLC αποτελείται από τις φιάλες των διαλυτών, το σύστημα παροχής κινητής φάσης, τη μονάδα εισαγωγής δείγματος, τη στήλη, τον ανιχνευτή και τον καταγραφέα/ηλεκτρονικό υπολογιστή (Malviya R. et al., 2010). Στην υγρή χρωματογραφία τη στατική φάση αποτελεί ένα στερεό υπόστρωμα, συσκευασμένο στη στήλη, ενώ η κινητή φάση είναι υγρό (AlShehri M.M. & AlMeshal M.A., 2018). Το σύστημα παροχής κινητής φάσης αποτελείται από μια αντλία υψηλής πίεσης, για την προώθηση του διαλύτη και ένα σύστημα ελέγχου-προγραμματισμού της κινητής φάσης, η οποία μπορεί να είναι σταθερή ή να μεταβάλλεται βαθμιαία (Fernandes R. et al., 2017).

Οι διαλύτες, που ποικίλουν ανάλογα με την τεχνική διαχωρισμού που θα ακολουθηθεί και με το είδος του δείγματος που αναλύεται κάθε φορά (Malviya R. et al., 2010), αναμιγνύονται στο θάλαμο αναμίξεως πριν προωθηθούν από την αντλία. Οι αντλίες χρησιμοποιούνται για την άντληση και ώθηση της κινητής φάσης στη χρωματογραφική στήλη (Δημητρακούδη Ε., 2009), και είναι σημαντικό να μπορούν να λαμβάνουν συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη, να αναπτύσσουν πιέσεις συγκεκριμένης έντασης, και φυσικά να μπορούν να τις ελέγχουν και να τις ρυθμίζουν, όπως και την ταχύτητα ροής (Αμπατζόπουλος Ι., 2013). Επιπλέον, βασικά χαρακτηριστικά του συστήματος άντλησης είναι η δυνατότητα απαλλαγής από τους παλμούς ροής, οι οποίοι προκαλούν θόρυβο στο λαμβανόμενο χρωματογράφημα, και η ανθεκτικότητα σε φθορές και διαβρώσεις.

Το δείγμα τοποθετείται στην κινητή φάση μέσω ενός εγχυτήρα. Η μονάδα εισαγωγής δείγματος βρίσκεται ανάμεσα στη στήλη και την αντλία. Ο πιο παλιός τρόπος εισαγωγής είναι η έγχυση με μια μικροσύριγγα, ωστόσο έτσι περιορίζεται σημαντικά η επαναληψιμότητα της μεθόδου, γι' αυτό το λόγο προτιμάται πλέον η χρήση βαλβίδας εισαγωγής δείγματος, με βρόγχο, στον οποίο εγχέεται το διάλυμα του δείγματος με τη βοήθεια σύριγγας (Νοδαρας Ε., 2014). Στο εσωτερικό της βαλβίδας υπάρχει ένας ακίνητος χαλύβδινος κύλινδρος, μέσα στον οποίο βρίσκεται ένας κινητός. Την κατάλληλη στιγμή ο κινητός κύλινδρος περιστρέφεται και μ' αυτό τον τρόπο το δείγμα προωθείται στη χρωματογραφική στήλη. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται και οι αυτοματοποιημένοι δειγματολήπτες (Malviya R. et al., 2010), που αποτελούνται από ένα περιστρεφόμενο δίσκο, όπου τοποθετούνται τα δείγματα, η βαλβίδα εισαγωγής, ο βρόγχος δείγματος και η σύριγγα (Fernandes A. et al, 2017). Μετά την εισαγωγή του δείγματος, ο δίσκος περιστρέφεται αυτόματα μέχρι το φιαλίδιο του προς ανάλυση δείγματος να βρεθεί κάτω από τη σύριγγα που πραγματοποιεί τη δειγματοληψία, για να οδηγηθεί τελικά το δείγμα στο βρόγχο της βαλβίδας.



**Εικόνα 23. Σύστημα HPLC**

Η στήλη αποτελεί και εδώ, όπως στην αέρια χρωματογραφία, το σημαντικότερο τμήμα του χρωματογράφου, καθώς περιέχει τη στάσιμη φάση, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος. Συνήθως οι στήλες είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί, ως πληρωτικό υλικό προτιμώνται

πορώδη σφαιρίδια διοξειδίου του πυριτίου (Huang Z. et al., 2018) και το μήκος και η διάμετρός τους ποικίλει και υπάρχουν διάφορα είδη. Η στήλη μπορεί να βρίσκεται μέσα σε φούρνο που ρυθμίζει τη θερμοκρασία, όταν ο διαχωρισμός των ουσιών απαιτεί θερμοκρασιακές συνθήκες διαφορετικές από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (Xie S. et al., 2018). Σωληνώσεις μικρής διαμέτρου συνδέουν τον εγχυτήρα και τον ανιχνευτή με τη στήλη. Καθώς το δείγμα μετακινείται στο εσωτερικό της στήλης, τα συστατικά του κατανέμονται μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Η ταχύτητα κίνησής τους εξαρτάται από το χρόνο παραμονής στη στήλη, ο οποίος εξαρτάται από το συντελεστή κατανομής τους στις δύο φάσεις (Αμπατζόπουλος I., 2013). Συνεπώς, συστατικά με διαφορετικό συντελεστή κατανομής μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες στο εσωτερικό της στήλης, κάτι που οδηγεί στο διαχωρισμό τους, σε ζώνες (Sahu P.K. et al., 2018).

Ο ανιχνευτής είναι εκείνος που καθιστά ορατό τον διαχωρισμό που επιτελείται στο εσωτερικό της στήλης και παίζει καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό ενώσεων. Η επιλογή του ανιχνευτή που θα χρησιμοποιηθεί είναι μεγάλης σημασίας, καθώς, για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων είναι απαραίτητο να διαθέτει μεγάλη ευαισθησία, δυνατότητα ανίχνευσης ευρείας γκάμας ουσιών, μικρό χρόνο απόκρισης, περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας από τη θερμοκρασία δωματίου έως και τους 80°C, και φυσικά να μην καταστρέφει το δείγμα (Στρατής I. κά, 2004). Υπάρχουν πολλά είδη ανιχνευτών, οι πιο γνωστοί από τους οποίους είναι οι ανιχνευτές φθορισμού, υπεριώδους ακτινοβολίας, ηλεκτροχημικοί, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και φασματοσκοπίας μάζας (Sahu P.K. et al., 2018).



**Εικόνα 24. Σύστημα HPLC/MS**

Κανένας τύπος ανιχνευτή δεν είναι ικανός να ανιχνεύει όλους τους τύπους ενώσεων και ουσιών, αλλά εκείνος που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι ο ανιχνευτής υποεριώδους-ορατού (Malviya R. et al., 2010), ενώ όπως και στην αέρια χρωματογραφία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά περισσότεροι από έναν ανιχνευτή (Obisesan K.A. et al., 2017). Στις περιπτώσεις που η υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιεί φασματόμετρο μάζας ως ανιχνευτή, προκύπτει η συνδυασμένη μέθοδος HPLC/MS η οποία, όπως και στην περίπτωση της GC/MS, έχει τα πλεονεκτήματα τόσο της υγρής χρωματογραφίας όσο και της φασματοσκοπίας μάζας. Πραγματοποιείται, δηλαδή, ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα, και το φασματόμετρο μάζας τις ταυτοποιεί.

Τα συστατικά που ανιχνεύονται μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα και παρουσιάζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη μορφή διαγράμματος. Το σήμα που λαμβάνεται αρχικά είναι αναλογικό, συνεπώς είναι αναγκαία η μετατροπή του σε αναλογικό με τη βοήθεια ειδικού μετατροπέα. Το διάγραμμα που λαμβάνεται τελικά είναι το λεγόμενο χρωματογράφημα. Πρόκειται για μια σειρά κορυφών, καθεμία από τις οποίες αντιπροσωπεύει ένα διαφορετικό συστατικό (López-Urena S. et al., 2018). Ο χρόνος που περνά μέχρι τη λήψη του χρωματογραφήματος κάθε κορυφής είναι συγκεκριμένος για το κάθε συστατικό και έτσι, βάσει του χρόνου, προσδιορίζεται το είδος της ουσίας που ανιχνεύτηκε, ενώ ο όγκος της κορυφής δείχνει την ποσότητα της ουσίας στο δείγμα (Horvath C.G. & Lipsky S.R., 1967). Η ερμηνεία των αποτελεσμάτων γίνεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που ακολουθείται και στην αέρια χρωματογραφία.

## **2.5 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (InfraRed Spectroscopy – IR)**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια από τις καλύτερες τεχνικές ανάλυσης και ταυτοποίησης ενώσεων με πλήθος εφαρμογών, όπως στην ιατρική και τη φαρμακευτική χημεία (Rymsza T. et al., 2018), στη μελέτη και ανάλυση πετρελαιοειδών, στον ποιοτικό και ποσοτικό έλεγχο τροφίμων και ποτών (Craig A.P. et al., 2018) και στις επιστήμες περιβάλλοντος. Δίνει χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο αλλά και για τη



θέση και τον προσανατολισμό τους στο χώρο Medeghini L. et al., 2016). Η ευρεία διάδοση της συγκεκριμένης μεθόδου οφείλεται στη δυνατότητα εξέτασης κάθε είδους υλικού (Stuart B.H., 2005), στην ευκολία λήψης φασμάτων και σύγκρισής τους με τα φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία και ποσότητα δείγματος (Monnier G.F., 2017), το κόστος δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο, και προσφέρει γρήγορα και αξιόπιστα αποτελέσματα (Bounaas K. et al., 2018).

Όσον αφορά την αρχαιολογία, η υπέρυθη φασματοσκοπία και ιδίως η FTIR, για την οποία θα γίνει λόγος παρακάτω, αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως διαδεδομένα εργαλεία για το χαρακτηρισμό της σύστασης και την ταυτοποίηση μεγάλης ποικιλίας οργανικών και ανόργανων υλικών (Sarmiento A. et al., 2011). Χρησιμοποιείται ως screening μέθοδος για τον προσδιορισμό της ύπαρξης οργανικής ύλης στο δείγμα (Shillito L.M., 2009), για τη μελέτη των τεχνικών κατασκευής κεραμικών σκευών (Ravisankar R. et al., 2011 ; Centeno S. et al., 2012) και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην ανίχνευση και ταυτοποίηση υπολειμμάτων ρητινών και παραγώγων της, όπως το κεχριμπάρι (Davies L.J. et al., 2014 ; Wagner-Wysiecka E., 2018), ελαίων και ειδών διατροφής, στο εσωτερικό κεραμικών σκευών (Azémard C. et al., 2014; Tarquini G. et al., 2014; Monnier G.F., 2017). Ακόμη, είναι ιδανική μέθοδος για τη μελέτη πολύπλοκων δομών όπως είναι αυτές του DNA και των πρωτεϊνών (Theophanides T., 2012).

Επιπλέον, αποτελεί τη σημαντικότερη μέθοδο μελέτης των συνδετικών μέσων που χρησιμοποιήθηκαν σε τοιχογραφίες, πίνακες ζωγραφικής και βυζαντινές εικόνες (Azémard C. et al., 2014), ενώ πολύ συχνή είναι η χρήση της και στη μελέτη οργανικών και ανόργανων χρωστικών, τόσο για τον εντοπισμό υπολειμμάτων τους σε αρχαιολογικά ευρήματα, όσο και για την ταυτοποίησή τους (Zaffino C. et al., 2015 ; Li S. et al., 2018). Τέλος, η φασματοσκοπία υπέρυθρου δίνει πληροφορίες για τις φθορές που έχουν υποστεί διάφορα τέχνηρα, για επεμβάσεις συντήρησης στις οποίες υποβλήθηκαν στο παρελθόν, ενώ συνεισφέρει και στην επιλογή της σωστής μεθόδου συντήρησης ενός αρχαίου αντικειμένου ή μνημείου (Iwanicka M. et al., 2018).

Το υπέρυθρο είναι το τμήμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ μικροκυμάτων και ορατού. Με την υπέρυθη φασματοσκοπία μετρώνται οι μεταβολές στην ενέργεια δόνησης των μορίων (Stuart B.H., 2005 ; Theophanides T.,

2012), καθώς η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας παράγει ενέργεια δόνησης και περιστροφής, πράγμα που οδηγεί το μόριο σε διεγερμένη κατάσταση (Pasquini C., 2018). Στην πραγματικότητα τα άτομα δεν παραμένουν ποτέ ακίνητα, αλλά αντιθέτως, κινούνται και δονούνται διαρκώς (Τσιάπα Ε., 2008). Όταν ακτινοβολούνται από υπέρυθρη ακτινοβολία, κάποια μόρια διεγείρονται μετά την απορρόφησή της, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια της δόνησης και περιστροφής τους (Christou C. et al., 2018). Για να γίνει απορρόφηση ακτινοβολίας από τα μόρια, θα πρέπει αυτή να είναι παρόμοιας συχνότητας με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων ενός συγκεκριμένου δεσμού (Monnier G.F., 2017). Κάθε είδος ομοιοπολικού δεσμού δονείται με απορρόφηση ενέργειας σε συγκεκριμένες συχνότητες στο υπέρυθρο (Theophanides T., 2012), και οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα εξαρτώνται από τη μάζα τους, το είδος του δεσμού και το σχήμα του μορίου (Stuart B.H., 2005 ; Pasquini C., 2018).

Το κλασικό φασματοφωτομετρικό σύστημα αποτελείται από την πηγή ακτινοβολίας, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων (Theophanides T., 2012). Ως πηγή φωτισμού χρησιμοποιείται συνήθως μια λάμπα Nerst ή λυχνία Globar, που είναι πολύ μεγαλύτερης έντασης (Stuart B.H., 2005). Η θέση του μονοχρωμάτορα είναι μετά το δείγμα, γιατί αυτό καταστρέφεται από την υπέρυθρη ακτινοβολία (Τσιάπα Ε., 2008). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι θερμικοί και προσδιορίζουν τη θερμότητα που παράγεται από την απορρόφηση ακτινοβολίας. Αρχικά η πηγή εκπέμπει την υπέρυθρη ακτινοβολία που ανακλάται από ένα σύστημα επίπεδων κατόπτρων. Στη συνέχεια η δέσμη διαιρείται σε δύο δέσμες, η μία από τις οποίες διέρχεται μέσω του συστήματος αναφοράς και η δεύτερη μέσω του δείγματος (Pasquini C., 2018). Οι δύο δέσμες ανακλώνται από ένα σύστημα κατόπτρων που περιστρέφεται, προκαλώντας έτσι τη διέλευση της δέσμης μέσα από το δείγμα και μέσα από τη δέσμη αναφοράς, για να οδηγηθεί τελικά στον μονοχρωμάτορα (Monnier G.F., 2017). Όταν οι δέσμες εναλλάσσονται, διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας φτάνουν στον ανιχνευτή, ο οποίος μετατρέπει τη λαμβανόμενη ενέργεια της ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό σήμα, και καταγράφει το φάσμα (Theophanides T., 2012).

Τα φάσματα IR χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό χαρακτηριστικών ομάδων και την ταυτοποίηση της μοριακής δομής μιας ένωσης, και αποτελούν το δακτυλικό της

αποτύπωμα (Azémard C. et al., 2014), καθώς δίνουν πληροφορίες για τα άτομα που βρίσκονται στο μόριο και για τη διάταξή τους στο χώρο. Είναι φάσματα απορρόφησης, και δε χρησιμοποιείται σ' αυτά το μήκος κύματος και η συχνότητα, αλλά μια νέα έννοια, ο κυματαριθμός (Pasquini C., 2018). Συνήθως στον άξονα των  $\chi$  βρίσκεται ο κυματαριθμός και στον άξονα των  $\psi$  η διαπερατότητα του δείγματος. Η απορρόφηση εμφανίζεται ως ανεστραμμένη κορυφή. Η σύγκριση των φασμάτων άγνωστων ενώσεων με εκείνα γνωστών, πρότυπων ουσιών, μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίησή τους (Christou C. et al., 2018). Πολλές φορές κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν ασθενείς απορροφήσεις, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να διακριθούν στα λαμβανόμενα φάσματα (Medeghini L. et al., 2016; Iwanicka M. et al., 2018).

Η περιοχή του υπέρυθρου χωρίζεται σε τμήματα, ένα από τα οποία αποτελεί το άπω υπέρυθρο. Σε αυτή την περιοχή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, τα φασματοφωτόμετρα IR έχουν περιορισμένη ευαισθησία, με αποτέλεσμα να δίνονται πολύ μικρές εντάσεις απορροφήσεων. Τη λύση στο πρόβλημα έδωσε ο μετασχηματισμός Fourier, που αποτέλεσε μια πραγματική επανάσταση στο χώρο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Το πλεονέκτημα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier, είναι πως έχει τη δυνατότητα να εξετάζει όλα τα σημεία συγχρόνως, με μεγάλη ταχύτητα, ενώ στην απλή IR τα σημεία εξετάζονται διαδοχικά (Theophanides T., 2012).

Επιπλέον, με την FT-IR επιτυγχάνεται καλύτερη εξάλειψη του θορύβου που παρατηρείται στα φάσματα, ενώ είναι δυνατή και η εκτεταμένη επεξεργασία των φασμάτων (Stuart B.H., 2005) με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή (μεγέθυνση ή σμίκρυνση, τροποποιήσεις, αφαίρεση φάσματος κλπ). Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η αναγκαιότητα άσπογης ρύθμισης του φασματοφωτόμετρου Fourier και ιδίως του συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιείται κατά βάση (Griffiths, P.R. & De Haseth J.A., 2007), καθώς τα συγκεκριμένα φασματοφωτόμετρα δεν παρέχουν καν αποτελέσματα μετά από κακή ρύθμιση του οργάνου (Chen Y. et al., 2014), σε αντίθεση με τα απλά φασματοφωτόμετρα IR που σε αυτή τη περίπτωση οδηγούν στην εξαγωγή φασμάτων, κακής ποιότητας μεν, ικανών όμως να χρησιμοποιηθούν.



**Εικόνα 25. Σύστημα FT-IR**

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FT-IR αποτελείται από την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή. Ως πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται οι ίδιες με εκείνες των συμβατικών φασματοφωτομέτρων, ενώ το συμβολόμετρο αποτελείται από ένα διαχωριστή δέσμης και δύο κάτοπτρα (Iwanicka M. et al., 2018). Ο διαχωριστής δέσμης είναι μια πλάκα από ημιδιαφανές υλικό που δεν απορροφά την υπέρυθρη ακτινοβολία και έχει 50% ανακλαστικότητα. Αυτό σημαίνει πως είναι κατασκευασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε να ανακλά ακριβώς τη μισή από την ακτινοβολία που δέχεται (Stuart B.H., 2005). Όταν η πλάκα ακτινοβολείται, διαιρεί την ακτινοβολία σε δύο ίσα μέρη και την κατευθύνει στα κάτοπτρα που ανακλούν τις δέσμες IR και τις επιστρέφουν στην πλάκα (Zaffino C. et al., 2015). Τότε οι δύο δέσμες ενώνονται ξανά σχηματίζοντας μία δέσμη φωτός που τώρα κατευθύνεται προς το θάλαμο του δείγματος και στη συνέχεια προς τον ανιχνευτή. Ένα εκ των δύο κατόπτρων είναι σταθερό ενώ το δεύτερο κινείται, είτε με σταθερή ταχύτητα είτε με κάποιες διακοπές μικρής διάρκειας, έτσι παράγονται δέσμες διαφορετικών εντάσεων (Griffiths, P.R. & De Haseth J.A., 2007).

Ο ανιχνευτής λαμβάνει στο τέλος ένα μίγμα ακτινοβολιών IR εναλλασσόμενων εντάσεων τις οποίες καταγράφει και προωθεί στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, ο οποίος επεξεργάζεται τα δεδομένα, πραγματοποιεί τους μετασχηματισμούς Fourier και δημιουργεί το φάσμα IR (Adiani V. et al., 2018). Οι ανιχνευτές των απλών φασματοφωτομέτρων IR έχουν πολύ μικρό χρόνο απόκρισης και δε μπορούν να ανταποκριθούν στις γρήγορες σαρώσεις των συμβολομέτρων, έτσι χρησιμοποιούνται

άλλοι τύποι με πολύ υψηλούς χρόνους απόκρισης, με επικρατέστερους τους ανιχνευτές DTGS και MCT (Chen Y. et al., 2014).

## **2.6 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - NMR)**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αποτελεί μια ιδιαίτερα χρήσιμη και αποτελεσματική μέθοδο μελέτης των ατόμων άνθρακα και του τρόπου σύνδεσής τους με τα άτομα υδρογόνου, καθώς με την εφαρμογή της επιτυγχάνεται ο μοριακός προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων (Wollinger W. et al., 2018). Μπορούν να μελετηθούν οι βιολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες της ύλης, συνεπώς η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή σε ευρύ πεδίο επιστημών, κάποιες από τις οποίες είναι η ιατρική, η βιολογία, η φαρμακευτική χημεία (Quinones R. Et al., 2018), η επιστήμες τροφίμων (Kamal G.M. et al., 2016 ; Guyader S. et al., 2018), αλκοολούχων ποτών (Fan S. et al., 2018), περιβάλλοντος (Soucémariadin L.N. et al., 2017), και η αρχαιολογία. Ειδικότερα στην αρχαιομετρία, η μέθοδος εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία στη μελέτη απολιθωμένων ρητινών, όπως το ήλεκτρο, και έχουν πραγματοποιηθεί πολλές σχετικές μελέτες (Lambert J.B. et al., 2012 ; Lambert J.B. et al., 2015).

Η φασματοσκοπία NMR μίας διάστασης αφορά τη μελέτη της δομής ενώσεων, ενώ οι τεχνικές δύο ή περισσότερων διαστάσεων εφαρμόζονται σε περιπτώσεις όπου μελετώνται μόρια πιο πολύπλοκης δομής (Soucémariadin L.N. et al., 2017). Με αυτή τη φασματοσκοπική μέθοδο μελετώνται κυρίως τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου, δεδομένου ότι βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στη φύση και αποτελούν βασικό συστατικό μεγάλου αριθμού ενώσεων (Sarker T.C. et al., 2018 ; Wollinger W. et al., 2018). Σημαντικό πλεονέκτημα της NMR είναι πως απαιτείται πολύ μικρή προετοιμασία του δείγματος, εφόσον αρκεί μια απλή εκχύλιση σε διαλύτη, η επιλογή του οποίου εξαρτάται από τη φύση του υλικού που θα μελετηθεί. Η χρήση του κατάλληλου διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο και επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα της μεθόδου, και τη λήψη ενός έγκυρου και αξιόπιστου φάσματος (Yekta S.S. et al., 2018). Θετικό, επίσης, στοιχείο της φασματοσκοπίας NMR αποτελεί το γεγονός ότι είναι μη καταστρεπτική τεχνική και μετά τη μελέτη του με τη συγκεκριμένη μέθοδο,

το δείγμα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί (Jarvinen R. et al., 2011). Ωστόσο για την εφαρμογή της απαιτείται μεγάλη ποσότητα δείγματος, συγκριτικά με άλλες μεθόδους ανάλυσης και είναι σχετικά ακριβή (Reyne J. et al., 2018).

Όπως και σε άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους, έτσι και στην NMR το αντικείμενο μελέτης είναι η αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός είναι φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν οι πυρήνες κάποιων ατόμων βρεθούν εντός ενός στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο μαγνητικό πεδίο, ταλαντευόμενο (Oudemans T.F.M. et al., 2007). Το φαινόμενο δεν παρατηρείται στους πυρήνες όλων των ατόμων, αλλά μόνο σε εκείνους που έχουν μαγνητικές ιδιότητες και παρουσιάζουν την ιδιότητα του σπιν (Keeler M., 2010). Αυτοί είναι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και νετρονίων (Edwards J.C., 2009).

Το σπιν είναι η ιδιότητα της ύλης κατά την οποία πραγματοποιείται μια περιστροφή γύρω από ένα νοητό άξονα, και ο πυρήνας του ατόμου συμπεριφέρεται σαν ένας μικρός μαγνήτης (Morales I. Et al., 2017). Τα πυρηνικά σπιν υπό φυσιολογικές συνθήκες, όταν δηλαδή βρίσκονται εντός ενός στατικού μαγνητικού πεδίου, παρουσιάζουν τυχαίο προσανατολισμό. Κάτω, όμως, από την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό, παράλληλο ή αντιπαράλληλο προς το μαγνητικό πεδίο (Edwards J.C., 2009). Όταν οι πυρήνες ακτινοβολούνται με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας, η απορρόφηση ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα μια αναστροφή, και έτσι οι πυρήνες συντονίζονται (Dračinský M., 2017). Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απαιτείται για την πραγματοποίηση του συντονισμού, εξαρτάται κάθε φορά από την ένταση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα (Keeler M., 2010), συνεπώς είναι διαφορετική και χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο (Edwards J.C., 2009).

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συγκεκριμένης συχνότητας διέρχεται από το δείγμα και αλληλεπιδρά με αυτό, καθώς οι πυρήνες κάποιων ατόμων απορροφούν ενέργεια. Στη συνέχεια η δέσμη οδηγείται προς τον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά τις απορροφήσεις ενέργειας (Keeler M., 2010). Το λαμβανόμενο σήμα ενισχύεται μέσω του ενισχυτή και κατευθύνεται προς τον

ηλεκτρονικό υπολογιστή που το μετατρέπει σε ψηφιακό και με την κατάλληλη επεξεργασία δεδομένων παρουσιάζει το φάσμα (Edwards J.C., 2009). Η απορρόφηση ενέργειας από κάθε πυρήνα αντιστοιχεί σε μια κορυφή στο λαμβανόμενο φάσμα, που μας πληροφορεί για τον αριθμό των σημάτων που παράχθηκαν αλλά και για την έντασή τους (Oudemans T.F.M. et al., 2007). Ο αριθμός των παραγόμενων σημάτων αντικατοπτρίζει το συνολικό αριθμό των διαφορετικών ατόμων ενός στοιχείου που εντοπίστηκαν (Tanasi D. et al., 2017) και δεδομένου ότι η ένταση απορρόφησης διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του πυρήνα και την ουσία από την οποία αυτός προέρχεται, μπορούμε να οδηγηθούμε σε ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων συγκρίνοντας τα φάσματα που προκύπτουν, με τα φάσματα γνωστών, πρότυπων οργανικών ενώσεων (Sacchi R. et al., 2018).



**Εικόνα 26. Σύστημα NMR**

Παρά το γεγονός ότι η εφαρμογή της φασματοσκοπίας NMR αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων (Tanasi D. et al., 2017) δεν είναι τόσο διαδεδομένη όσο άλλες φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές μέθοδοι, κι αυτό γιατί τα οργανικά κατάλοιπα σε αρχαιολογικά ευρήματα αποτελούν συνήθως ιδιαίτερα πολύπλοκα μίγματα οργανικών, και όχι μόνο, ενώσεων, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολος ο μοριακός προσδιορισμός τους (Καρτσωνάκη Ε., 2012; Wollinger W. et al., 2018). Ωστόσο, η εφαρμογή της μεθόδου σε δύο διαστάσεις ή ο συνδυασμός της με κάποια άλλη τεχνική, όπως την FTIR, είναι δυνατό να προσδιορίσει τη δομή των συστατικών ενός μίγματος, χωρίς να γίνει πρώτα

διαχωρισμός τους (Jarvinen R. et al, 2011). Την ανάλυση δυσχεραίνει επίσης η φυσική γήρανση και οι αλλοιώσεις των αρχαιολογικών οργανικών υπολειμμάτων, εξαιτίας του μικροπεριβάλλοντος, που καθιστούν πολλές φορές τις οργανικές ενώσεις μη ανιχνεύσιμες (Colombini M.P. et al., 2009). Τη λύση αυτού του προβλήματος μπορεί να δώσει η κατανόηση της διαδικασίας αποικοδόμησης και αποσύνθεσης των διαφόρων ουσιών οργανικής προέλευσης (Καρτσωνάκη Ε., 2012).



## **Β' ΜΕΡΟΣ: Παρουσίαση σχετικών μελετών στον ελλαδικό χώρο**

### **3.1 Μελέτη αγγείων από τη Μεθώνη Πιερίας**

Η Μεθώνη της Πιερίας αποτελεί αποικία των Ερετριέων που ιδρύθηκε τον 8<sup>ο</sup> αι. π.Χ. και αποτέλεσε σημαντικό κέντρο κατά την αρχαιότητα, τόσο παραγωγής όσο και εμπορίου, με ένα καθοριστικής σημασίας λιμάνι που της επέτρεπε να αναπτύξει έντονη εμπορική δραστηριότητα. Το μεγαλύτερο μέρος του αρχαίου οικισμού βρίσκεται σήμερα κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας και οι αρχαιολογικές έρευνες δείχνουν πως καταστράφηκε εξαιτίας ισχυρού σεισμού. Κατά τη διάρκεια των ανασκαφών εντοπίστηκε το «Υπόγειο», μια κατασκευή βάθους 11 μέτρων, που δεν ολοκληρώθηκε ποτέ και δεν έχει αποσαφηνιστεί για ποιο σκοπό προοριζόταν, ωστόσο οι υποθέσεις οδηγούν στο συμπέρασμα πως μάλλον επρόκειτο για κατασκευή αποθηκευτικού χαρακτήρα (Μπέσιος Μ. κά, 2012).

Στο εσωτερικό του Υπογείου βρέθηκε μεγάλος αριθμός αγγείων, διαφορετικών τύπων και προέλευσης, τα περισσότερα από τα οποία είναι εμπορικοί αμφορείς. Από αυτά, ξεχωρίζουν 191 λόγω των επιγραφών και χαραγμάτων που φέρουν στην επιφάνειά τους. Η σπουδαιότητά τους έγκειται στο γεγονός ότι χρονολογούνται στα τέλη του 8<sup>ου</sup> - αρχές 7<sup>ου</sup> αι. π.Χ., την εποχή που άρχισε να χρησιμοποιείται η αλφαβητική γραφή στον ελλαδικό χώρο, και αποτελούν τα παλαιότερα επιγραφικά ευρήματα που έχουν έρθει στο φως από τη Μακεδονία και την ευρύτερη περιοχή της Β. Ελλάδας και του Β. Αιγαίου (Τζιφόπουλος Γ.Ζ., 2013).

Η σπουδαιότητα των ευρημάτων του υπογείου οδήγησε στη διεξαγωγή διεπιστημονικής έρευνας, με σκοπό τη μελέτη της προέλευσης και του περιεχομένου των αγγείων μέσω της εφαρμογής αναλυτικών τεχνικών. Επιλέχθηκαν 75 δείγματα για να γίνει πετρογραφική και στοιχειακή ανάλυση, ώστε να απαντηθούν ερωτήματα αναφορικά με τη σύσταση και την προέλευση των κεραμικών, ενώ 45 δείγματα μελετήθηκαν με στόχο την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων, για την εξακρίβωση του περιεχομένου των αγγείων. Η μελέτη των οργανικών καταλοίπων έγινε εφαρμόζοντας τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με

φασματοσκοπία μάζας, και διεξήχθη στα εργαστήρια του Χαροκοπέιου Πανεπιστημίου Αθηνών.

Οι χιακοί αμφορείς που ανευρίσκονται σε αρχαιολογικές ανασκαφές πιστεύεται ότι συνήθως έφεραν κρασί, δεδομένης της γνωστής, από την αρχαιότητα, οινοπαραγωγικής δραστηριότητας του νησιού (Okan E. et al., 2015 ; Kotsonas A. et al., 2017). Πέντε δείγματα αμφορέων χιακού τύπου που βρέθηκαν στο Υπόγειο μελετήθηκαν και τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν υποδεικνύουν την ύπαρξη κρασιού στο εσωτερικό τους, καθώς δεν ανιχνεύτηκε ταρταρικό και συριγγικό οξύ, τα βασικά φαινορικά οξέα που αποτελούν βιοδείκτες του κρασιού (Steele V.J. & Stern B., 2017). Εντοπίστηκαν ίχνη λιπαρών οξέων, εκ των οποίων σε μεγαλύτερη ποσότητα βρέθηκαν τα κορεσμένα οξέα παλμιτικό και στεατικό οξύ, και το μονοακόρεστο ελαϊκό. Τα στοιχεία αυτά υποδηλώνουν την παρουσία, στο εσωτερικό των αμφορέων, ζωικών ή φυτικών λιπών-ελαίων (Pecci A. et al., 2013). Επιπλέον, σε δύο από τα δείγματα βρέθηκαν αβιετικό και δεϋδροαβιετικό οξύ. Το πρώτο αποτελεί βασικό συστατικό της ρητίνης πεύκου, ενώ το δεύτερο είναι προϊόν οξείδωσης του αβιετικού οξέος, συνεπώς και τα δύο αποτελούν βιοδείκτες της ρητίνης και της πίσσας πεύκου (Duce C. et al., 2015).

Η απουσία βιοδεικτών κρασιού στους χιακούς αμφορείς θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός ότι δεν ανιχνεύονται τόσο εύκολα όσο τα λιπίδια, ιδίως τα ζωικά (Garnier N. & Valamoti S.M., 2016) τα οποία όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, πέραν του γεγονότος ότι παρουσιάζουν πολύ καλύτερο βαθμό διατήρησης, πολλές φορές επισκιάζουν τις οργανικές ενώσεις φυτικής προέλευσης, καθιστώντας τις μη ανιχνεύσιμες (Debono Spiteri C. et al., 2011). Αντίθετα, το ταρταρικό οξύ που αποτελεί βασικό βιοδείκτη του κρασιού, είναι εξαιρετικά ευαίσθητο στις συνθήκες του περιβάλλοντος ταφής και είναι πολύ εύκολο να αλλοιωθεί τόσο ώστε να καθίσταται αδύνατη η ανίχνευσή του. Πέραν τούτου, έχει υποστηριχθεί και η άποψη πως η αρχική χρήση ενός κεραμικού σκεύους για την αποθήκευση ελαιόλαδου, είναι πολύ πιθανό να επηρεάσει σημαντικά την ικανότητα του κρασιού να διεισδύσει στα τοιχώματα του κεραμικού, σε μεταγενέστερη χρήση του για την αποθήκευση κρασιού (Romanus K. et al., 2009). Επιπλέον, ένα στοιχείο υπέρ της θεωρίας περί αποθήκευσης-μεταφοράς κρασιού στους χιακούς αμφορείς, αποτελεί η ανίχνευση ρητίνης, που γνωρίζουμε ότι από αρχαιοτάτων χρόνων χρησιμοποιούνταν ευρέως ως συντηρητικό του κρασιού (Pecci A. et al., 2017).

Ωστόσο, η ύπαρξη ρητίνης στο εσωτερικό των αμφορέων μπορεί να ερμηνευτεί διαφορετικά, καθώς μία από τις βασικές χρήσεις της στην αρχαιότητα ήταν ως στεγανωτικό υλικό των κεραμικών αγγείων, για την αποφυγή διαρροών υγρού περιεχομένου, αλλά και για την καλύτερη συντήρηση των αγαθών που περιείχαν (Pecci A. et al., 2017). Η συνδυασμένη παρουσία λιπαρών οξέων και ενώσεων ρητινικής προέλευσης θα μπορούσε θεωρητικά να υποδεικνύει και την ύπαρξη άλλου είδους προϊόντος, όπως καλλυντικών και φαρμακευτικών ουσιών, αν και η παρασκευή τους γινόταν ως επί το πλείστον σε μαγειρικά σκεύη, ενώ η αποθήκευσή τους σε άλλου είδους αγγεία, συνήθως μεταλλικά και γυάλινα. Τέλος, η ανίχνευση λιπαρών οξέων και ρητίνης είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στην επαναχρησιμοποίηση των αμφορέων, καθώς τα αγγεία πολύ συχνά επιτελούσαν πολλαπλές χρήσεις κατά τη διάρκεια της ζωής τους και ενδέχεται από μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή και έπειτα να χρησιμοποιήθηκαν για την αποθήκευση και μεταφορά προϊόντων εντελώς διαφορετικών, από εκείνα για τα οποία προορίζονταν αρχικά (Pecci A. et al., 2017; Guerra-Doce E., 2006).

Μια άλλη σημαντική ομάδα αμφορέων που περιλάμβανε το Υπόγειο, αποτελούν οι λεσβιακοί αμφορείς, που στην αρχαιότητα μετέφεραν το λάδι και το κρασί του νησιού στην ευρύτερη περιοχή της ανατολικής Μεσογείου (Kotsonas A. et al., 2017). Σε 4 δείγματα προερχόμενα από αμφορείς αυτού του τύπου, ανιχνεύτηκαν αβιταδιενικά και πιμαροδιενικά οξέα, που μαρτυρούν την ύπαρξη ρητίνης (Romanus K. et al., 2009) ενώ σε δύο από αυτά υπήρχαν και ίχνη λιπαρών οξέων. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και σε εκείνη των χιακών αμφορέων, υπάρχουν αρκετές πιθανές ερμηνείες ως προς το περιεχόμενό τους, με την άποψη περί μεταφοράς κρασιού να παραμένει ιδιαίτερα δημοφιλής, παρά την έλλειψη βιοδεικτών κρασιού. Η πιθανότητα πολλαπλών χρήσεων των αμφορέων, όμως, εξακολουθεί να είναι μεγάλη όσον αφορά και τους λεσβιακούς αμφορείς.

Στα πλαίσια των μελετών για την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων, έγιναν αναλύσεις και σε αμφορείς τύπου SOS που βρέθηκαν στο Υπόγειο, σε μικρότερη ποσότητα από τους χιακούς και τους λεσβιακούς. Οι συγκεκριμένοι αμφορείς πρέπει να χρησιμοποιούνταν για το εμπόριο λαδιού, ίσως και κρασιού, υπόθεση που βασίζεται τόσο σε βιβλιογραφικές αναφορές όσο και σε ενεπίγραφους αμφορείς αυτού του τύπου (Papadopoulos J.K. & Paspalas A., 1999). Σύμφωνα με τις

πετρογραφικές και στοιχειακές αναλύσεις στις οποίες υποβλήθηκαν, σχεδόν όλοι όσοι βρέθηκαν στο υπόγειο προέρχονται από αττικό εργαστήριο.

Η μελέτη των δειγμάτων έδειξε ότι 5 από τους 7 αμφορείς έφεραν ίχνη κεριού μελισσών, ενώ και στους άλλους δύο ανιχνεύτηκαν συστατικά που ίσως σχετίζονται με μελισσοκέρι, αλλά δεν κατέστη δυνατή η ταυτοποίησή τους λόγω της σημαντικής αλλοίωσης που είχαν υποστεί (Kotsonas A. et al., 2017). Η παρουσία του κεριού σε κεραμικά σκεύη παραμένει μέχρι σήμερα δυσερμήνευτη, εφόσον οι γραπτές και αρχαιολογικές μαρτυρίες δεν επαρκούν για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με τον τρόπο χρήσης του (Evershed R.P., 1993). Θεωρείται πάντως πολύ πιθανό ότι χρησίμευε, όπως και οι φυτικές ρητίνες, ως προστατευτικό υλικό των εμπορικών και αποθηκευτικών κεραμικών αγγείων, το εσωτερικό των οποίων καλυπτόταν με ένα στρώμα κεριού με σκοπό τη στεγανοποίησή τους, για πιο ασφαλή μεταφορά και διατήρηση του περιεχομένου τους (Ache M. et al., 2017).

Στα πλαίσια του ίδιου ερευνητικού έργου μελετήθηκαν και 7 δείγματα θερμαϊκών αμφορέων, που προέρχονταν από την περιοχή του Θερμαϊκού κόλπου και χρησιμοποιούνταν για τη διακίνηση αγαθών εκεί αλλά και στην ευρύτερη περιοχή του Βορείου Αιγαίου. Για τον συγκεκριμένο τύπο αμφορέων δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές ή επιγραφικές μαρτυρίες που αναφέρονται στα είδη αγαθών που μετέφεραν, ούτε έχουν μελετηθεί με την εφαρμογή αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό του περιεχομένου τους (Kotsonas A. et al., 2017).

Τα οργανικά υπολείμματα που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα του Υπογείου περιλαμβάνουν λιπαρά οξέα, η προέλευση των οποίων δεν ταυτοποιήθηκε λόγω σημαντικής αλλοίωσής τους. Σε ένα μόνο δείγμα επιβεβαιώθηκε η παρουσία στερολών και μονοακόρεστων λιπαρών οξέων, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιας ουσίας φυτικής προέλευσης (Roffet-Salque M. et al., 2017). Δύο από τα εξεταζόμενα δείγματα έφεραν ίχνη κεριού μελισσών, ενώ εντοπίστηκαν και αβιεταδιενικά - πιμαροδιενικά οξέα, ενδεικτικά της ρητίνης πεύκου (Romanus K. et al., 2009). Όπως έχει συζητηθεί ήδη παραπάνω, η ανίχνευση ποικιλίας οργανικών υπολειμμάτων στους αμφορείς αυτούς μπορεί να σημαίνει και ποικιλία περιεχόμενων αγαθών και εμπορεύσιμων προϊόντων, και σε καμία περίπτωση δεν εξήχθησαν συμπεράσματα για τη σύνδεση των θερμαϊκών αμφορέων με τη μεταφορά και το εμπόριο συγκεκριμένων αγαθών (Kotsonas A. et al., 2017).

### 3.2 Αναλύσεις μαγειρικών σκευών από το Ακρωτήριο

Το Ακρωτήριο της Θήρας αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα ελληνικά κέντρα της αρχαιότητας. Η πρώτη κατοίκηση του οικισμού τοποθετείται στην Ύστερη Νεολιθική περίοδο (περ. 4.500 π.Χ.) ενώ άκμασε ιδιαίτερα κατά την Υστεροκυκλαδική Ι εποχή (Kilikoglou V. et al., 1989), όταν είχε αναδειχθεί σε μεγάλης σημασίας αστικό κέντρο και λιμάνι του Αιγαιακού χώρου. Το γεγονός ότι οι ανασκαφές που έγιναν στο Ακρωτήριο δεν έφεραν στο φως ανθρώπινους σκελετούς, αποδεικνύει ότι ο οικισμός εγκαταλείφθηκε ξαφνικά, μάλλον μετά την προειδοποίηση σεισμικών δονήσεων, τις οποίες ακολούθησε η μεγάλη έκρηξη του ηφαιστείου (Marinatos N.O., 2015). Οι ανασκαφές ξεκίνησαν το 1967 υπό τη διεύθυνση του καθηγητή Σπυρίδωνα Μαρινάτου, μετά το θάνατο του οποίου συνέχισε την ανασκαφική έρευνα ο Χρήστος Ντούμας (Palynou C., 2016). Έκτοτε έχουν έρθει στο φως διάφορες οικοδομικές φάσεις του οικισμού, δεδομένου ότι η έντονη σεισμική δραστηριότητα και άλλες αιτίες οδήγησαν στην ανακατασκευή μέρους των κτιρίων. Αποκαλύφθηκε ένα εξαιρετικά οργανωμένο πολεοδομικό σύστημα, περίτεχνα κτίσματα και κατασκευές, ένα αναπτυγμένο αποχετευτικό σύστημα και αγγεία, κάθε είδους τέχνηρα, σπουδαίες τοιχογραφίες κ.ά (Marinatos N.O., 2015).

Μεγάλη ποικιλία κεραμικών αγγείων σώζονται από το Ακρωτήριο, διαφόρων τύπων και τεχνοτροπίας. Η μελέτη για την ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων εστιάστηκε στα μαγειρικά σκεύη που χρονολογούνται μεταξύ Μέσης και Ύστερης Κυκλαδικής εποχής (περ. 2000-1000 π.Χ.) και επιλέχθηκαν 38 όστρακα που υποβλήθηκαν και σε φυσικοχημικές αναλύσεις για τη μελέτη της προέλευσης του πηλού. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε αεριοχρωματογράφο συζευγμένο με φασματογράφο μάζας και η διαδικασία της δειγματοληψίας περιλάμβανε λήψη 2 gr δείγματος σε κάθε περίπτωση, ενώ από την εσωτερική επιφάνεια κάθε δείγματος αφαιρέθηκε ένα πολύ λεπτό στρώμα 2 mm, για την απομάκρυνση πιθανής επιμόλυνσης (Roumprou M. et al., 2013).

Σε πολλές περιπτώσεις έγινε λήψη περισσότερων του ενός δείγματος από κάθε αγγείο, με σκοπό να είναι δυνατή η επαλήθευση των αποτελεσμάτων και να αποδειχθεί αν η διανομή των οργανικών υπολειμμάτων είναι ίδια σε όλη την επιφάνεια των αγγείων. Ο αεριοχρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη που είχε πηκτή πυριτίου ως πληρωτικό υλικό, ενώ το φέρον αέριο που

επιλέχθηκε ήταν ήλιο. Η θερμοκρασία του φούρνου στον οποίο ήταν τοποθετημένη η στήλη διατηρήθηκε στους 50°C για 2 λεπτά μετά την έγχυση του δείγματος, ενώ στη συνέχεια αυξανόταν κατά 10°C ανά λεπτό, έως τους 340°C, θερμοκρασία που διατηρήθηκε σταθερή για 15 λεπτά.

Σε κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα δεν εντοπίστηκαν οργανικά υπολείμματα επιφανειακά, παρά μόνο προσροφημένα στο εσωτερικό των κεραμικών. Σε κάποια από αυτά δεν υπήρχε δυνατότητα ερμηνείας των αποτελεσμάτων δεδομένου ότι είχαν υποστεί αλλοιώσεις σε μεγάλο βαθμό, τόσο κατά τη διάρκεια της ταφής τους, εξαιτίας του μικροπεριβάλλοντος, όσο και κατά τη λανθασμένη μετα-ανασκαφική μεταχείριση. Μερικά όστρακα έφεραν ελάχιστα ίχνη οργανικών υπολειμμάτων, ενώ στο μεγαλύτερο μέρος όσως αναλύθηκαν, ανιχνεύτηκαν οργανικά υπολείμματα ζωικής και φυτικής προέλευσης, και κεριού (Roumprou M. et al., 2013).

Πιο συγκεκριμένα, η έντονη παρουσία λιπαρών οξέων υποδηλώνει την επεξεργασία ή/και κατανάλωση προϊόντων ζωικής και φυτικής προέλευσης. Το παλμιτικό και στεατικό οξύ δεν έχουν διαγνωστική αξία δεδομένης της εκτεταμένης παρουσίας τους στη φύση και σε ποικιλία συστατικών τόσο ζωικής όσο και φυτικής προέλευσης. Ανιχνεύτηκαν επίσης ελάχιστες ποσότητες τριγλυκεριδίων και στερολών, που σε μεγαλύτερη ποσότητα θα βοηθούσαν σε μια καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων, όσον αφορά το διαχωρισμό των λιπαρών ουσιών, και την ταυτοποίησή τους ως συστατικά ζωικών ή φυτικών προϊόντων (Παράρτημα Α', Σχήμα 1).

Επιπλέον, σε μερικά δείγματα εντοπίστηκαν αλειφατικές ενώσεις μακράς αλυσίδας, το χρωματογραφικό προφίλ των οποίων φαίνεται να ταιριάζει με εκείνο του κεριού μελισσών. Ανιχνεύτηκαν κορεσμένοι μονοεστέρες παλμιτικού οξέος, μονοακόρεστοι εστέρες ολεϊκού οξέος (σε μικρότερη ποσότητα), υδρογονάνθρακες, αλκοόλες και αλκάνια (Roumprou M. et al., 2013). Οι κορεσμένοι μονοεστέρες είναι από τα βασικότερα συστατικά που απαντούν στο μελισσοκέρι σε μεγάλη ποσότητα, και αποτελούν περίπου το 50% των συνολικών εστέρων της σύστασής του. Το παλμιτικό οξύ και οι αλκοόλες που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα, είναι προϊόντα υδρόλυσης των εστέρων, η οποία οφείλεται τόσο στην παραμονή του αγγείου στο χώμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, όσο και σε πιθανή έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες (Evershed R.P. et al., 2003). Επίσης, σημαντικοί βιοδείκτες που ταυτοποιούν την ύπαρξη κεριού στα κεραμικά, είναι οι κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, καθώς επίσης

και τα αλκάνια με συγκεκριμένο αριθμό ατόμων άνθρακα, αν και δεν περιέχονται στο κερι σε μεγάλο ποσοστό (Παράρτημα Α', Σχήμα 2,3). Η κατανομή-περιεκτικότητα των αλκανίων στο μελισσοκέρι είναι σχετικά σταθερή, εκτός από την περίπτωση έκθεσής του σε υψηλές θερμοκρασίες ή ταφής σε ιδιαίτερα υγρές συνθήκες, οπότε παρατηρείται κάποια απώλεια αλκανίων (Baeten J. et al., 2010).

Η συνδυασμένη παρουσία κεριού και λιπαρών οξέων θα μπορούσε να ερμηνευθεί με διάφορους τρόπους. Το μελισσοκέρι έχει χρησιμοποιηθεί ως στεγανοποιητικό των αποθηκευτικών και εμπορικών κεραμικών αγγείων και σκευών, για την καλύτερη προστασία και διατήρηση του περιεχομένου (Ache M. et al., 2017), ωστόσο τέτοια χρήση δε μας είναι γνωστή σε περιπτώσεις μαγειρικών σκευών. Πολύ πιθανό είναι όμως, τα μαγειρικά σκεύη της παρούσας μελέτης να χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή καλλυντικών ή φαρμακευτικών προϊόντων, δεδομένου ότι οι άνθρωποι στην αρχαιότητα χρησιμοποιούσαν ως επί το πλείστον μαγειρικά σκεύη για την παρασκευή τέτοιου είδους προϊόντων. Η παρουσία λιπαρών οξέων ενδέχεται να οφείλεται στις πολλαπλές χρήσεις των σκευών, καθώς τα ίδια μαγειρικά σκεύη μπορεί να χρησιμοποιήθηκαν για ένα διάστημα για την προετοιμασία φαγητού, και αργότερα να χρησίμευαν στην παρασκευή καλλυντικών και φαρμάκων. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί πως σύμφωνα με τις γραπτές πηγές, πολλές βαφές και καλλυντικά προϊόντα αποτελούνταν από μελισσοκέρι και συστατικά ζωϊκής και φυτικής προέλευσης, όπως κρόκο αυγού, ζωϊκό λίπος, αιθέρια και φυτικά έλαια (Pierluigi et al., 2014 ; Charters S. et al., 1995).

### **3.3 Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε αγγεία από το Χρυσοκάμινο Κρήτης**

Το Χρυσοκάμινο βρίσκεται στην ανατολική Κρήτη, κοντά στην Παχιά Άμμο και τον κόλπο του Μιραμπέλου. Κατά τη διάρκεια ανασκαφών στην περιοχή, εντοπίστηκαν μεταλλουργικές εγκαταστάσεις όπου γινόταν χύτευση χαλκού και χρονολογείται στην πρώιμη Μινωϊκή ΙΙΙ περίοδο, μια μικρή περιοχή με οικοδομήματα της Ύστερης Μινωϊκής Ι-ΙΙΙ περιόδου, αρκετή κεραμική και ένα σπήλαιο που φαίνεται ότι βρισκόταν σε χρήση από τα τέλη της Νεολιθικής μέχρι και την Πρώιμη Μινωϊκή ΙΙΙ, ή ίσως και λίγο αργότερα (Betancourt P.P. et al., 1999).

Το μεγαλύτερο μέρος της κεραμικής που βρέθηκε στην περιοχή, ανήκει στην Υστερομινωική ΙΙΙ περίοδο (Floyd C.R. & Betancourt P.P., 2010). Σε 12 δείγματα από κεραμικά αγγεία, ρηγά πινάκια και κύπελλα εφαρμόστηκαν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με φασματομετρία μάζας, αφού πρώτα αποσπάστηκε από κάθε όστρακο δείγμα περίπου 3-5 γραμμαρίων. Στο τέλος έγινε σύγκριση των φασμάτων που προέκυψαν, με εκείνα της βάσης δεδομένων NIST. Κάποια από τα δείγματα μελετήθηκαν σε δύο διαφορετικά εργαστήρια χρησιμοποιώντας διαφορετικά συστήματα, συνεπώς οι μικρές διαφορές στα οργανικά υπολείμματα που ανιχνεύτηκαν και στις αναλογίες τους, οφείλονται στη χρήση διαφορετικού αεριοχρωματογράφου και όχι σε λάθη των μετρήσεων (Floyd C.R. & Betancourt P.P., 2010).

Στο δείγμα 521 ανιχνεύτηκαν αλκάνια, τα οποία έχουν μάλλον φυτική προέλευση, τριακετίνη και καμφορά. Η παρουσία τριακετίνης είναι πιθανότερο να οφείλεται σε επιμόλυνση, δεδομένου ότι το μοναδικό γνωστό φυσικό προϊόν με υψηλή περιεκτικότητα της συγκεκριμένης ουσίας είναι η παπάγια, εξωτικό φρούτο που δεν απαντά στη Μεσόγειο (Beeston R.F. et al., 2006). Τα ίχνη καμφοράς που βρέθηκαν, υποδηλώνουν κάποια ιατροφαρμακευτικής φύσεως χρήση του αγγείου από το οποίο προέρχεται το μελετώμενο όστρακο, καθώς η καμφορά περιέχεται σε πλήθος φυτών με θεραπευτικές και αρωματικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων η λεβάντα, ο βασιλικός, η γλυκόριζα, η μέντα, το δενδρολίβανο και το θυμάρι (Nicolic B. et al., 2011).

Το δείγμα 522 έφερε ίχνη καμφοράς, υδρογονανθράκων, λιπαρών οξέων, αλδευδών και κετόνης. Η καμφορά, όπως και στο προηγούμενο δείγμα, μπορεί να προέρχεται από μεγάλη ποικιλία φυτών και βοτάνων, και δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση της προέλευσής της. Οι 4 αλδεΐδες που εντοπίστηκαν, περιέχονται σε διάφορα φυτά, με τον κόλιανδρο και τα κιτροειδή φρούτα να περιέχουν 3 από τις 4 αλδεΐδες που ανιχνεύτηκαν. Ωστόσο εκείνη την εποχή δεν είχαν εισαχθεί ακόμη στο μεσογειακό χώρο τα κιτροειδή (Wu G. et al., 2018), συνεπώς μπορούν να αποκλειστούν και να θεωρηθεί πιθανότερη η ύπαρξη κόλιανδρου στο εσωτερικό του συγκεκριμένου αγγείου, δεδομένου ότι η χρήση αυτού του βοτάνου είναι γνωστή στη Μεσόγειο από την Εποχή του Χαλκού, ιδίως για την αξιοποίηση των φαρμακευτικών ιδιοτήτων του (Pavlidis N. & Karpozilos A., 2004). Οι υδρογονάνθρακες που εντοπίστηκαν φαίνεται ότι προέρχονται από γλυκόριζα, ενώ η κετόνη μπορεί να αποτελεί συστατικό περίπου



δέκα γνωστών φυτών, μεταξύ των οποίων και η ρίγανη. Τα βασικότερα από τα 12 λιπαρά οξέα που υπήρχαν στο δείγμα, είναι το παλμιτικό και στεατικό οξύ, το καπρυλικό, καπρικό, πελαργονικό και μυριστικό οξύ, καθώς επίσης και το ολεϊκό, ελαϊκό και παλμιτολεϊκό. Τα τελευταία 3 λιπαρά οξέα αποτελούν τα βασικά συστατικά του ελαιόλαδου, ωστόσο δε μπορούν να αποκλειστούν με βεβαιότητα και άλλα φυτικά έλαια. Οι εστέρες διτερπενικών οξέων που ήταν παρόντες στο δείγμα και το δεϋδροαβιετικό οξύ είναι μοριακοί βιοδείκτες της ρητίνης πεύκου, η γνωστότερη χρήση της οποίας είναι ως συντηρητικό κρασιού. Άλλη μια ουσία που ανιχνεύτηκε είναι η βορνεόλη, δε μπορεί να ταυτοποιηθεί όμως η προέλευσή της καθώς πρόκειται για βασικό συστατικό περίπου 140 γνωστών φυτών και βοτάνων, όπως η ρίγανη, το δενδρολίβανο και πολλά κωνοφόρα (Beeston R.F. et al., 2006).

Το δείγμα 523 περιείχε σε μεγαλύτερο ποσοστό καμφορά, και σε μικρότερες ποσότητες κάποιους κορεσμένους υδρογονάνθρακες μικρού μοριακού βάρους που δεν έχουν διαγνωστική αξία. Πάντως είναι αρκετά πιθανό η παρουσία τους να οφείλεται σε υπολείμματα γλυκόριζας, καθώς τα μοναδικά γνωστά φυτά όπου απαντούν όλοι οι υδρογονάνθρακες που εντοπίστηκαν, είναι η γλυκόριζα και ένα μπαχαρικό που δεν ευδοκιμεί στη Μεσόγειο. Τέλος, ανιχνεύτηκαν 2 αλδεΐδες και μια κετόνη που περιέχονται σε αρκετά φυτά όπως κιτροειδή φρούτα, και πολλά αρωματικά και με θεραπευτικές ιδιότητες βότανα, όμως τα κιτροειδή κι εδώ αποκλείονται λόγω της μεταγενέστερης εμφάνισής τους στη Μεσόγειο.

Στο δείγμα 524 ανιχνεύτηκαν αρκετά οργανικά συστατικά όπως η καμφορά, αλκοόλες, αλκάνια, αλδεΐδες, λιπαρά οξέα και άλλα. Τα αλκάνια και οι αλκοόλες μπορεί να προέρχονται από ποικιλία φυτών και βοτάνων και ο εντοπισμός τους δεν οδηγεί σε ταυτοποίηση της προέλευσής τους από συγκεκριμένο είδος φυτού, ενώ οι αλδεΐδες που εντοπίστηκαν ανήκουν πιθανότατα στον κόλιανδρο. Το καπρικό, καπριλικό και πελαργονικό οξύ απαντούν σε διάφορα φυτά, αλλά όλα μαζί είναι παρόντα στην κανέλα, τη γλυκόριζα και την καυτερή πιπεριά (Vlaisavljevic S. et al., 2018), ενώ ο συνδυασμός καπρικού και καπριλικού οξέος, εκτός από την πιθανότητα προέλευσής τους από κάποιο φυτό ή βότανο, μπορεί να προέρχονται και από γάλα ή λίπος προβάτου-κατσίκας (Lucquin A. et al., 2016).

Ανιχνεύτηκε επίσης ολεϊκό οξύ, βασικό συστατικό του ελαιόλαδου, που περιέχεται όμως σε μικρότερες ποσότητες και σε άλλα φυτικά έλαια. Θεωρείται λίγο απίθανο ο

εντοπισμός του να οφείλεται σε ελαιόλαδο, δεδομένου ότι δε βρέθηκαν άλλοι βασικοί βιοδείκτες του, δηλαδή λιπαρά οξέα υψηλού μοριακού βάρους. Η ισοφορόνη που ανιχνεύτηκε στο δείγμα είναι συστατικό που συναντάται μόνο στο αιθέριο έλαιο του κρόκου (σαφράν) και αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία βασικό συστατικό του, μετά τη σαφρανάλη (Macchia M. et al., 2013). Συνεπώς, είναι σχεδόν βέβαιο ότι στο αγγείο από το οποίο αποσπάστηκε το δείγμα υπήρχε αιθέριο έλαιο κρόκου, αλλά είναι αδύνατο να αποσαφηνιστεί αν χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική ουσία, φάρμακο ή αρωματικό. Στο δείγμα ανιχνεύτηκε και βερμπενόνη, τερπένιο που περιέχεται σε αρκετά βότανα και φυτά με θεραπευτικές ιδιότητες, μεταξύ των οποίων και η μέντα, το δενδρολίβανο (Mena P. et al., 2016) και το φασκόμηλο. Τέλος, εντοπίστηκε βενζοϊκό οξύ, μια αρωματική οργανική ένωση, που σε συνδυασμό με το υπάρχον αβιετικό και δεϋδροαβιετικό οξύ στο δείγμα ταυτοποιούν την ύπαρξη ρητίνης πεύκου σε αυτό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων και τις ουσίες που ανιχνεύτηκαν, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι το μελετώμενο δείγμα προέρχεται από κεραμικό σκεύος που έφερε κρασί, το οποίο περιείχε ρητίνη πεύκου ως συντηρητικό και πλήθος διαφορετικών ελαίων και εκχυλισμάτων βοτάνων με αρωματικές ιδιότητες. Στο δείγμα 525 εντοπίστηκαν περίπου τα ίδια συστατικά με εκείνα του προηγούμενου. Ανιχνεύτηκε καμφορά, ισοφορόνη, βερμπενόνη, καπριλικό οξύ, αλκάνια χωρίς διαγνωστική αξία και αλδεΐδες του τύπου που συναντάται στα κитροειδή και τον κόλιανδρο. Πιθανότατα το περιεχόμενο του κεραμικού αγγείου ήταν ίδιας φύσεως με το προηγούμενο, δηλαδή κάποιο κρασί αρωματισμένο με διάφορα έλαια και εκχυλίσματα βοτάνων.

Το δείγμα 526 έφερε ίχνη αβιταδιενικών οξέων που αποτελούν βιοδείκτες της ρητίνης και πίσσας πεύκου και αρκετά κορεσμένα λιπαρά οξέα, όπως καπρικό, καπριλικό και καπροϊκό, πελαργονικό, παλμιτικό, στεατικό και αιθυλεξανοϊκό οξύ. Το τελευταίο περιέχεται σε μικρές ποσότητες στο κρασί και μερικά φρούτα, αλλά αποτελεί και βασικό συστατικό των προϊόντων του προβάτου και της κατσίκας (γάλα λίπος ή κρέας). Είναι πολύ πιθανό σε αυτή την περίπτωση το αιθυλεξανοϊκό οξύ να σχετίζεται με τα προαναφερθέντα ζωϊκά προϊόντα, δεδομένης της ταυτόχρονης παρουσίας καπρικού και καπριλικού οξέος στο δείγμα (Beeston R.F. et al., 2006). Δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου ακόρεστα λιπαρά οξέα, που σημαίνει ότι στο κεραμικό σκεύος υπήρχε κάποιο λίπος ή έλαιο ζωϊκής προέλευσης.

Τέλος, εντοπίστηκαν διτερπένια που προέρχονται από ρητίνη του είδους *Pinus Halapensis*, το οποίο ευδοκιμεί στη Μεσόγειο, και αλκάνια με αριθμό ατόμων τέτοιο που ταιριάζει στο προφίλ κεριών, είτε ζωϊκής είτε φυτικής προέλευσης, χωρίς όμως να υπάρχουν στο δείγμα άλλα βασικά συστατικά κεριού. Η πλειονότητα των ουσιών που ανιχνεύτηκαν στο δείγμα, συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι επρόκειτο και σε αυτή την περίπτωση για όστρακο προερχόμενο από κεραμικό σκεύος που περιείχε κρασί αρωματισμένο με ποικίλα συστατικά φυτικής προέλευσης. Αν υπήρχε πραγματικά κεριό στο δείγμα, παρ'όλο που δεν ανιχνεύτηκαν βασικοί βιοδείκτες του, ίσως είχε χρησιμοποιηθεί για τη στεγανοποίηση ή επιδιόρθωση του αγγείου, ενώ είναι επίσης πιθανό το σκεύος να χρησιμοποιήθηκε με διαφορετικούς τρόπους κατά τη διάρκεια της ζωής του. Αυτή η ερμηνεία θα εξηγούσε και την ανίχνευση λιπαρών οξέων ζωϊκής προέλευσης, που εξ όσων γνωρίζουμε δε συνηθίζοταν να προστίθενται στο κρασί.

Στο δείγμα 527 ανιχνεύτηκαν καμφορά, πελαργονικό οξύ, 2 λακτόνες, 3 αλκάνια και ανισαλδεΐδη. Η καμφορά όπως και στα προηγούμενα δείγματα δε μπορεί να αποδοθεί σε συγκεκριμένο φυτό, ενώ τα αλκάνια που εντοπίστηκαν μπορεί είτε να προέρχονται από φυτικά κεριά, είτε να είναι αποτέλεσμα επιμόλυνσης από σύγχρονα προϊόντα. Οι λακτόνες που βρέθηκαν στο δείγμα μπορεί να περιέχονταν σε γλυκόριζα που χρησιμοποιούνταν ευρέως στην αρχαιότητα, αλλά και σε αρκετά φρούτα. Η ανισαλδεΐδη, ίχνη της οποίας δε βρέθηκαν σε κανένα από τα προηγούμενα δείγματα, είναι οργανική ένωση που συναντάται σε πολλά βότανα με χρήσεις στην ιατρική, στην παρασκευή φαρμάκων και καλλυντικών. Κάποια από αυτά είναι το κύμινο, ο μάραθος και ο γλυκάνισος (Toruz O.K. et al., 2016), που είναι γνωστό ότι καλλιεργούνταν στο μεσογειακό χώρο ήδη κατά τη Μινωική και Μυκηναϊκή εποχή, ενώ ο Διοσκουρίδης αναφέρεται στις θεραπευτικές τους ιδιότητες (Fradelos E. et al., 2014).

Το δείγμα 528 έφερε ίχνη ανισαλδεΐδης, για την οποία έγινε λόγος παραπάνω, και ενός εστέρα που προέρχεται από σαλικυλικό οξύ και αιθανόλη. Ο συγκεκριμένος εστέρας είναι γνωστό ότι περιέχεται σε δύο είδη φυτών, τον υάκινθο και τη φιλιπέντουλα (*filipendula ulmaria*), με τον πρώτο να ευδοκιμεί και στη Μεσόγειο ενώ η φιλιπέντουλα κυρίως σε ευρασιατικές περιοχές (Vysochina G.I. et al., 2013). Ένα άλλο συστατικό που ανιχνεύτηκε στο δείγμα είναι ιονόνες, αρωματικές οργανικές ενώσεις που περιέχονται σε μεγάλη ποικιλία φυτικών ελαίων και σήμερα

χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή καλλυντικών και αρωμάτων (Belsito D. et al., 2007). Τα φυτά όπου γνωρίζουμε ότι περιέχονται οι συγκεκριμένες ενώσεις δεν ευδοκιμούν στην Ελλάδα και την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου και της Ευρώπης, αντίθετα συναντώνται σχεδόν αποκλειστικά σε περιοχές της Λατινικής Αμερικής, έτσι η ανίχνευσή τους στο δείγμα μάλλον οφείλεται σε επιμόλυνσή του από σύγχρονα προϊόντα.

Στο δείγμα 547 απαντούν συνολικά 22 διαφορετικά συστατικά οργανικής φύσεως, αρκετά από τα οποία είναι αλκάνια και μεθυλεστέρες χωρίς διαγνωστική αξία. Ανιχνεύτηκε και εδώ καπρικό, καπριλικό και πελαργονικό οξύ, που μπορεί να προέρχονται από ποικιλία φυτών, το μοναδικό από τα οποία ευδοκιμεί στην Κρήτη είναι η γλυκόριζα. Τα συγκεκριμένα λιπαρά οξέα ενδέχεται να είναι και ζωϊκής προέλευσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ή να προέρχονται από ελαιόλαδο. Το τελευταίο ενδεχόμενο δεν πρέπει να αποκλειστεί επειδή δεν εντοπίστηκαν άλλα βασικά συστατικά του ελαιόλαδου, καθώς υπάρχει η πιθανότητα να μην ανιχνεύτηκαν λόγω της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για τις χημικές αναλύσεις (Beeston R.F. et al., 2006).

Ακόμη, εντοπίστηκαν κι εδώ ίχνη τριών αλδεϋδών που περιέχονται σε πολλά φυτά και βότανα, αλλά η συνδυασμένη παρουσία τους απαντά μόνο στον κόλιανδρο και κάποια κитροειδή, με τα τελευταία να αποκλείονται, εφόσον δεν είχαν εισαχθεί ακόμη στη Μεσόγειο. Στο δείγμα υπήρχαν επίσης ίχνη καμφοράς, βερμπενόνη, λακτόνες και ανισαλδεϋδη, συστατικά για τα οποία έγινε λόγος παραπάνω. Το σύνολο των οργανικών υπολειμμάτων του δείγματος 547 δείχνουν ότι πρόκειται για ένα κεραμικό σκεύος με περιεχόμενο βασισμένο κυρίως σε βότανα με φαρμακευτική χρήση, αλλά το γεγονός ότι δεν ανιχνεύτηκαν βιοδείκτες ρητινούχων προϊόντων και λιπαρών οξέων καθιστά δύσκολη την ερμηνεία του περιεχομένου, και δε μπορεί να αποσαφηνιστεί αν επρόκειτο κι εδώ για κάποιο αρωματισμένο κρασί, ή για κάποιο φαρμακευτικό σκεύασμα κλπ.

Στο δείγμα 548 ανιχνεύτηκαν καμφορά, αλκάνια και μεθυλεστέρες που δε δίνουν διαγνωστικές πληροφορίες, και 2 ιονόνες. Οι τελευταίες, ενδέχεται να προέρχονται από ορισμένα φυτά, όπως η ρίγανη και το λεγόμενο γατόχορτο, αλλά η εκτεταμένη χρήση τους στην αρωματοβιομηχανία καθιστά πολύ πιθανό το ενδεχόμενο να

προέρχονται από επιμόλυνση του δείγματος μετά την επαφή του με κάποιο μοντέρνο καλλυντικό ή αρωματικό προϊόν.

Το δείγμα 549 περιείχε 5 αλκάνια, καμφορά και 1 εστέρα, η προέλευση των οποίων δε μπορεί να αποδειχθεί, δεδομένου ότι συναντώνται σε πολλά φυσικά προϊόντα. Ανιχνεύτηκαν επίσης ιζοφορόνη και βερμπενόνη, ουσίες που αναλύθηκαν εκτενώς παραπάνω, και 3 λακτόνες που αποτελούν βασικά συστατικά φρούτων τα οποία δεν απαντούν στη λεκάνη της Μεσογείου, και σε μερικά βότανα. Κάποια από αυτά ευδοκιμούν στην Κρήτη και τον ευρύτερο ελλαδικό χώρο, όπως η μέντα και η γλυκόριζα. Τέλος, το δείγμα έφερε ίχνη προϊόντων αποσύνθεσης αβιετικού οξέος, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ρητίνης πεύκου, συνεπώς είναι πολύ πιθανό το μελετώμενο όστρακο να ανήκει σε αγγείο που περιείχε κρασί αρωματισμένο με φαρμακευτικά ή αρωματικά βότανα.

Στο τελευταίο δείγμα (550) που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας έρευνας εντοπίστηκαν αρκετές οργανικές ενώσεις, η προέλευση των οποίων δε μπορεί να αποσαφηνιστεί, όπως αλκάνια και κετόνες. Ανιχνεύτηκαν και σε αυτό το δείγμα οι 3 λακτόνες που είναι πιο πιθανό να ανήκουν σε γλυκόριζα, και καμφορά, ιζοφορόνη και ιονόνες, που περιγράφηκαν στην ανάλυση των παραπάνω δειγμάτων. Επίσης, το δείγμα περιείχε εστέρες πολλών οξέων: μυριστικού, πελαργονικού, παλμιτικού, καπρικού, καπριλικού, καπροϊκού και επτανοϊκού. Οι εστέρες των οξέων αυτών περιέχονται μεμονωμένα ή ανά 2-3 σε αρκετά φυτά και βότανα, αλλά όλοι μαζί είναι παρόντες μόνο στη γλυκόριζα και το μάνγκο. Το μάνγκο είναι τροπικό φρούτο που ευδοκιμεί σε περιοχές της Νότιας Ασίας και εισήχθη στο χώρο της Μεσογείου τη σύγχρονη εποχή (Asif A. et al., 2016), συνεπώς η ανίχνευση των παραπάνω εστέρων σε συνδυασμό με την παρουσία των τριών λακτονών υποδηλώνει με μεγάλη βεβαιότητα την ύπαρξη γλυκόριζας (ή του ελαίου της) στο εσωτερικό του κεραμικού σκεύους (Beeston R.F. et al., 2006). Τέλος, το πελαργονικό, μυριστικό και παλμιτικό οξύ περιέχονται στο ελαιόλαδο. Αν και δε βρέθηκαν ίχνη ολεϊκού οξέος στο δείγμα, δεν αποκλείεται να υπήρχε ελαιόλαδο στο αγγείο, καθώς οι εστέρες πελαργονικού οξέος ενδέχεται να αποτελούν προϊόντα αποσύνθεσης του ολεϊκού οξέος.

Οι χημικές αναλύσεις στην κεραμική από το Χρυσοκάμινο δείχνουν μία μεγάλη ποικιλία φυσικών οργανικών συστατικών, κάποια από τα οποία εντοπίστηκαν εξαιτίας επιμόλυνσης από την επαφή των δειγμάτων με το δέρμα των ανασκαφέων,

εργατών και ερευνητών. Το συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί με μεγάλη βεβαιότητα είναι πως τα σκεύη που μελετήθηκαν δε χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία και το μαγείρεμα τροφίμων, δεδομένου ότι σε αυτή την περίπτωση θα υπήρχε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα ζωικών λιπών και φυτικών ελαίων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δείχνουν πως τα αγγεία περιείχαν ως επί το πλείστον αφεψήματα βοτάνων με θεραπευτικές ιδιότητες, και δεδομένου ότι οι εργαζόμενοι στην περιοχή έρχονταν σε επαφή με το εξαιρετικά ανθυγιεινό και επικίνδυνο αρσενικό, κατά την παρασκευή χαλκού, είναι πολύ πιθανό να καταναλώναν τα συγκεκριμένα αφεψήματα για να καταπολεμήσουν τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από αρσενικό (Beeston R.F. et al., 2006).

### **3.4 Χημικές αναλύσεις κεραμικής από τη Β. Ελλάδα για τη μελέτη των διατροφικών συνηθειών**

Η μελέτη που θα παρουσιαστεί ακολούθως έγινε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της Whelton H.L., και οι χημικές αναλύσεις διεξήχθησαν στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου του Bristol, ενώ οι ισοτοπικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από την Helen Grant. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης έρευνας αποφασίστηκε να μελετηθεί μια μεγάλη ποικιλία κεραμικών σκευών και αγγείων από 11 αρχαιολογικές θέσεις της Β. Ελλάδας που χρονολογούνται στη Νεολιθική εποχή, από την Νεότερη έως την Ύστερη. Ο σκοπός ήταν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα, βασισμένα στο είδος των οργανικών υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκαν προσροφημένα στα μελετώμενα κεραμικά δείγματα, σχετικά με τα βασικά είδη διατροφής που καταναλώνονταν στην περιοχή κατά τη Νεολιθική περίοδο, με έμφαση στη μελέτη των λιπιδίων. Ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκαν και οι θέσεις από τις οποίες προέρχονται, παρατίθενται στον επόμενο πίνακα.

<b>ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΗ ΘΕΣΗ</b>	<b>ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</b>
Άψαλος Πέλλας	97
Λητή Θεσσαλονίκης	8
Μακρύγιαλος Πιερίας	103
Θέρμη Θεσσαλονίκης	22
Μικρή Βόλβη	91
Παλιάμπελα Πιερίας	221
Ρεβένια Πιερίας	37
Ρητίνη Πιερίας	125
Σταυρούπολη Θεσσαλονίκης	125
Τούμπα Κρεμαστής Κοιλιάδας, Κοζάνη	72
Βαρεμένοι Γουλών, Κοζάνη	11

Τα συνολικά 912 δείγματα αναλύθηκαν με τις μεθόδους GC/MS και GC-C-IRMS. Σε κάθε περίπτωση αποσπάστηκε δείγμα 2 γρ. και ειδικά στις περιπτώσεις κεραμικών μαγειρικών σκευών προτιμήθηκαν για τη δειγματοληψία τα ανώτερα τμήματα και το χείλος των αγγείων, όπου σώζονταν, επειδή έχει αποδειχθεί ότι αυτά τα τμήματα των μαγειρικών σκευών διατηρούν σε μεγαλύτερη ποσότητα και σε καλύτερη κατάσταση τα υπολείμματα διατροφής, ιδιαίτερα τα λιπίδια (Romanus K. et al., 2009; Copley M.S. et al, 2005).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι στα λιπίδια που ανιχνεύτηκαν, υπήρχε σαφής υπεροχή των κορεσμένων λιπαρών οξέων, ζωικής προέλευσης, σε όλες τις αρχαιολογικές θέσεις. Οι αναλύσεις των ισοτόπων του άνθρακα εστιάστηκαν στα βασικότερα λιπαρά οξέα, το στεατικό και παλμιτικό, και οι τιμές  $\delta^{13}\text{C}$  αποδεικνύουν ότι τα μηρυκαστικά ζώα στη νεολιθική Β. Ελλάδα είχαν διατροφή βασισμένη σε φυτά C3 (Whelton H.L. et al., 2017), ενώ το μεγάλο εύρος τιμών είναι ένδειξη της ποικιλομορφίας της χλωρίδας στην περιοχή (Heaton T.H.E., 1999). Στις περιπτώσεις που παρατηρούνται ιδιαίτερα εμπλουτισμένες τιμές  $\delta^{13}\text{C}$ , ίσως οφείλονται στην εισαγωγή φυτών C4 στη διατροφή των φυτοφάγων ζώων, είτε στο γεγονός ότι τα ζώα βοσκούνταν σε παραθαλάσσιες περιοχές ή κοντά σε αλυκές, όπου υπάρχουν φυτά που

πραγματοποιούν φωτοσύνθεση τύπου C4 (Macko S.A. et al., 1999). Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις οι υψηλές ισοτοπικές τιμές ενδέχεται να οφείλονται και στις περιβαλλοντικές συνθήκες, πχ στην ξηρασία.

Το 88% των λιπιδίων που ανιχνεύτηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, προέρχεται από ζωικά προϊόντα, με τα λίπη μηρυκαστικών ζώων να κυριαρχούν, τα λίπη μονογαστρικών να ακολουθούν, και τα λίπη γαλακτοκομικών προϊόντων να εντοπίζονται στις χαμηλότερες ποσότητες. Τα ευρήματα από την περιοχή της Β. Ελλάδας δείχνουν ότι η ενασχόληση με την παρασκευή και η κατανάλωση γαλακτοκομικών προϊόντων άρχισε να γίνεται πιο συστηματικά στα τέλη της Νεότερης Νεολιθικής – αρχές Μέσης Νεολιθικής εποχής, ενώ κατά την Ύστερη Νεολιθική η κατανάλωσή τους σχεδόν διακόπτεται, με εξαίρεση την περιοχή της Σταυρούπολης, όπου βρέθηκαν κάποια υπολείμματα γαλακτοκομικών (Whelton H.L. et al., 2017). Μόνο το 12% των συνολικών λιπιδίων που μελετήθηκαν προέρχονται από γαλακτοκομικά προϊόντα, αυτό όμως ενδέχεται να οφείλεται εν μέρει και στο γεγονός ότι πολλές φορές ο εντοπισμός τους παρεμποδίζεται από τα ζωικά λίπη που προέρχονται από μη μηρυκαστικά ζώα, όπως ο χοίρος, που παράγουν ισχυρότερο σήμα και εντονότερες κορυφές στα φάσματα, οι οποίες είναι πιθανό να επικαλύπτουν εκείνες των γαλακτοκομικών προϊόντων, με αποτέλεσμα τη σημαντική αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

Μόνο σε δείγματα τριών θέσεων ανιχνεύτηκαν βιοδείκτες θαλάσσιων οργανισμών, αλλά το γεγονός ότι σώζονται μόνο κάποιοι, και όχι όλοι οι βασικοί βιοδείκτες τους, δε μας επιτρέπει να πούμε με βεβαιότητα πως σε αυτά τα κεραμικά σκεύη υπέστησαν επεξεργασία προϊόντα θαλάσσιας προέλευσης (Lucquin A. et al., 2016). Η ανίχνευση ελάχιστων βιοδεικτών θαλάσσιων οργανισμών, σε συνδυασμό με την εύρεση πολύ λίγων οστών ψαριών και τα αποτελέσματα ισοτοπικών αναλύσεων σε ανθρώπινα σκελετικά κατάλοιπα, επιβεβαιώνει την άποψη ότι η εξημέρωση φυτών και ζώων από τον νεολιθικό άνθρωπο είχε σαν συνέπεια την παραγκώνιση των θαλάσσιων προϊόντων, κάτι που παρατηρείται και αλλού στην Ευρώπη.

Φυτικής προέλευσης βιοδείκτες ανιχνεύτηκαν σε ποσοστό μικρότερο του 10% των μελετώμενων λιπιδίων. Συνολικά σε 11 δείγματα εντοπίστηκαν αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα τέτοιο, που υποδεικνύει την προέλευσή τους από φυτά, ενώ στα ίδια δείγματα δεν υπήρχαν καθόλου ίχνη ζωικών λιπών (Παράρτημα Α', Σχήμα 4).



Περαιτέρω εξέταση των δειγμάτων αυτών απέδειξε ότι στις 9 από τις 11 περιπτώσεις η ανίχνευση των συγκεκριμένων αλκανίων οφείλεται σε επιμόλυνση από το περιβάλλον ταφής, και όχι στην ύπαρξη και επεξεργασία/μαγείρεμα φυτών στα κεραμικά από τα οποία προέρχονταν τα μελετώμενα δείγματα (Whelton H.L. et al., 2017). Οι ισοτοπικές τιμές στις περιπτώσεις όπου τα αλκάνια που ανιχνεύτηκαν προέρχονταν από κερία φυτικής προέλευσης, έδειξαν ότι επρόκειτο για φυτά τύπου C3. Αυτή είναι μια μεγάλης σημασίας πληροφορία, δεδομένου ότι πρόκειται για την πρώτη φορά που αποδείχθηκε μέσω χημικών αναλύσεων η επεξεργασία ανώτερων φυλλωδών φυτών στον ελλαδικό χώρο κατά τη Νεολιθική εποχή, πράγμα που επιβεβαιώνεται και από τα σωζόμενα αρχαιοβοτανικά δεδομένα.

Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα της έρευνας αναφορικά με τη διατροφή του νεολιθικού ανθρώπου στην περιοχή της Β. Ελλάδας έδειξαν ότι βασιζόταν σχεδόν αποκλειστικά στην κατανάλωση ζωικού κρέατος, με τα μηρυκαστικά ζώα να προτιμώνται. Τα γαλακτοκομικά προϊόντα δε γνώρισαν ιδιαίτερη διάδοση, και φαίνεται ότι συμπεριλήφθηκαν στη διατροφή των ανθρώπων μόνο κατά τη Μέση Νεολιθική περίοδο, ενώ στην Ύστερη παραγκωνίστηκαν ξανά. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των θαλασσινών και των φυτών, βιοδείκτες των οποίων ανιχνεύτηκαν σε πολύ μικρές ποσότητες συγκριτικά με εκείνες των ζωικών.

### **3.5 Χημικές αναλύσεις κεραμικών σκευών από τη Β. Ελλάδα για τη μελέτη συγκολλητικών υλικών**

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της Ε.Δημητρακούδη (Δημητρακούδη Ε., 2009) και αφορά χημικές αναλύσεις σε κεραμικά σκεύη από τη Β. Ελλάδα και τη Σερβία, με σκοπό τη μελέτη των συγκολλητικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά, είτε για την επιδιόρθωση, είτε για τη στεγανοποίηση ή για τη διακόσμησή τους. Τα συνολικά 136 δείγματα που μελετήθηκαν από τον ελλαδικό χώρο και η χρονολογική περίοδος στην οποία ανήκουν, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

ΑΡΧΑΙΟΛΟΓΙΚΗ ΘΕΣΗ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ
Άψαλος Πιερίας Παλιάμπελα Πιερίας	18 8	Μέση Νεολιθική εποχή (5.800 – 5.300 π.Χ.)
Μακρύγιαλος Πιερίας Προμαχώνας Σερρών Σταυρούπολη Θεσσ/νίκης	72 3 4	Νεότερη Νεολιθική εποχή (5.300 – 3.000 π.Χ.)
Αρχοντικό Πέλλας	9	Εποχή του Χαλκού (3.200 – 1.100 π.Χ.)
Παλατιανό Κιλκίς	2	Εποχή του Σιδήρου (1.100 – 700 π.Χ.)
Παλατιανό Κιλκίς Δίον Πιερίας	7 12	Ρωμαϊκή εποχή (30 π.Χ. – 324 μ.Χ.)

Αρχικά, με τη χρήση νυστεριού αποκολλήθηκε από την επιφάνεια του κάθε οστράκου το επιφανειακό υπόλειμμα μαζί με μικρή ποσότητα του κεραμικού, με το δείγμα να μην ξεπερνά τα 800mg. Ακολούθησε κονιορτοποίηση του δείγματος, απομάκρυνση της κεραμικής σκόνης και καθαρισμός του οργανικού εκχυλίσματος. Στις περιπτώσεις δειγμάτων όπου υπήρχε πιθανότητα εύρεσης λιπαρών ή κηρωδών συστατικών, αποσπάστηκε δείγμα από την επιφάνεια του κεραμικού έως βάθος 3mm και το κονιορτοποιημένο δείγμα ήταν 2g. Στη συνέχεια τα δείγματα μελετήθηκαν με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (Δημητρακούδη Ε., 2009).

Όλα τα δείγματα της Μέσης Νεολιθικής εποχής αφορούσαν περιπτώσεις συγκόλλησης με εξαίρεση 4 δείγματα από την Άψαλο όπου υπήρχε διακόσμηση. Οργανικά υπολείμματα ανιχνεύτηκαν σε 17 από τα 18 δείγματα της Αψάλου, και σε 3 από τα 8 προερχόμενα από τα Παλιάμπελα. Σε όλες τις περιπτώσεις ανιχνεύτηκαν οι χαρακτηριστικοί βιοδείκτες της πίσσας από φλοιό σημύδας, δηλαδή λουπεόλη, λουπενόνη (κετόνη της λουπεόλης), βετουλόνη, βετουλίνη και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους (Ribecchini E. et al, 2011). Η αναλογία των βασικών συστατικών της πίσσας και των προϊόντων αποικοδόμησής της διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Στις περιπτώσεις που τα βασικά συστατικά απαντούν σε μεγαλύτερη

αναλογία, φαίνεται πως η πίσσα παρασκευάστηκε σε ήπιες συνθήκες θέρμανσης, περίπου στους 350°C, ενώ στα δείγματα που τα προϊόντα αποικοδόμησης υπερτερούν, η παρασκευή της πίσσας έγινε σε θερμοκρασίες άνω των 400°C. Στα δείγματα που δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση των αναλογιών, η πίσσα πρέπει να παρασκευάστηκε σε θερμοκρασία μεταξύ 350-400°C (Dudd S.N. & Evershed R.P., 1999).

Σε ορισμένα δείγματα ανιχνεύτηκαν κορεσμένα λιπαρά οξέα όπως το παλμιτικό και το στεατικό οξύ, που σημαίνει ότι προστέθηκε ζωικό λίπος στην πίσσα (Παράρτημα Α', Σχήμα 5), κάτι που πιστεύεται ότι γινόταν για να χαμηλώνει το σημείο τήξης (Ribecchini E. et al., 2011) και να καθίσταται η πίσσα εύπλαστη και εύχρηστη (Dudd S.N. & Evershed R.P., 1999). Αυτή η ερμηνεία ενισχύεται και από την ανίχνευση χοληστερόλης, της βασικής ζωικής στερόλης, σε κάποια δείγματα με μεγάλη ποσότητα κορεσμένων λιπαρών οξέων.

Κάποια λιπαρά οξέα φυτικής προέλευσης που εντοπίστηκαν στα δείγματα, όπως το εικοσιδυανοϊκό οξύ, και αλκοόλες που υπήρχαν σε πολύ μικρές αναλογίες, αποδίδονται στο φλοιό της σημύδας. Τέλος, ανιχνεύτηκαν ορισμένα δικαρβοξυλικά οξέα που προκύπτουν από την αποικοδόμηση ακόρεστων λιπαρών οξέων, και αποδίδονται επίσης στο φλοιό της σημύδας. Η παρουσία τους ίσως οφείλεται στην παρουσία ενός λιπιδίου του σουμπερίν στο δείγμα, ενός βιοπολυεστέρα που περιέχεται στον φλοιό (Ribecchini E. et al., 2011). Τα δικαρβοξυλικά οξέα δημιουργούνται με την υδρόλυση του σουμπερίν, που προκαλείται λόγω της μεγάλης διάρκειας παραμονής του δείγματος στο χώμα.

Για τη μελέτη των υλικών συγκόλλησης, επιδιόρθωσης και διακόσμησης που χρησιμοποιούνταν κατά τη Νεότερη Νεολιθική εποχή, εφαρμόστηκαν αναλύσεις σε 72 δείγματα από τον Μακρύγιαλο, σε 3 από τον Προμαχώνα και σε 4 από τη Σταυρούπολη. Σε 26 από τα 72 δείγματα του Μακρύγιαλου ανιχνεύτηκαν οργανικά υπολείμματα, τα οποία σε όλες τις περιπτώσεις βρίσκονταν στα εσωτερικά τοιχώματα των οστράκων. Σε 12 από τα δείγματα αυτά ανιχνεύτηκε βετουλίνη και λουπεόλη, τριτερπενικές ενώσεις που αποτελούν βιοδείκτες της πίσσας από φλοιό σημύδας, και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους που επιβεβαιώνουν ότι η πίσσα παρασκευάστηκε με πυρόλυση. Αυτή γινόταν κάθε φορά κάτω από διαφορετικές συνθήκες θέρμανσης, γεγονός που αποδεικνύεται από τις διαφορές στις αναλογίες βασικών συστατικών και

προϊόντων αποικοδόμησης μεταξύ των δειγμάτων (όπως παρατηρήθηκε και στα δείγματα της Αψάλου).

Στα περισσότερα δείγματα ανιχνεύθηκαν κορεσμένα λιπαρά οξέα, μεταξύ των οποίων καπρυλικό, πελαργονικό, καπρικό, μυριστικό, στεατικό και παλμιτικό οξύ, με τα δύο τελευταία να απαντούν σε μεγαλύτερες αναλογίες. Σύμφωνα με τον Copley η ταυτόχρονη παρουσία όλων των παραπάνω λιπαρών οξέων υποδεικνύει την προέλευσή τους από γάλα (Copley M.S. et al., 2003), αλλά για την ταυτοποίηση της παρουσίας του με βεβαιότητα είναι απαραίτητη η ανάλυση των δειγμάτων με GC-C-IRMS. Τα δικαρβοξυλικά οξέα που εντοπίστηκαν σε ένα δείγμα αποδίδονται στην υδρόλυση του σουμπερίν, ενώ οι αλκοόλες οφείλονται στον φυτικό ιστό του φλοιού σημύδας.

Επίσης, υπήρξαν κι εδώ 5 δείγματα με συνδυασμένη παρουσία πίσσας από σημύδα και ζωικού λίπους, όπως υποδηλώνει η ανίχνευση χοληστερόλης, αν και η πίσσα αυτή συνηθιζόταν να χρησιμοποιείται στην καθαρή της μορφή. Σε 2 δείγματα ανιχνεύθηκαν ακόρεστα λιπαρά οξέα και κάποια κορεσμένα, με το παλμιτικό να υπερτερεί σημαντικά έναντι του στεατικού οξέος, αλκοόλες και φυτικές στερόλες. Η παρουσία των παραπάνω ίσως δείχνει την προέλευση των οργανικών υπολειμμάτων από λιπαρές ουσίες φυτικής προέλευσης, αλλά ο βέβαιος προσδιορισμός της φύσης των λιπιδίων μπορεί να γίνει μόνο με εφαρμογή της GC-C-IRMS.

Σπάνιο φαινόμενο αποτελεί η ταυτόχρονη παρουσία πίσσας σημύδας και ρητίνης πεύκου, που παρατηρήθηκε σε 2 δείγματα. Η ρητίνη πεύκου ταυτοποιήθηκε λόγω των διτερπενικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, όπως το δεϋδροαβιετικό οξύ. Σε 5 δείγματα εντοπίστηκαν μόνο διτερπενικές ενώσεις, χαρακτηριστικές της ρητίνης και πίσσας πεύκου, ενώ ένα δείγμα έφερε ίχνη διτερπενικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη μετατροπή του αβιετικού οξέος σε ρετένιο, χαρακτηριστικό της πίσσας πεύκου, σε συνδυασμό με δεϋδροαβιετικό οξύ. Στο ίδιο δείγμα υπήρχαν ελάχιστα ίχνη εστέρων που χαρακτηρίζουν το μελισσοκέρι.

Το πιθανότερο ενδεχόμενο είναι τα δύο αυτά υλικά (πίσσα πεύκου και μελισσοκέρι) να χρησιμοποιήθηκαν με 2 διαφορετικούς τρόπους, για παράδειγμα μπορεί η πίσσα να επιλέχθηκε ως στεγανοποιητικό υλικό ενώ το κερί να υπέστη κάποια επεξεργασία στο εσωτερικό του κεραμικού σκεύους, αλλά δεν είναι απίθανο να συνδυάστηκαν για την αδιαβροχοποίηση του αγγείου (Ache M. et al., 2017). Κερί μελισσών ανιχνεύθηκε

σε 8 ακόμη δείγματα, αλλά σε κανένα δεν υπήρχαν όλοι οι βασικοί εστέρες της χημικής του σύστασης, παρά μόνο 2-3 σε κάθε περίπτωση, ενώ εντοπίστηκαν σε μικρές ποσότητες και αλκοόλες και λιπαρά οξέα, χαρακτηριστικά του κεριού. Η απουσία όλων των εστέρων που αποτελούν το μελισσοκέρι μπορεί να οφείλεται στην παραμονή του σε συνθήκες ξηρασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα, ή σε εξάτμισή τους με τη θέρμανση που υπέστη το κεριό κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του (Baeten J. et al., 2010).

Όσον αφορά τα δείγματα από τον Προμαχώνα και τη Σταυρούπολη, στην πρώτη περίπτωση επρόκειτο και στα 3 δείγματα για χρήση ρητινούχων υλικών για διακόσμηση, ενώ στα 4 δείγματα από τη Σταυρούπολη έχουμε περιπτώσεις στεγανοποίησης, διακόσμησης και επιδιόρθωσης. Σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκε πίσσα από φλοιό σημύδας που παρασκευάστηκε με πυρόλυση, με τις αναλογίες των βασικών βιοδεικτών (λουπεόλη και βετουλίνη) και των προϊόντων αποικοδόμησής τους να είναι σχεδόν ίδιες και στα επτά δείγματα (Παράρτημα Α', Σχήμα 6). Ίχνη δικαρβοξυλικών οξέων από την υδρόλυση του σουμπερίν εντοπίστηκαν σε 4 δείγματα, ενώ σε όλα υπήρχαν κορεσμένα λιπαρά οξέα, με εντονότερη την παρουσία στεατικού και παλμιτικού οξέος. Χοληστερόλη βρέθηκε σε όλα τα δείγματα του Προμαχώνα και σε ένα της Σταυρούπολης, σε συνδυασμό με κορεσμένα λιπαρά οξέα, με το στεατικό οξύ να ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από το παλμιτικό, κάτι που ενισχύει την άποψη ότι τα οργανικά υπολείμματα προέρχονται από ζωικό λίπος (Romanus K. et al., 2009). Τέλος, σε όλα τα δείγματα πλην μίας εξαίρεσης, ανιχνεύτηκαν αλκοόλες φυτικής προέλευσης, που οφείλονται στον φυτικό ιστό του φλοιού σημύδας.

Όσον αφορά την Εποχή του Χαλκού και του Σιδήρου, μελετήθηκαν 9 δείγματα μαγειρικών σκευών από το Αρχοντικό στην πρώτη περίπτωση, και 2 δείγματα αμφορέων της Εποχής του σιδήρου από το Παλατιανό. Δεν ανιχνεύτηκαν οργανικά υπολείμματα σε κανένα από τα δείγματα, τα αποτελέσματα όμως δε μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά, λόγω του περιορισμένου αριθμού μελετώμενων δειγμάτων.

Για τη μελέτη των υλικών που χρησιμοποιούνταν στη Ρωμαϊκή εποχή, μελετήθηκαν 10 δείγματα από το Δίον και 7 από το Παλατιανό, και προέρχονταν κυρίως από αμφορείς με καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια από σκουρόχρωμο ρητινώδες

υλικό. Σε όλα τα δείγματα εντοπίστηκε δεϋδροαβιετικό οξύ και άλλες διτερπενικές ενώσεις, χαρακτηριστικές της πίσσας πεύκου που παρασκευάστηκε με πυρόλυση (Δημητρακούδη Ε., 2009). Οι ενώσεις που ανιχνεύτηκαν είναι προϊόντα αποικοδόμησης των βασικών συστατικών της ρητίνης πεύκου, των αβιετικών και πιμαρικών οξέων.

Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαφόρων προϊόντων, και ανιχνεύτηκαν στα δείγματα τόσο τα ενδιάμεσα προϊόντα, που σχηματίζονται κατά την μετατροπή των παραπάνω οξέων, όσο και τα τελικά προϊόντα, που είναι το ρετένιο και το πιμανθρένιο (Poulain M. et al., 2016). Και εδώ, η κατανομή και η αναλογία προϊόντων αποικοδόμησης και βασικών συστατικών διαφέρει από δείγμα σε δείγμα, αλλά σε γενικές γραμμές η παρουσία των διτερπενικών ενώσεων αποικοδόμησης του δεϋδροαβιετικού οξέος είναι τόσο έντονη, που παραπέμπει στην παραγωγή της πίσσας σε υψηλές θερμοκρασίες (Παράρτημα Α', Σχήματα 7-8).

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε με σχετική βεβαιότητα ότι κατά τη Μέση Νεολιθική περίοδο κυριαρχούσε στη Β. Ελλάδα η χρήση πίσσας από φλοιό σημύδας για διάφορους σκοπούς, ενώ συνεχίζει να προτιμάται και κατά τη Νεότερη Νεολιθική, όταν αρχίζει να γίνεται αισθητή και η παρουσία της ρητίνης πεύκου και των προϊόντων της. Ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνταν στην καθαρή της μορφή, δε λείπουν όμως και οι περιπτώσεις ανάμιξής της με ζωικό λίπος. Ακόμη, τόσο στη Μέση όσο και στη Νεότερη Νεολιθική εποχή φαίνεται ότι χρησιμοποιείται αρκετά και το κεριά μελισσών. Τα αποτελέσματα που αφορούν την Εποχή του Χαλκού και Σιδήρου είναι ανεπαρκή για την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων και απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να αποκτήσουμε ολοκληρωμένη εικόνα του τι συνέβαινε σε αυτές τις περιόδους. Τέλος, στη Ρωμαϊκή εποχή είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη η χρήση ρητίνης και πίσσας πεύκου.

### 3.6 Άλλες μελέτες στον ελλαδικό χώρο

#### Όρος Κεφάλι - Κρήτη

Η μελέτη διεξήχθη από τους Andrew Koh, Philip Betancourt και Miriam Clinton το 2006. Αποσπάστηκαν 2 δείγματα από κάθε όστρακο, από συνολικά 14 κεραμικά αγγεία, εφαρμόστηκε GC/MS και παρατίθενται τα αποτελέσματα των δειγμάτων που έδωσαν τα καλύτερα χρωματογραφήματα.

ΔΕΙΓΜΑ	ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ	ΕΡΜΗΝΕΙΑ
AK1	Ταρταρικό, συριγγικό, στεατικό και ολεανολεϊκό οξύ	Κόκκινο κρασί με ρητίνη πεύκου ως συντηρητικό
AK4-AK9	Ταρταρικό, συριγγικό και στεατικό οξύ	Κόκκινο κρασί
AK6-AK8	Ολεϊκό οξύ	Ελαιόλαδο

Τα αποτελέσματα ήταν εξαιρετικής σημασίας καθώς αποδείχθηκε η παραγωγή κρασιού και ελαιόλαδου στην Κρήτη κατά την Πρωτομινωική Ι Περίοδο (3.200-2.700 π.Χ.), που ως τότε θεωρούνταν αμφισβητήσιμη (Koh A.J. & Betancourt P.P., 2010).

#### Αναλύσεις σε 3 μαγειρικά σκεύη - Μακρύγιαλος

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης έγιναν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο GC/MS σε 11 μαγειρικά σκεύη αλλά δόθηκε έμφαση σε 3 από αυτά, που έφεραν υπολείμματα ειδών διατροφής (Urem-Kotsou D. et al., 2008). Τα αποτελέσματα ήταν τα εξής :

Μαγειρικό σκεύος Β : Ανιχνεύτηκαν συγκεκριμένες κετόνες που σχηματίζονται όταν θερμανθεί ελαιόλαδο ή βουτυρέλαιο, με το δεύτερο να είναι πιθανότερο εδώ, καθώς το στεατικό οξύ είναι σε ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα, που υποδηλώνει ζωική προέλευση.

Μαγειρικό σκεύος C : Έφερε ίχνη χοληστερόλης, της βασικής ζωικής στερόλης.

Μαγειρικά σκεύη Β & C: Εντοπίστηκαν μεθυλεστέρες δεϋδροαβιετικού οξέος στην εξωτερική επιφάνεια των οστράκων, που σημαίνει πως η θέρμανση των κεραμικών έγινε με καύση ξύλου πεύκου.

Μαγειρικά σκεύη A, B & C: Και στα τρία σκεύη ήταν εξαιρετικά υψηλές οι τιμές στεατικού οξέος, κάτι που παρατηρείται στα ζωικά λίπη. Εντοπίστηκαν αλκάνια και αλκοόλες χαρακτηριστικές των κεριών φυτικής προέλευσης και βενζοϊκό οξύ που αποτελεί βασικό συστατικό της ρητίνης πεύκου. Τέλος, 2 τερπενοειδείς υδρογονάνθρακες ανιχνεύτηκαν, ο πρώτος από τους οποίους περιέχεται σε αρκετά φυτά, όπως το δενδρολίβανο, ο γλυκάνισος και το φασκόμηλο, και ο δεύτερος σχετίζεται σε κάποιες περιπτώσεις με το κερί προερχόμενο από μαλλί προβάτου, ενώ σε κάποιες άλλες αποτελεί προϊόν αποσύνθεσης της χλωροφύλλης διαφόρων φυτών.

### **Χημικές αναλύσεις πύθων - Β. Ελλάδα**

Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος «Northern Greece Storage Project». Εφαρμόστηκε η μέθοδος GC/MS σε 96 δείγματα από κεραμικά αποθηκευτικά αγγεία, που προέρχονταν από το Αρχοντικό, τον Αγ.Αθανάσιο, την Τούμπα Θεσσ/νίκης, τη Ν.Φιλαδέλφεια Θεσσ/νίκης και τη Διπλή Τράπεζα Αγχιάλου. Οι χημικές αναλύσεις διεξήχθησαν στα εργαστήρια του Τμήματος Επιστήμης Διαιτολογίας και Διατροφής, στο Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Αθηνών. Το 73% των οργανικών υπολειμμάτων που ανιχνεύτηκαν ανήκαν σε μελισσοκέρι, που ταυτοποιήθηκε λόγω της παρουσίας αλειφατικών ενώσεων, αλκοολών, αλκανίων, εστέρων και ελεύθερων λιπαρών οξέων, χαρακτηριστικών της χημικής σύστασης του κεριού μελισσών, και σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε στην εσωτερική επιφάνεια των κεραμικών (Παράρτημα Α', Σχήμα 9). Σε αρκετά δείγματα εντοπίστηκε πίσσα από φλοιό σημύδας, στην οποία φαίνεται ότι είχαν προστεθεί και ζωικά λίπη, ενώ η ανίχνευση διτερπενικών ενώσεων και δεϋδροαβιετικού οξέος αποδεικνύει την ύπαρξη ρητίνης πεύκου στα δείγματα (Margomenou D. & Roumprou M., 2011).

### **Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε ψευδόστομο αμφορίσκο από την Τουρλωτή - Κρήτη**

Η μελέτη αυτή αφορά ένα ψευδόστομο αμφορίσκο που προέρχεται από την Τουρλωτή Σητείας και χρονολογείται στην Υστερομινωική ΙΙΙΓ Περίοδο (Παρ.Β',



Εικ. 27). Εφαρμόστηκε GC/MS στις εγκαταστάσεις του Μουσείου Αρχαιολογίας και Ανθρωπολογίας του Πανεπιστημίου της Πενσυλβάνια (University of Pennsylvania Museum of Archaeology and Anthropology) όπου και φυλάσσεται από το 1905-1906, όταν ο Richard B. Seager διεξήγαγε ανασκαφή στην Τουρλωτή και την ευρύτερη περιοχή (Koh A.J. & Birney K.J., 2017). Χρησιμοποιήθηκαν 3 δείγματα του αμφορίσκου και τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν την παρουσία ολεϊκού και αζελαϊκού οξέος. Το δεύτερο ανιχνεύεται συχνά σε αγγεία που περιείχαν ελαιόλαδο και είναι αποτέλεσμα οξειδωσης του ελαϊκού οξέος, εξαιτίας της επαφής του κεραμικού με τον αέρα όταν αφαιρείται από το περιβάλλον ταφής. Βρέθηκαν ακόμη ίχνη κινναμωμικού οξέος, που πιθανότατα προέρχεται από ρητίνη λικυδάμβαρης (*liquidambar orientalis* - sweetgum), δέντρο που ευδοκμεί σε κάποιες περιοχές της Κρήτης. Η καμφορά που ανιχνεύτηκε αποδίδεται στο βότανο αρτεμισία (αψιθιά), και η λιναλοόλη στον κόλιανδρο. Το σύνολο των συστατικών που ανιχνεύτηκαν οδηγούν στο ασφαλές συμπέρασμα ότι ο αμφορίσκος περιείχε αρωματικό έλαιο με βάση το ελαιόλαδο, καθώς τόσο η ρητίνη λικυδάμβαρης, όσο και η αρτεμισία και ο κόλιανδρος είναι γνωστό ότι χρησιμοποιούνταν από αρχαιοτάτων χρόνων για την παρασκευή καλλυντικών, όπως αρωμάτων και αλοιφών, λόγω του έντονου και ευχάριστου αρώματος, αλλά και των θεραπευτικών ιδιοτήτων τους (Sarac N. & Sen B., 2014; Lachenmeier D.W., 2010).

### **Ταυτοποίηση χρωστικών ουσιών σε αγγεία από το εργαστήριο παρασκευής βαφών – Αλατσομούρι, Κρήτη**

Η αρχαιολογική θέση «Αλατσομούρι» βρίσκεται πολύ κοντά στο χωριό Παχιά Άμμος και στις βόρειες ακτές της Κρήτης. Η ανασκαφή, υπό τη διεύθυνση της κ. Αποστολάκου έφερε στο φως πλήθος ευρημάτων και εγκαταστάσεων που αποδεικνύουν την ύπαρξη εργαστηρίου παρασκευής βαφών στην περιοχή (Apostolakou S., 2008). Οι χημικές αναλύσεις που έγιναν αργότερα, για την ταυτοποίηση του περιεχομένου των αγγείων που βρέθηκαν, πραγματοποιήθηκαν με συνεργασία της ΚΔ' Εφορείας Αρχαιοτήτων, του πανεπιστημίου Brandeis, της Σχολής Τέχνης του Πανεπιστημίου Temple και του κέντρου μελετών INSTAP, και διεξήχθησαν στο κέντρο ερευνών του Μουσείου Κρητικής Εθνολογίας και στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Brandeis (Pareja N.M. et al., 2016). Επιλέχθηκαν

42 δείγματα προς ανάλυση με GC/MS, 15 από τα οποία έδωσαν ένα ικανοποιητικό χρωματογράφημα (Koh A.J. et al., 2016). Η κεραμική χρονολογείται στη Μεσομινωική ΙΙΒ περίοδο (1.800-1.700 π.Χ.). Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί την πρώτη περίπτωση εφαρμογής χημικών αναλύσεων σε κεραμικά σκεύη για την επιβεβαίωση ύπαρξης εργαστηρίου βαφών σε μινωϊκή εγκατάσταση.

Σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων ανιχνεύτηκε πορφύρα όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς στην περιοχή βρέθηκαν πολλά κοχύλια του είδους *hexaples trunculus*, από το οποίο παράγεται η χρωστική. Εντοπίστηκαν ακόμη ίχνη ριζαριού, χρωστικής προερχόμενης από το ομώνυμο φυτό (*Rubia Tinctorum*) που χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως χρωστική στην αρχαιότητα, με πολλά παραδείγματα επιβεβαιωμένης χρήσης της, από την Κλασική και Ρωμαϊκή εποχή (Pareja N.M. et al., 2016). Σε ένα κεραμικό αγγείο βρέθηκαν ίχνη ρεζεδάς και πορφύρας, η συνδυασμένη παρουσία των οποίων θα μπορούσε να οφείλεται είτε σε ανάμιξή τους για την παραγωγή άλλης απόχρωσης, είτε σε πολλαπλές χρήσεις του αγγείου για την παρασκευή διαφορετικών βαφών (Koj A. et al., 2016). Τέλος ανιχνεύτηκε λανολίνη, υποκίτρινη κηρώδης ουσία που εκκρίνεται από τους σμηγματογόνους αδένες του προβάτου και εξάγεται μετά την αφαίρεση του μαλλιού από το ζώο, συνήθως με βρασμό.

### **Αναλύσεις σε αγγεία από την Τούμπα Θεσσαλονίκης**

Η συγκεκριμένη μελέτη αφορά την εφαρμογή χημικών αναλύσεων με GC/MS σε μυκηναϊκού τύπου αγγεία, αλάβαστρα και καθαροειδείς αμφορίσκους της Ύστερης Εποχής του Χαλκού, προερχόμενα από την Τούμπα Θεσσαλονίκης, που πιστεύεται ότι χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση ελαίων ή αρωμάτων, με σκοπό να αποδειχθεί αν είχαν πραγματικά τέτοιο περιεχόμενο (Andreou S. et al., 2013). Μελετήθηκαν 30 όστρακα, μόνο ένα από τα οποία έφερε ορατό οργανικό υπόλειμμα. Στα περισσότερα δείγματα ανιχνεύτηκαν λιπαρά οξέα, τόσο κορεσμένα όσο και ακόρεστα. Οι αναλογίες στεατικού και παλμιτικού οξέος δείχνουν ότι μάλλον προέρχονται από λιπίδια φυτικής προέλευσης, ενώ τα υδροξυοξέα και τα δικαρβοξυλικά οξέα που ανιχνεύτηκαν στα περισσότερα δείγματα είναι προϊόντα αλλοίωσης ακόρεστων λιπών. Κάποια από τα λιπαρά οξέα των δειγμάτων είναι χαρακτηριστικά της σύστασης του ελαιόλαδου, του καστορέλαιου και του ελαίου

λιναρόσπορου. Στα δείγματα υπήρχαν επίσης ίχνη κεδρόλης, του βασικού συστατικού του ελαίου κέδρου, και δεϋδροαβιετικού οξέος, που προέρχεται από ρητίνη κωνοφόρου δένδρου (Παράρτημα Α', Σχήμα 10). Τέλος, σε όλα τα δείγματα ανιχνεύτηκε χοληστερόλη, που οφείλεται είτε στην παρουσία ζωικού λίπους είτε σε επιμόλυνση. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι τα συγκεκριμένα κεραμικά αγγεία περιείχαν έλαια ή/και αρώματα φυτικής προέλευσης, πιθανότατα αναμειγμένα με ζωικά λίπη.

### **Αναλύσεις σε κεραμικά αγγεία – κυψέλες από τα Ίσθμια**

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε από τον R.P. Evershed κά (Evershed R.P. et al., 2003) σε μια σειρά αγγείων διαφόρων περιόδων (κυρίως Ρωμαϊκής και Βυζαντινής), που θεωρείται ότι χρησιμοποιούνταν ως κυψέλες, για να αποδειχθεί αν αυτή ήταν η πραγματική χρήση τους (Παρ. Β', Εικ. 28). Στις εγκαταστάσεις του NERC και του Πανεπιστημίου του Μπρίστολ εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι GC/MS και GC-C-IRMS σε 51 δείγματα που προέρχονταν από την ευρύτερη περιοχή του Ναού του Ποσειδώνα στα Ίσθμια. Τα λιπίδια που ανιχνεύτηκαν, η κυριαρχία παλμιτικού οξέος, των εστέρων αυτού και του υδροξυπαλμιτικού οξέος αλλά και οι τιμές  $\delta^{13}\text{C}$  των αλκανίων είναι χαρακτηριστικά της σύστασης του μελισσοκεριού (Παράρτημα Α', Σχήμα 11). Η απουσία ενδείξεων θέρμανσης των αγγείων αυτών είναι ένα ακόμη στοιχείο που ενισχύει την άποψη περί χρήσης τους ως κυψέλες, ενώ η έλλειψη υπολειμμάτων κεριού σε κάποια αγγεία οφείλεται μάλλον σε διαφορετικές συνθήκες του περιβάλλοντος ταφής και στις διαγενετικές αλλοιώσεις.

### **Χημικές αναλύσεις πύθων από την Τούμπα Θεσσαλονίκης**

Η συγκεκριμένη μελέτη αφορά την εφαρμογή της μεθόδου GC/MS σε 14 πύθους από την Τούμπα Θεσσαλονίκης, που χρησιμοποιούνταν για την αποθήκευση προϊόντων. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων έδειξαν ότι 10 από τους μελετώμενους πύθους περιείχαν κορεσμένα λιπαρά οξέα και εστέρες τους, αλκάνια και εστέρες κεριών. Τα συστατικά που ανιχνεύτηκαν θα μπορούσαν να προέρχονται από κεριόφυτης προέλευσης αλλά περαιτέρω μελέτη του υλικού έδειξε πως το

χρωματογραφικό προφίλ ταιριάζει μάλλον περισσότερο σε μελισσοκέρι (Roumprou M. et al., 2003; Παράρτημα Α', Σχήμα 12). Το ενδεχόμενο της χρήσης κεριού μελισσών στην εσωτερική επιφάνεια των πύθων με σκοπό τη στεγανοποίησή τους και την προστασία του περιεχομένου, είναι πολύ πιθανό και επιβεβαιώνεται από πλήθος παραδειγμάτων.

### **Αναλύσεις DNA σε αμφορείς από ναυάγιο της Χίου**

Η μελέτη αυτή αφορά την προσπάθεια ταυτοποίησης του περιεχομένου δύο εμπορικών αμφορέων ηλικίας 2.400 χρόνων, από το ναυάγιο της Χίου (Παρ.Β', Εικ. 29). Στον πρώτο αμφορέα, χιακού τύπου, εντοπίστηκαν ίχνη ρίγανης και ελαιόλαδου, πράγμα που προκαλεί έκπληξη καθότι ο συγκεκριμένος τύπος αμφορέα πιστεύεται ότι χρησιμοποιούνταν για τη μεταφορά κρασιού (Hansson M.C. & Foley B.P., 2008). Ο δεύτερος αμφορέας φαίνεται ότι ίσως περιείχε μαστίχα του γένους *Pistacia*, ωστόσο δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός του είδους από το οποίο προέρχεται το οργανικό υπόλειμμα (*Pistacia lentiscus*, *Pistacia terebinthus*). Η σπουδαιότητα της μελέτης έγκειται στο γεγονός ότι είναι η πρώτη φορά που αποδεικνύεται πως είναι δυνατή η απόσπαση δείγματος DNA από τα τοιχώματα κεραμικών που βρέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον.

### **Αναλύσεις DNA σε αμφορείς από ναυάγια**

Η παραπάνω μελέτη πυροδότησε την ανάγκη και το ενδιαφέρον περαιτέρω μελέτης των αμφορέων που έχουν βρεθεί σε θαλάσσιο περιβάλλον. Έτσι αποφασίστηκε να επιχειρηθεί η απόσπαση δείγματος DNA από 9 αμφορείς άγνωστης προέλευσης, που παραδόθηκαν από ψαράδες στην Εφορεία Εναλίων Αρχαιοτήτων, και χρονολογούνται μεταξύ 5<sup>ου</sup> και 3<sup>ου</sup> αι. π.Χ. (Παρ. Β', Εικ. 30). Η δειγματοληψία και οι αναλύσεις έγιναν στα εργαστήρια του Τμήματος Βιολογίας του Πανεπιστημίου Lund στη Σουηδία και αποσπάστηκαν 5 δείγματα από κάθε αμφορέα (Foley B.P. et al., 2012). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων επιβεβαιώνουν πως είναι δυνατή η απόσπαση DNA από τα τοιχώματα αγγείων που βρέθηκαν στον πυθμένα της θάλασσας και πως το περιεχόμενό τους αποτελούνταν από ποικιλία αγαθών.

Βρέθηκε DNA ελιάς, σταφυλιού, κέδρου, θυμαριού ή/και φασκόμηλου, πεύκου, μαστιχόδεντρου, μέντας, ρίγανης, δενδρολίβανου, ενώ ανιχνεύτηκε και γενετικό υλικό διαφόρων οικογενειών φυτών όπως είναι τα οσπριοειδή, τα ζιγγιβεροειδή (πχ τζίντζερ, κουρκουμάς), καρυοειδή (πχ. καρυδιά), χωρίς να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός συγκεκριμένου είδους της κάθε οικογένειας. Οι αμφορείς που μελετήθηκαν είναι πιθανό να μετέφεραν κρασί και ελαιόλαδο αρχικά, και να επαναχρησιμοποιήθηκαν για τη μεταφορά καρυκευμάτων και βοτάνων, ενώ δεν αποκλείεται και το ενδεχόμενο να περιείχαν κρασί και λάδι όπου προστέθηκαν εκχυλίσματα βοτάνων και ρητινών με ισχυρές αρωματικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, για τον αρωματισμό και την καλύτερη συντήρησή τους.

### **Ανίχνευση οργανικών υπολειμμάτων σε κεραμική από το Σπήλαιο της Δράκαινας**

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής έγιναν χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο της GC/MS σε κεραμικά αγγεία διαφόρων τύπων από το Σπήλαιο της Δράκαινας στην Κεφαλονιά. Επιλέχθηκαν δείγματα από κεραμικά αγγεία που καλύπτουν διάφορες χρονολογικές φάσεις της Νεολιθικής περιόδου και ταυτοποιήθηκε μια ποικιλία ενώσεων, μεταξύ των οποίων λιπαρά οξέα, τερπένια, αλκάνια, αλκοόλες, ακυλογλυκερόλες και εστέρες κηρών. Σύμφωνα με τις ενδείξεις, τα αγγεία πρέπει να είχαν στεγανοποιηθεί με τη χρήση κεριού μελισσών και περιείχαν φυτικά ή/και ζωικά λίπη. Η παρουσία διτερπενικών ενώσεων σε ένα από τα μελετώμενα αγγεία είναι πολύ σημαντική καθώς υποδεικνύει μάλλον χρήση ρητίνης πεύκου, πράγμα σχετικά ασυνήθιστο κατά τη Νεολιθική περίοδο (Ρούμπου Μ., 2009; Παρ. Α', Σχήμα 13).

### **Χημικές αναλύσεις μαγειρικών σκευών από τη Θήβα**

Η παρούσα μελέτη έγινε σε 7 όστρακα προερχόμενα από 4 κεραμικά μαγειρικά σκεύη από τη Θήβα Βοιωτίας, που χρονολογούνται στην Πρώιμη Εποχή του Χαλκού (Παρ. Β', Εικ. 31). Η μέθοδος GC/MS είχε ως αποτέλεσμα την ανίχνευση κορεσμένων και ακόρεστων λιπαρών οξέων, με το στεατικό και παλμιτικό οξύ να υπερισχύουν, αλλά και μονοακόρεστο ολεϊκό οξύ. Ταυτοποιήθηκαν εστέρες λιπαρών

οξέων με 14-19 άτομα άνθρακα, κετόνες και ακυλογλυκερόλες (Παράρτημα Α', Σχήμα 14). Οι κετόνες μακράς αλυσίδας που εντοπίστηκαν θα μπορούσαν να προέρχονται από κερί φυτικής προέλευσης αλλά πιο πιθανό είναι να σχηματίστηκαν από θέρμανση του παλμιτικού και στεατικού οξέος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 400°C. Τέλος, σε ένα δείγμα ανιχνεύτηκε χοληστερόλη, η παρουσία της οποίας οφείλεται είτε σε ζωικό λίπος είτε σε επιμόλυνση λόγω επαφής με ανθρώπινο δέρμα. Η λεπτομερέστερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων και ο προσδιορισμός της προέλευσης των λιπιδίων που ανιχνεύτηκαν στα μελετώμενα σκεύη, απαιτεί περαιτέρω μελέτη και εφαρμογή της GC-C-IRMS (Roumprou M. et al., 2007).

### **Μελέτη κεραμικής από τον Μακρύγιαλο για την επιβεβαίωση χρήσης πίσσας σημύδας στην Τελική Νεολιθική**

Η παρούσα μελέτη αφορά την εφαρμογή της GC/MS σε 19 κεραμικά σκεύη, αλλά εστιάστηκε μόνο σε τρία από αυτά. Στα μελετώμενα δείγματα των τριών αγγείων ανιχνεύτηκε λουπενόνη, λουπεόλη και βετουλίνη, που αποτελούν τους βασικούς βιοδείκτες της πίσσας από φλοιό σημύδας, αλλά και προϊόντα αλλοίωσής τους, που σχηματίστηκαν λόγω της έκθεσης του φλοιού σε υψηλές θερμοκρασίες. Φαίνεται πως η πίσσα χρησιμοποιήθηκε στα 2 αγγεία για αδιαβροχοποίηση ενώ στο τρίτο για την επιδιόρθωσή του, και πρόκειται για την πρώτη φορά που αποδεικνύεται μέσω χημικών αναλύσεων η χρήση πίσσας σημύδας ως υλικό συγκόλλησης στην Προϊστορική Ελλάδα (Urem-Kotsou D. et al., 2015).

### **Χημικές αναλύσεις αγγείων από τον Μόγλο – Κρήτη**

Η μελέτη αυτή περιλαμβάνει χημικές αναλύσεις με τη μέθοδο GC/MS σε κεραμικά αγγεία της Υστερομινωικής περιόδου. Επιλέχθηκαν δείγματα από 36 διαφόρων τύπων αγγεία, όπως αμφορείς, πρόχοι, πίθοι και κύπελλα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι σε κάποια από αυτά ανιχνεύτηκαν μοριακοί βιοδείκτες κρασιού, σε κάποια άλλα ελαιόλαδου, ενώ μερικά αγγεία περιείχαν βιοδείκτες και των δύο αγαθών. Σ' αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι πρόκειται για αγγεία πολλαπλών χρήσεων, που αρχικά χρησιμοποιήθηκαν για την αποθήκευση λαδιού και στην πορεία

κρασιού (Brogan T.M. & Koh A.J., 2008). Το αντίστροφο θεωρείται αρκετά απίθανο σενάριο, δεδομένου ότι το ελαιόλαδο είναι πολύ πιο ευαίσθητο και η αποθήκευσή του σε σκεύος που περιείχε προηγουμένως κρασί, είναι πιθανό να είχε αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα και την κατάσταση διατήρησης του ελαιόλαδου (Romanus K. et al., 2009).

### **Χημικές αναλύσεις σε αποθηκευτικά αγγεία – Θήβα**

Σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκαν για ανάλυση με GC/MS 24 όστρακα, 10 από τα οποία προέρχονταν από 4 πίθους και δεν έφεραν οργανικά υπολείμματα. Αυτό θα μπορούσε να σημαίνει πως οι πίθοι προτιμώνταν για την αποθήκευση συγκεκριμένων αγαθών που δεν ανιχνεύονται εύκολα ή είναι ευαίσθητα σε αλλοιώσεις εξαιτίας του περιβάλλοντος ταφής και της παραμονής στο χώμα, όπως νερό, δημητριακά και όσπρια (Psaraki K. et al., 2013). Στα υπόλοιπα 14 που ανήκαν σε διάφορα μικρότερα αποθηκευτικά αγγεία ανιχνεύτηκαν λιπαρά οξέα και ακυλογλυκερόλες, κορεσμένα λιπαρά οξέα με εμφανή υπεροχή του στεατικού και παλμιτικού οξέος, αλλά και μονοακόρεστα (Παράρτημα Α', Σχήμα 15). Η ταυτοποίηση της προέλευσης των λιπιδίων δεν ήταν δυνατή, ωστόσο οι αναλογίες στεατικού/παλμιτικού οξέος και η ανίχνευση διαφόρων προϊόντων οξείδωσης και δικαρβοξυλικών οξέων υποδεικνύουν φυτική προέλευση. Η παρουσία χοληστερόλης σε μερικά δείγματα πιθανότατα οφείλεται σε επιμόλυνση.

### **Χημικές αναλύσεις κεραμικών σκευών για την ταυτοποίηση αλκοολούχων ποτών – διάφορες θέσεις**

Η συγκεκριμένη μελέτη αφορά την εφαρμογή χημικών αναλύσεων σε διάφορους τύπους αγγείων από αρκετές αρχαιολογικές θέσεις με την εφαρμογή σταγονομετρικών δοκιμασιών, FT-IR και HPLC. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις του MASCA του Πανεπιστημίου της Πενσυλβάνια, και στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται αναλυτικά τα δείγματα που μελετήθηκαν, η προέλευσή τους, η χρονολόγηση των θέσεων και τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν.

ΘΕΣΗ	ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΣΚΕΥΗ	ΠΡΟΪΟΝΤΑ
Φούρνου Κορυφή, Κρήτη (2.200 π.Χ.)	6 πίθοι	Κρασί, ρητίνη πεύκου και τερέβινθου, μπύρα από κριθάρι
Μοναστηράκι, Κρήτη (1.900-1.700 π.Χ.)	Μαγειρικό σκεύος	Κρασί, ρητίνη πευκοειδούς δένδρου (ίσως του είδους <i>Pinus halepensis</i> ), εκχύλισμα δρυός (?)
	Πίθος	Κρασί και πιθανώς κάποια ρητίνη
Αποδούλου, Κρήτη (1.900-1.700 π.Χ.)	Κωνικό κύπελλο	Κρασί και ρητίνη δένδρου του γένους <i>Pistacia</i>
Σπλάντζια, Κρήτη (1.600-1.480 π.Χ.)	4 κωνικά κύπελλα	Κρασί, μπύρα από κριθάρι, μέλι
	1 κωνικό κύπελλο	Ελαιόλαδο
Καστέλι, Κρήτη (1.600-1.480 π.Χ.)	3 ψευδόστομοι αμφορείς	Κρασί, μπύρα, μέλι
Αρμένιοι, Κρήτη (1.390-1.190 π.Χ.)	2 κύλικες, 1 πίθος, 1 κύπελλο	Κρασί, ρητίνη, μπύρα από κριθάρι, μέλι, μελισσοκέρι
Παλάτι Μυκηνών (1.340-1.250 π.Χ.)	Αμφορέας	Κρασί και ρητίνη
Χαμαλεύρι, Κρήτη (1.190-1.130 π.Χ.)	Τριποδικό μαγειρικό σκεύος	Κρασί και ρητίνη

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, τα πιο εντυπωσιακά είναι η πιθανή ύπαρξη μπύρας σε κάποια κεραμικά σκεύη, η κατανάλωση της οποίας στον ελλαδικό χώρο κατά την αρχαιότητα αμφισβητείται ιδιαίτερα (Nelson M., 2014). Εξαιρετικά σπάνιο είναι και το γεγονός πως στα παραπάνω σκεύη είναι πιθανή η ανάμιξη κρασιού και μπύρας, αλλά και η επίσης πιθανή προσθήκη κάποιου συστατικού δρυός στο κρασί, ή η αποθήκευσή του σε δρύινα βαρέλια για την πρόκληση τεχνητής παλαίωσης (McGovern P.E. et al., 2008).



## **Αναλύσεις κεραμικών από Μυκηναϊκό νεκροταφείο στην Αγία Σωτηρία - Αρχαία Νεμέα**

Σε αυτή την περίπτωση αναλύθηκαν 49 δείγματα με GC/MS, τα περισσότερα από τα οποία ήταν όστρακα κεραμικών σκευών, κυρίως αμφορίσκων, αλαβάστρων και ψευδόστομων αμφορίσκων. Ανιχνεύτηκαν κορεσμένα λιπαρά οξέα, με κυρίαρχα το παλμιτικό και στεατικό οξύ, και σε αρκετά δείγματα το μονοακόρεστο ολεϊκό. Σε πολλά δείγματα υπήρχαν φυτοστερόλες, κυρίως σιτοστερόλη και σιγμαστερόλη, ενώ η χοληστερόλη σε ελάχιστα δείγματα οφείλεται μάλλον σε επιμόλυνση. Ακόμη, ανιχνεύτηκαν αλκάνια, αλκοόλες και ακυλογλυκερόλες (Παρ.Α', Σχήματα 16,17,18,19). Εντύπωση προκαλούν τα αποτελέσματα αναλύσεων των ψευδόστομων αμφορίσκων, που είναι γνωστό πως περιείχαν αρώματα και αρωματικά έλαια, καθώς στα μελετώμενα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν ουσίες που επιβεβαιώνουν τέτοια χρήση (Roumprou M. et al., 2007).

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις μελέτες που παρουσιάστηκαν παραπάνω κατέστη σαφές πως η ταυτοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων που φέρουν τα αρχαιολογικά ευρήματα, και ειδικότερα η κεραμική, είναι από τους βασικότερους τρόπους κατανόησης του παρελθόντος. Σαφώς υπάρχουν και οι αναμενόμενοι περιορισμοί, καθώς σε πολλές περιπτώσεις τα οργανικά υπολείμματα είναι μη ανιχνεύσιμα/ταυτοποιήσιμα, η επιλεγόμενη μέθοδος ίσως είναι ανεπαρκής για την αναγνώριση όλων των οργανικών που είναι παρόντα σε ένα δείγμα, ή η κατάσταση διατήρησης των υπολειμμάτων είναι εξαιρετικά κακή λόγω του χρόνου παραμονής στο χώμα, του περιβάλλοντος ταφής, της δράσης μικροοργανισμών και της ανθρώπινης παρέμβασης μετά την αποκάλυψη των ευρημάτων. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δυνατή η αντιμετώπιση των δυσκολιών αυτών με τον προσεκτικό χειρισμό των ευρημάτων και την επιλογή της κατάλληλης αναλυτικής μεθόδου ανά περίπτωση. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των οργανικών καταλοίπων από τις μελέτες που παρουσιάστηκαν παραπάνω, έδωσαν σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τις διατροφικές συνήθειες, τους τρόπους στεγανοποίησης και επιδιόρθωσης κεραμικών, την παρασκευή αρωμάτων, καλλυντικών και φαρμακευτικών σκευασμάτων, αλκοολούχων ποτών και αφεψημάτων αλλά και βαφών.

Όσον αφορά τα στεγανοποιητικά υλικά, η ανίχνευση βετουλίνης, βετουλόνης, λουπεόλης και λουπενόνης στα πλαίσια των παραπάνω μελετών αποδεικνύει πως από τη Μέση έως τη Νεότερη Νεολιθική Εποχή χρησιμοποιούνταν κατά βάση πίσσα που παρασκευάστηκε με πυρόλυση φλοιού σημύδας. Η χρήση της πίσσας αυτής δεν περιοριζόταν μόνο στην αδιαβροχοποίηση των τοιχωμάτων των κεραμικών σκευών, αλλά έβρισκε εφαρμογή και ως συγκολλητικό υλικό για την επιδιόρθωση σπασμένων αγγείων, ενώ χρησιμοποιήθηκε σε ορισμένες περιπτώσεις και ως μέσο διακόσμησης (Αψαλος). Η σύγκριση της αναλογίας των βασικών συστατικών της πίσσας από φλοιό σημύδας και των προϊόντων αποικοδόμησής τους, προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες αναφορικά με τις συνθήκες παρασκευής της πίσσας, καθότι η ποσότητα των προϊόντων αποικοδόμησης εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες πυρόλυσης και τη θερμοκρασία στην οποία εκτέθηκε κάθε φορά ο φλοιός. Πάντως, από τα δείγματα που αναλύθηκαν στο σύνολο των μελετών, φαίνεται πως ο τρόπος παρασκευής της πίσσας δε συνδεόταν άμεσα με τον τρόπο που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί, καθώς

δεν παρατηρούνται διαφορές στη σύστασή της όταν πρόκειται για χρήση ως συγκολλητικό, στεγανοποιητικό ή διακοσμητικό υλικό. Επιπλέον, αν και γενικά η συγκεκριμένη πίσσα χρησιμοποιούνταν στην καθαρή της μορφή, τα αποτελέσματα των μελετών αποδεικνύουν πως σε μερικές περιπτώσεις γινόταν ανάμιξή της με ζωικό λίπος, κάτι που μειώνει το σημείο τήξης της και την καθιστά πιο εύπλαστη.

Παρ'όλο που σε μερικά δείγματα της Μέσης και της Νεότερης Νεολιθικής ανιχνεύτηκαν βιοδείκτες ρητίνης και πίσσας πεύκου, η χρήση της εμφανίζεται πιο διαδεδομένη αργότερα. Δείγματα που έφεραν ίχνη προϊόντων προερχόμενων από πευκοειδή δένδρα, προέρχονται από τη Νεότερη Νεολιθική (Μακρύγιαλος), από τη Χαλκολιθική και την Εποχή του Χαλκού (Όρος Κεφάλι, Χρυσοκάμινο, Τούμπα Θεσσαλονίκης), την Εποχή του Σιδήρου (Αγχίαλος), την Αρχαϊκή (Μεθώνη) και τη Ρωμαϊκή Εποχή (Δίον, Παλατιανό). Η ρητίνη πεύκου σε όλες τις περιόδους αποτελούσε τη δημοφιλέστερη επιλογή όσον αφορά τον αρωματισμό και συντήρηση του κρασιού, συνήθεια που εξακολουθεί να υπάρχει έως σήμερα, ενώ η πίσσα των πευκοειδών ουσιαστικά αντικατέστησε την προερχόμενη από φλοιό σημύδας και χρησιμοποιούνταν τόσο ως συγκολλητικό όσο και ως υλικό στεγανοποίησης των κεραμικών σκευών. Το φαινόμενο της συνδυασμένης παρουσίας πίσσας με μελισσοκέρι παρατηρείται σε όλες τις περιόδους, και πιθανολογείται ότι γινόταν ανάμιξη του κεριού με πίσσα, είτε πεύκου είτε σημύδας, για την παρασκευή στεγανοποιητικού υλικού. Η ανίχνευση μελισσοκεριού σε πολλά αποθηκευτικά αγγεία ποικίλων περιόδων δείχνει πως ίσως υπήρχε η τάση να χρησιμοποιείται και αυτό ως υλικό αδιαβροχοποίησης των κεραμικών σκευών, όχι απαραίτητα έχοντας αναμιχθεί με κάποια πίσσα ρητινούχας προέλευσης.

Στα πλαίσια της μελέτης των υπολειμμάτων διατροφής δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, καθότι πολλά βασικά συστατικά, όπως οι υδατάνθρακες, ανιχνεύονται πολύ δύσκολα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω μελετών μπορούμε να πούμε πως το κρέας αποτελούσε βασικό είδος διατροφής, και είναι αξιοσημείωτη η μελέτη που διεξήχθη στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής της Whelton H.L., που έδειξε εντυπωσιακή κυριαρχία της κατανάλωσης κρέατος, έναντι άλλων ζωικής και φυτικής προέλευσης προϊόντων. Επίσης, σύμφωνα με την ίδια έρευνα που κάλυψε μεγάλο αριθμό θέσεων και ευρημάτων από τη Β. Ελλάδα, το γάλα στη Νεολιθική Εποχή, τουλάχιστον σε αυτή την περιοχή, δεν αποτελούσε καθόλου σημαντικό παράγοντα στη διατροφή, όπως και τα θαλασσινά. Τα

ανασκαφικά ευρήματα επιβεβαιώνουν σε μεγάλο βαθμό αυτή την υπόθεση, καθώς βρέθηκαν ελάχιστα ίχνη από οστά ψαριών, παρά τη μικρή απόσταση πολλών θέσεων από τη θάλασσα. Οι υπόλοιπες μελέτες που συζητήθηκαν δείχνουν την ύπαρξη και επεξεργασία προϊόντων ζωικής και φυτικής προέλευσης, βάσει των λιπιδίων που ανιχνεύτηκαν προσροφημένα στα τοιχώματα των κεραμικών. Ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμόστηκε αέρια χρωματογραφία με φασματοσκοπία μάζας και δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της προέλευσης των λιπιδίων σε κάθε περίπτωση. Σε ορισμένες περιπτώσεις πάντως, η αναλογία στεατικού και παλμιτικού οξέος δίνει περισσότερες πληροφορίες, καθώς η μεγάλη υπεροχή του στεατικού υποδηλώνει ζωική προέλευση, ενώ η παρουσία συγκεκριμένων λιπαρών οξέων καθιστά μερικές φορές δυνατή την ταυτοποίηση κάποιων προϊόντων. Για παράδειγμα η ταυτόχρονη παρουσία ολεϊκού, ελαϊκού και παλμιτολεϊκού οξέος σε ένα δείγμα, υποδηλώνουν με αρκετή βεβαιότητα την ύπαρξη ελαιόλαδου στο εσωτερικό του μελετώμενου κεραμικού σκεύους, αν και δε μπορεί να αποκλειστεί με βεβαιότητα η προέλευση των συγκεκριμένων οξέων από κάποιο άλλο έλαιο φυτικής προέλευσης. Περισσότερες λεπτομέρειες αναφορικά με τη διατροφή μπορεί να παρέχει η μελέτη των δειγμάτων με GC-C-IRMS, αλλά ακόμη πιο ολοκληρωμένη εικόνα είναι δυνατό να αποκτηθεί αν συνδυαστούν τα αποτελέσματα των δύο παραπάνω μεθόδων με εκείνα της μελέτης του ζωοαρχαιολογικού υλικού και των αρχαιοβοτανικών δεδομένων της εκάστοτε περιοχής.

Όσον αφορά τα αλκοολούχα ποτά, είναι ξεκάθαρη η κυρίαρχη παρουσία του κρασιού και επιβεβαιώνεται σε όλες σχεδόν τις θέσεις και χρονολογικές περιόδους. Τα αποτελέσματα των μελετών αποδεικνύουν πως από τα τέλη της 3<sup>ης</sup> χιλιετίας π.Χ. ήταν εξαιρετικά διαδεδομένη η συνήθεια προσθήκης ρητίνης στο κρασί με σκοπό τόσο τον αρωματισμό του, όσο και την καλύτερη συντήρησή του. Πέραν της ρητίνης, σε αρκετές περιπτώσεις βλέπουμε ότι γινόταν προσθήκη και άλλων συστατικών στο κρασί, κυρίως φυτικών ελαίων και εκχυλισμάτων βοτάνων, με σκοπό να αξιοποιηθούν ταυτόχρονα και οι αρωματικές αλλά και οι θεραπευτικές τους ιδιότητες.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην Κρήτη, όπου κάποια κεραμικά σκεύη από τις θέσεις Φούρνου Κορυφή, Σπλάντζια και Αρμένοι, έφεραν ίχνη μύρας από κριθάρι. Η σπουδαιότητα των ευρημάτων, αν πράγματι πρόκειται για ίχνη μύρας, έγκειται στο

γεγονός ότι σύμφωνα με την επικρατούσα άποψη οι Έλληνες δεν παρασκεύαζαν ούτε καταναλώναν μύρα, παρ'όλο που η καλλιέργεια κριθαριού στη χώρα είναι γνωστή από τη Νεολιθική Εποχή. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη έρευνα η μύρα είχε αναμιχθεί με κρασί και σε κάποιες περιπτώσεις και μέλι, και δεν καταναλώθηκε σκέτη, κάτι επίσης μη αναμενόμενο, καθότι βάσει των γνώσεών μας οι αρχαίοι Έλληνες συνήθιζαν να αναμιγνύουν το κρασί μόνο με νερό. Ίσως πρόκειται για συνήθεια που εισήχθη από τον Βορρά, όπου έχει αποδειχθεί η κατανάλωση μύρας αναμεμιγμένης με κρασί, μέλι και χυμούς φρούτων ήδη από το 3.000 π.Χ. Ένα άλλο στοιχείο που προκαλεί έκπληξη είναι η ανίχνευση ενός συστατικού που προέρχεται από βελανιδιά, σε μαγειρικό σκεύος από το Μοναστηράκι Κρήτης. Στο σκεύος ανιχνεύτηκαν βιοδείκτες κρασιού και ρητίνης πευκοειδούς δένδρου. Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν στο κρασί προστέθηκε εκχύλισμα ρητίνης βελανιδιάς, ή αν το κρασί φυλασσόταν σε δρύινα βαρέλια με σκοπό την επίτευξη τεχνητής παλαίωσης, όπως γίνεται στη σύγχρονη εποχή. Γνωρίζουμε βέβαια πως η τεχνητή παλαίωση ήταν γνωστή τεχνική στην αρχαιότητα, αλλά πραγματοποιούνταν με τη φύλαξη του κρασιού σε πήλινα αγγεία σφραγισμένα με γύψο και ρετσίνα, ενώ οι γνώσεις μας για τη χρήση δρυός γι'αυτό το σκοπό είναι περιορισμένες. Αναφορικά με το κρασί, μεγάλης σημασίας ήταν και τα αποτελέσματα των μελετών από το Όρος Κεφάλι στην Κρήτη, που επιβεβαίωσαν την οινοπαραγωγική δραστηριότητα του νησιού κατά την Πρωτομινωική I Περίοδο (3.200-2.700 π.Χ.) που ως τότε θεωρούνταν αμφισβητήσιμη (Koh A.J. & Betancourt P.P., 2010).

Εντυπωσιακά είναι και τα ευρήματα από τις αναλύσεις DNA σε εμπορικούς αμφορείς προερχόμενους από ναύαγια, αρχικά επειδή αποδείχθηκε πως είναι δυνατή η απόσπαση δείγματος γενετικού υλικού από τα τοιχώματά τους, και δεύτερον λόγω του περιεχομένου τους. Η επικρατούσα άποψη θέλει τους εμπορικούς αμφορείς να χρησιμοποιούνταν ως επί το πλείστον για τη μεταφορά κρασιού και ελαιόλαδου, ωστόσο τα αποτελέσματα των ερευνών δε συμφωνούν απόλυτα. Τόσο στη μελέτη 2 αμφορέων από ναύαγιο της Χίου, όσο και στην ανάλυση δειγμάτων αμφορέων άγνωστης προέλευσης, τα συστατικά που ανιχνεύτηκαν δείχνουν μια μεγάλη ποικιλία φυσικών προϊόντων ως πιθανό περιεχόμενο των αγγείων. Φυσικά ανιχνεύτηκαν οι βασικοί βιοδείκτες κρασιού και ελαιόλαδου σε αρκετούς από αυτούς, όμως ο εντοπισμός γενετικού υλικού μιας ευρείας γκάμας φυτών, βοτάνων και καρυκευμάτων, θέτει προβληματισμούς και ερωτήματα. Το πιθανότερο ενδεχόμενο

είναι οι αμφορείς να εξυπηρετήσαν διαφορετικούς σκοπούς σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, δηλαδή να χρησιμοποιήθηκαν αρχικά για τη μεταφορά κρασιού και ελαιόλαδου, και κάποια στιγμή αργότερα να μετέφεραν φυτικά προϊόντα. Ωστόσο δε μπορεί να αποκλειστεί και η πιθανότητα παρασκευής ελαιόλαδου και κρασιού με τρόπους διαφορετικούς από αυτούς που μας είναι γνωστοί. Η προσθήκη ελαίων και εκχυλισμάτων θυμαριού, κέδρου, φασκόμηλου, μέντας, ρίγανης, δενδρολίβανου κά, τόσο στο κρασί όσο και στο λάδι, θα είχε ως αποτέλεσμα ένα αρκετά διαφορετικό προϊόν ως προς τη γεύση, ιδιαίτερα αρωματικό και πικάντικο, ενώ χάρη στις ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες των παραπάνω βοτάνων θα βοηθούσε στην καλύτερη συντήρηση και προστασία τους από τη δράση μικροοργανισμών.

Βλέπουμε λοιπόν ότι τα αποτελέσματα μελετών όπως οι προαναφερθείσες ανοίγουν νέους ορίζοντες και θέτουν υπό αμφισβήτηση τις γνώσεις μας πάνω σε θέματα που αφορούν τους τρόπους χρήσης των αγγείων, όπως στην περίπτωση που περιγράφηκε, καθώς οι εμπορικοί αμφορείς πιστεύεται πως χρησιμοποιούνταν σχεδόν αποκλειστικά για τη μεταφορά-εμπόριο κρασιού, και ενίοτε ελαιόλαδου, ενώ τα αποτελέσματα των αναλύσεων DNA ίσως αποδεικνύουν τη χρήση τους για ποικιλία αγαθών, είτε την παρασκευή προϊόντων διαφορετικών απ'ότι γνωρίζαμε ως σήμερα.

Συνοψίζοντας, η βιβλιογραφική επισκόπηση που έλαβε χώρα παραπάνω, καθιστά σαφή και αναδεικνύει τη σπουδαιότητα των χημικών αναλύσεων και γενικότερα της μελέτης των αρχαιολογικών ευρημάτων ακολουθώντας αρχαιομετρική προσέγγιση. Η ανίχνευση και ταυτοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων σε αρχαιολογικό υλικό μπορεί να επιβεβαιώσει τις υπάρχουσες θεωρίες, να τις τροποποιήσει ή ακόμη και να τις ανατρέψει. Η σημασία της ανάλυσης οργανικών υπολειμμάτων είναι ακόμη μεγαλύτερη όταν πρόκειται για την περίπτωση κεραμικών σκευών, αρχικά επειδή αποτελούν το συνηθέστερο εύρημα σε αρχαιολογικές ανασκαφές όλων των περιοχών, περιόδων και πολιτισμών. Η ευρεία χρήση τους στη μαγειρική, σε καθημερινές και τεχνικές δραστηριότητες, σε εορταστικές και θρησκευτικές τελετές, μας επιτρέπει, μέσα από τη μελέτη τους, να λάβουμε σημαντικές πληροφορίες για όλες τις πτυχές της ζωής στο παρελθόν.

Ταυτόχρονα, η κεραμική είναι πολύ εύκολο να χρονολογηθεί, συγκριτικά με τα τέχνηρα από άλλα υλικά, καθώς η χρονολογική της εξέλιξη είναι ιδιαίτερα ακριβής, αν εξεταστεί τυπολογικά και τεχνολογικά, ενώ και οι αρχαιομετρικές μέθοδοι

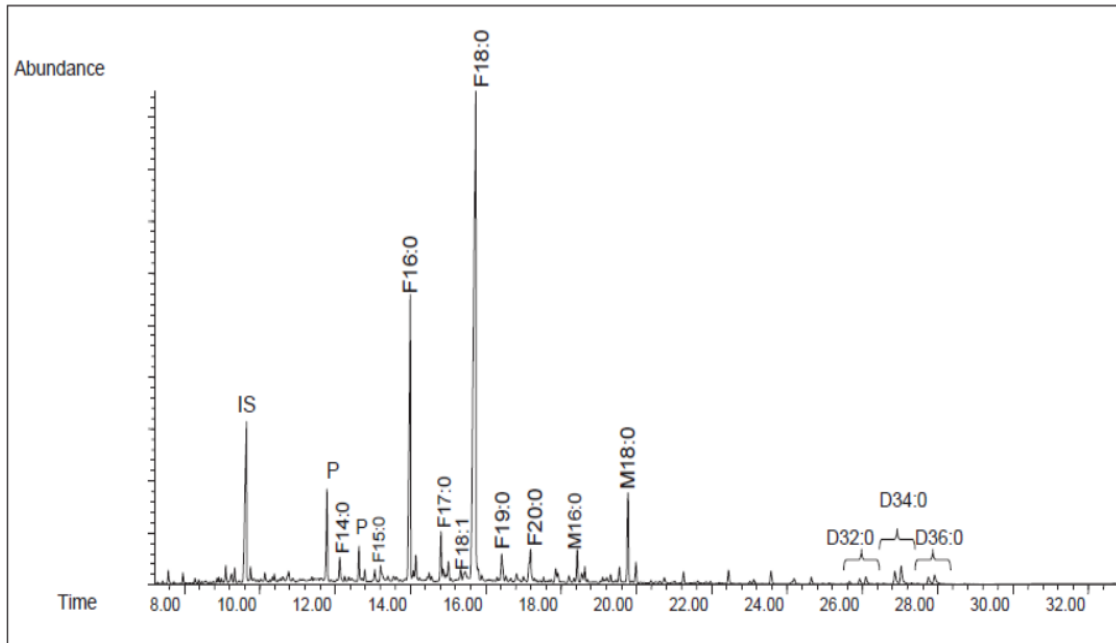
επιτυγχάνουν εξαιρετικά ακριβείς χρονολογήσεις. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των αναλύσεων οργανικών υπολειμμάτων σε κεραμική εντάσσονται άμεσα σε ακριβή χρονολογικά πλαίσια, κάτι που μας επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων όχι μόνο για το είδος των προϊόντων που περιέχονταν στα κεραμικά σκεύη, αλλά και για τη χρήση των συγκεκριμένων προϊόντων διαχρονικά. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η αμφισβήτηση των έως τώρα δεδομένων αναφορικά με την απαρχή της καλλιέργειας, επεξεργασίας και κατανάλωσης συγκεκριμένων αγαθών, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση του κρασιού της Πρωτομινωικής Ι Περιόδου, και στην περίπτωση της μύρας από άλλες τρεις θέσεις της Κρήτης.

Εκείνο που πρέπει να τονιστεί είναι πως το σύνολο των παραπάνω μελετών αναδεικνύει τη σπουδαιότητα της προσεκτικής μεταχείρισης των αρχαιολογικών ευρημάτων, από τη στιγμή εντοπισμού τους κατά την ανασκαφή μέχρι και το στάδιο της δειγματοληψίας πριν την εφαρμογή χημικών αναλύσεων. Σε όλες σχεδόν τις μελέτες υπήρξαν περιπτώσεις επιμόλυνσης των δειγμάτων, γεγονός που αλλοιώνει σημαντικά τα αποτελέσματα και ενδέχεται να οδηγήσει σε παρεμπόδιση ή και εσφαλμένη εξαγωγή συμπερασμάτων.

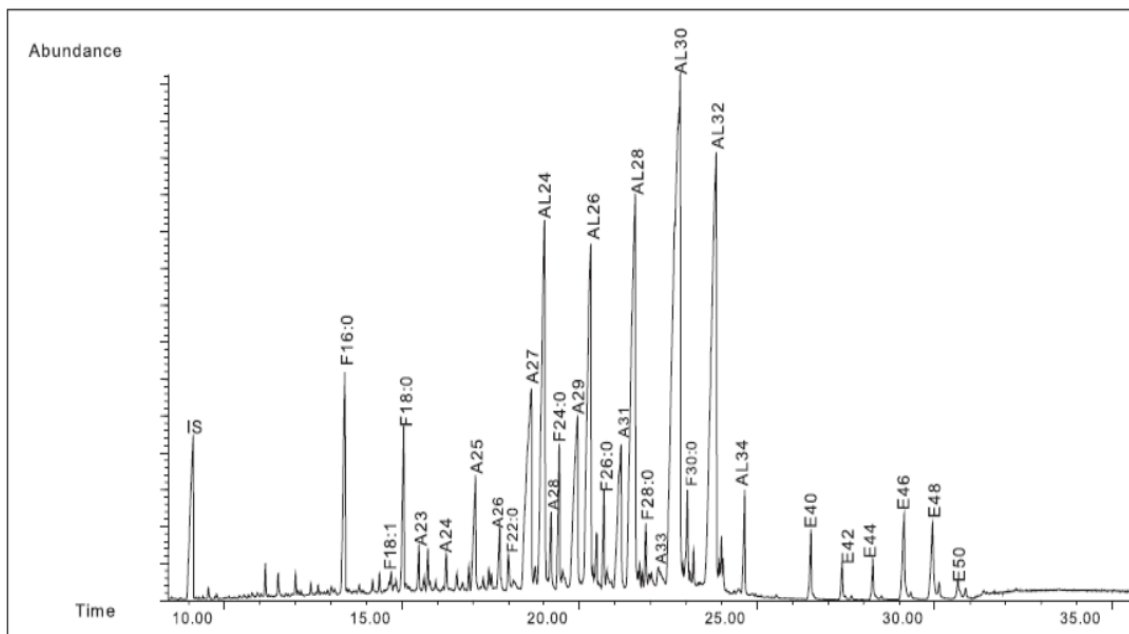
Κλείνοντας, αξίζει να σημειωθεί πως σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να υποτιμηθεί ο ρόλος της αρχαιολογίας και οι δικές της μέθοδοι μελέτης και ερμηνείας των ευρημάτων. Αντίθετα, με την ιδιαίτερα σημαντική και αποτελεσματική δουλειά των αρχαιολόγων πρέπει να συνδυάζονται τόσο οι μελέτες αρχαιοβοτανικού υλικού, όσο και οι αναλύσεις οργανικών υπολειμμάτων και άλλες αρχαιομετρικές μέθοδοι που εστιάζουν σε πλήθος υλικών και ζητημάτων. Μέσα από τη διεπιστημονική έρευνα και συνεργασία μπορούν να εξαχθούν σωστά συμπεράσματα με αποτέλεσμα την καλύτερη δυνατή ανασύσταση του αρχαίου τρόπου ζωής, παλαιοπεριβάλλοντος και παλαιοδιατροφής.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α΄

### ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

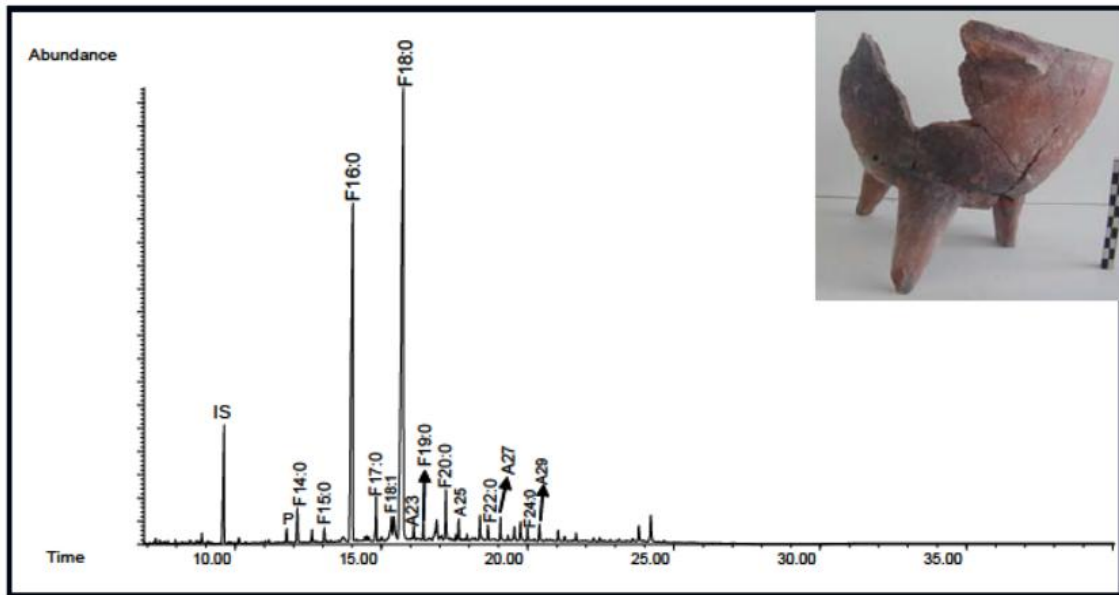


**Σχήμα 1.** Χρωματογράφημα δείγματος από το Ακρωτήρι (Roumprou M. et al., 2013)  
 $F_{x:y}$  είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα,  $M_{x:y}$  και  $D_{x:y}$  οι μονο-ακυλογλυκερόλες και οι δι-ακυλογλυκερόλες



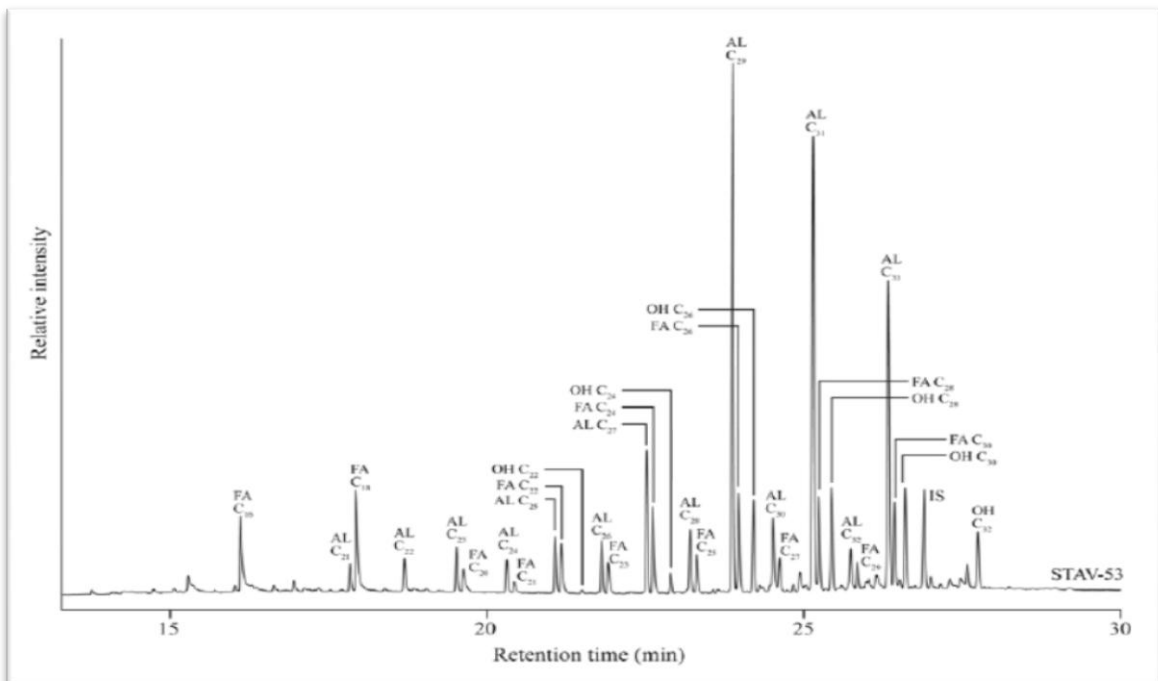
**Σχήμα 2.** Χρωματογράφημα δείγματος από το Ακρωτήρι, με ίχνη κεριού μελισσών (Roumprou M. et al., 2013)  
 $F_{x:y}$  είναι τα λιπαρά οξέα,  $A_x$ ,  $AL_x$ ,  $E_x$  είναι αλκάνια, αλκοόλες και εστέρες





Σχήμα 3. Χρωματογράφημα δείγματος από το Ακρωτήρι (Roumpou M. et al, 2013)

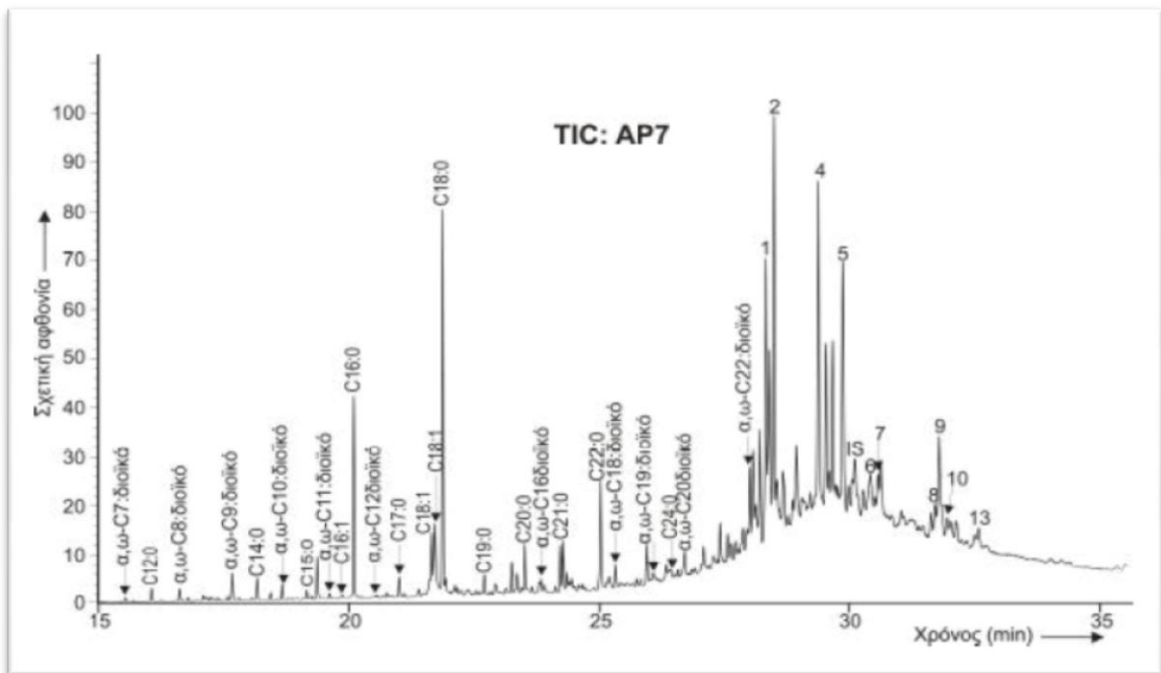
F = Λιπαρά οξέα, A = Αλκάνια



Σχήμα 4. Χρωματογράφημα δείγματος από τη Σταυρούπολη (Whelton H.L. et al., 2017)

Το χρωματογράφημα δείχνει την κατανομή φυτικών λιπιδίων στο δείγμα.

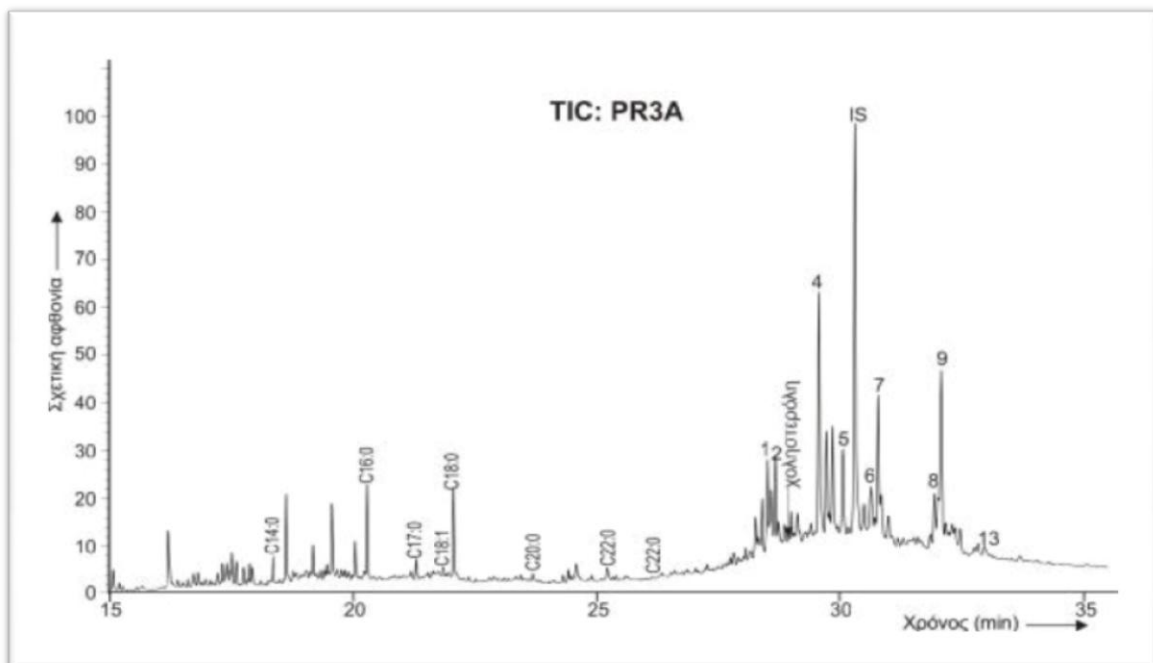
FA<sub>x</sub> είναι τα λιπαρά οξέα, AL<sub>x</sub> τα αλκάνια και OH<sub>x</sub> οι αλκοόλες.



**Σχήμα 5. Χρωματογράφημα δείγματος από τον Μακρύγιαλο (Δημητρακούδη Ε., 2009)**

C<sub>18:0</sub> είναι το στεατικό και C<sub>16:0</sub> το παλμιτικό οξύ.

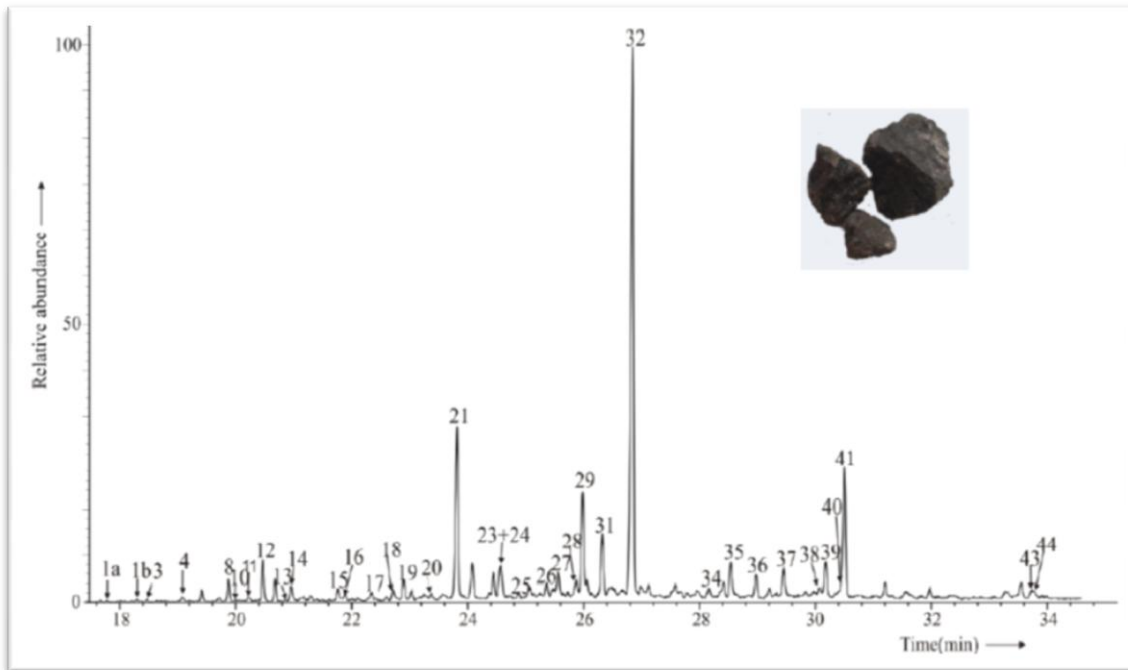
(1) και (2) είναι λουπανικοί υδρογονάνθρακες και (4), (5) προϊόντα αποικοδόμησης λουπανόνης και βετουλίνης, (7) η λουπεόλη, (8) η βετουλόνη, (9) και (10) η βετουλίνη.



**Σχήμα 6. Χρωματογράφημα δείγματος από τον Προμαχώνα (Δημητρακούδη Ε., 2009)**

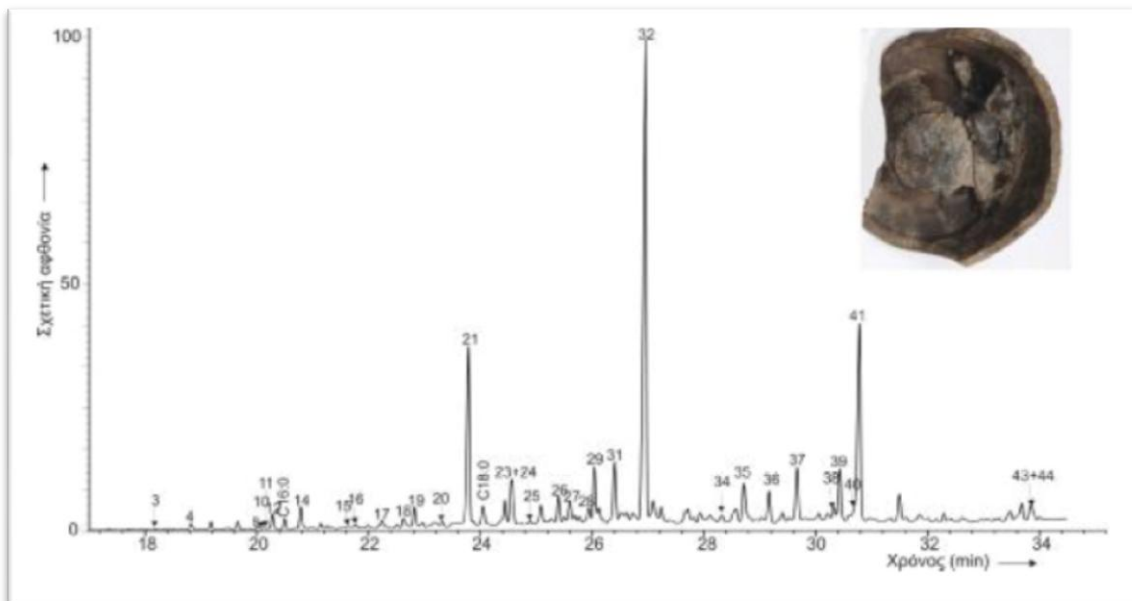
(1) και (2) είναι λουπανικοί υδρογονάνθρακες, (6) λουπενόνη, (7) λουπεόλη, (8) βετουλόνη, (9) βετουλίνη και (4), (5) και (13) είναι προϊόντα αποικοδόμησης τους.

C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>14:0</sub> κλπ, είναι διάφορα κορεσμένα λιπαρά οξέα.



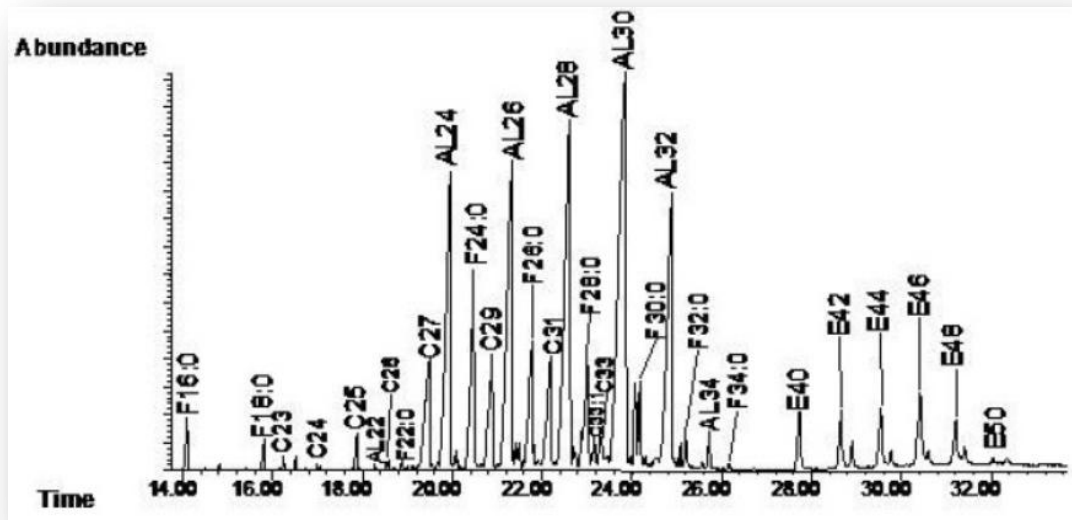
**Σχήμα 7. Χρωματογράφημα δείγματος από το Δίον (Dimitrakoudi E.A. et al., 2011)**

(32) είναι το δεϋδροαβιετικό οξύ , (21) το ρετένιο, (41) τριμεθυλεστέρας και (29) μεθυλεστέρας του δεϋδροαβιετικού οξέος



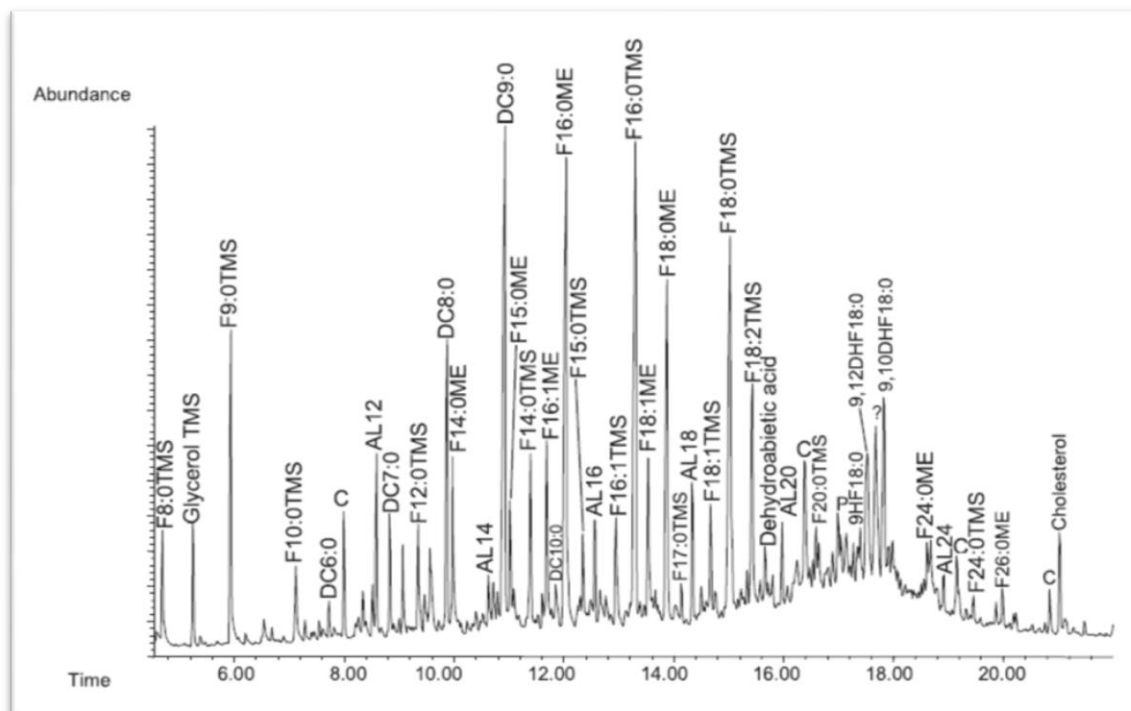
**Σχήμα 8. Χρωματογράφημα δείγματος από το Παλατιανό (Δημητρακούδη Ε., 2009)**

(32) είναι το δεϋδροαβιετικό οξύ, (41) ο τριμεθυλεστέρας του και (21) το ρετένιο.



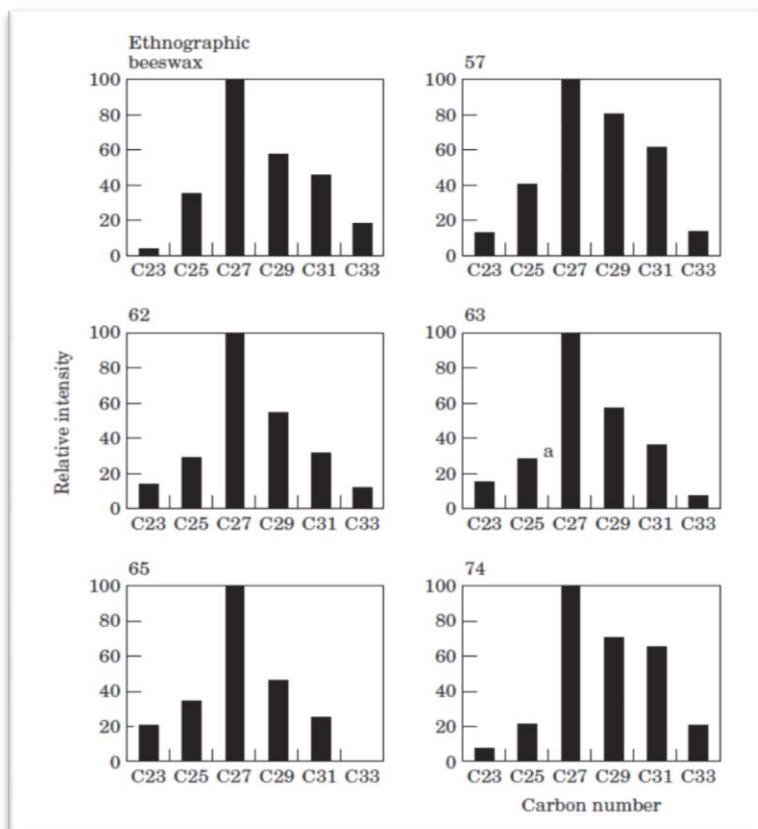
Σχήμα 9. Χρωματογράφημα δείγματος από την Τούμπα Θεσσαλονίκης (Margomenou D. & Roumprou M., 2011)

$F_{x,y}$  είναι τα λιπαρά οξέα,  $AL_x$  οι αλκοόλες,  $C_{x,y}$  τα αλκάνια και  $E_x$  εστέρες κηρών.

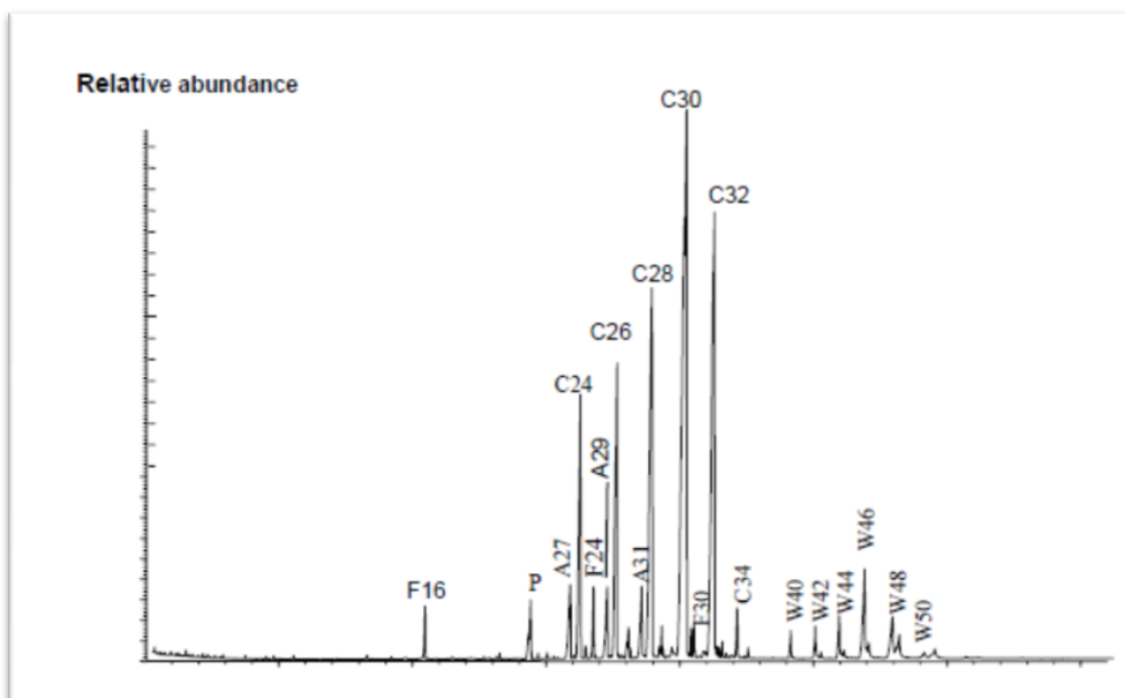


Σχήμα 10. Χρωματογράφημα δείγματος από την Τούμπα Θεσσαλονίκης (Andreou S. et al., 2013).

$F_{x,y}$  είναι τα λιπαρά οξέα,  $DC_{x,y}$  τα δικαρβοξυλικά οξέα,  $AL_x$  οι αλκοόλες. (TMS = τριμεθυλεστέρας και ME = μεθυλεστέρας)

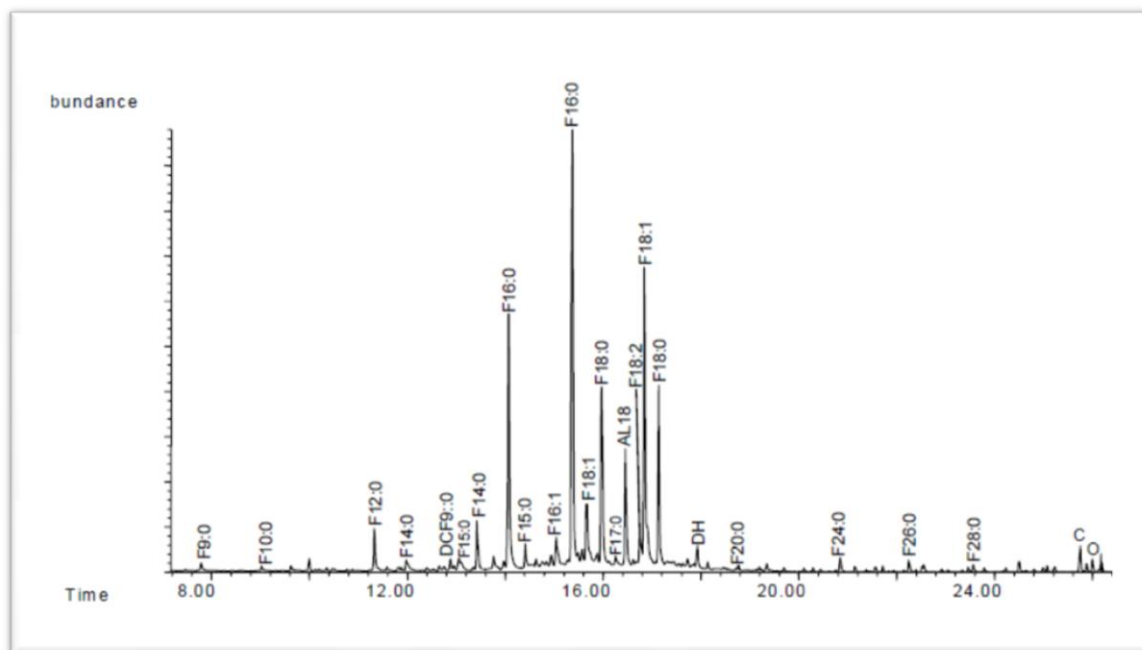


Σχήμα 11. Κατανομή αλκανίων σε δείγμα αναφοράς (κερί) και σε 5 δείγματα από τα Ίσθια (Evershed R.P. & Dudd N., 2003)



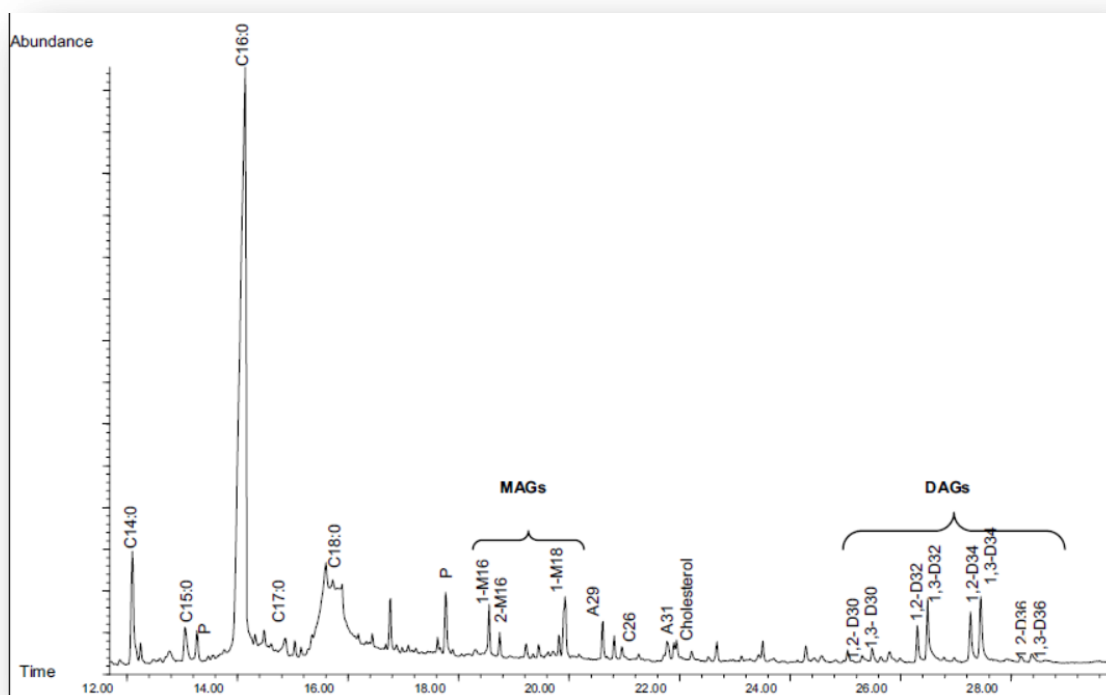
Σχήμα 12.Χρωματογράφημα δείγματος από την Τούμπα Θεσσαλονίκης (Roumbou M. et al., 2003)

F=Λιπαρά οξέα, C=Αλκοόλες, A= Αλκάνια, W= Εστέρες κηρών



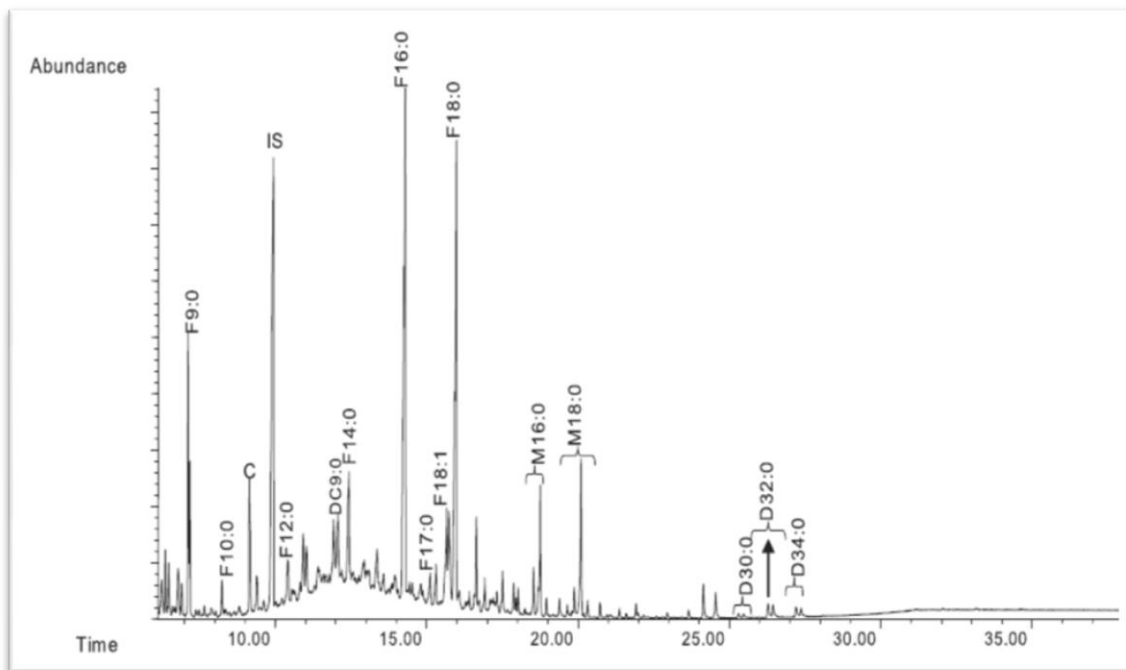
**Σχήμα 13. Χρωματογράφημα δείγματος από το Σπήλαιο Δράκαινα (Ρούμπου Μ., unpublished data)**

F<sub>x:y</sub>=Ελεύθερα λιπαρά οξέα, DC<sub>x:y</sub>=Δικαρβοξυλικά οξέα, AL= Αλκοόλες, DH=Δεϋδροαβιετικό οξύ, C=Επιμόλυνση

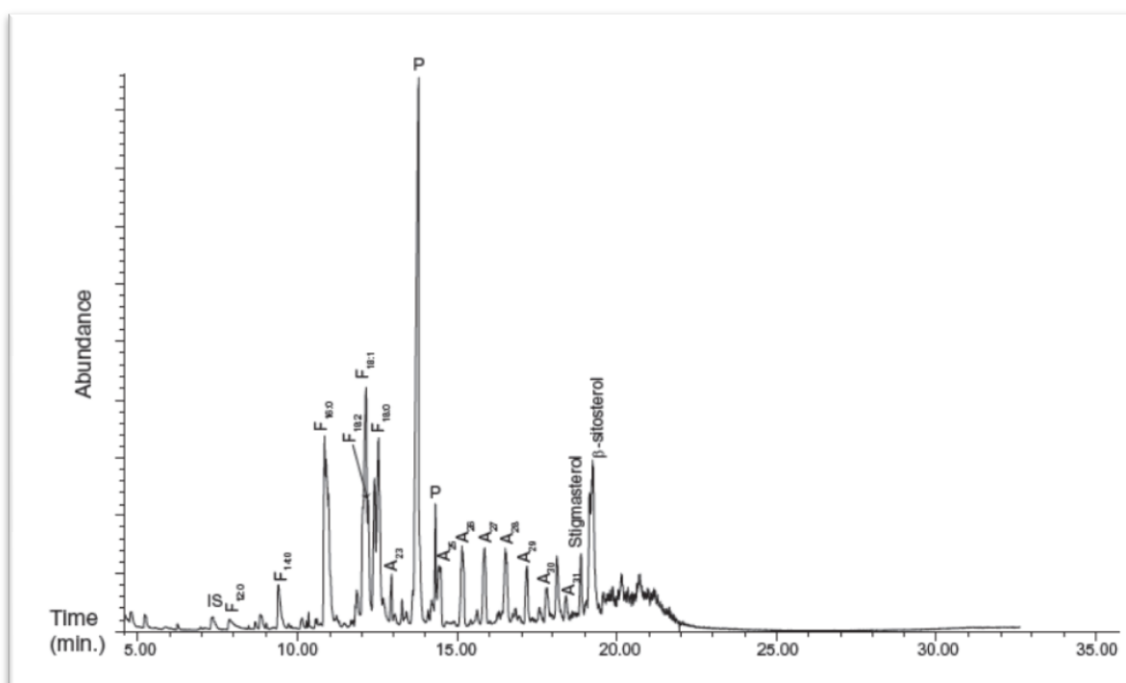


**Σχήμα 14. Χρωματογράφημα δείγματος από τη Θήβα (Roumpou M. et al., 2007)**

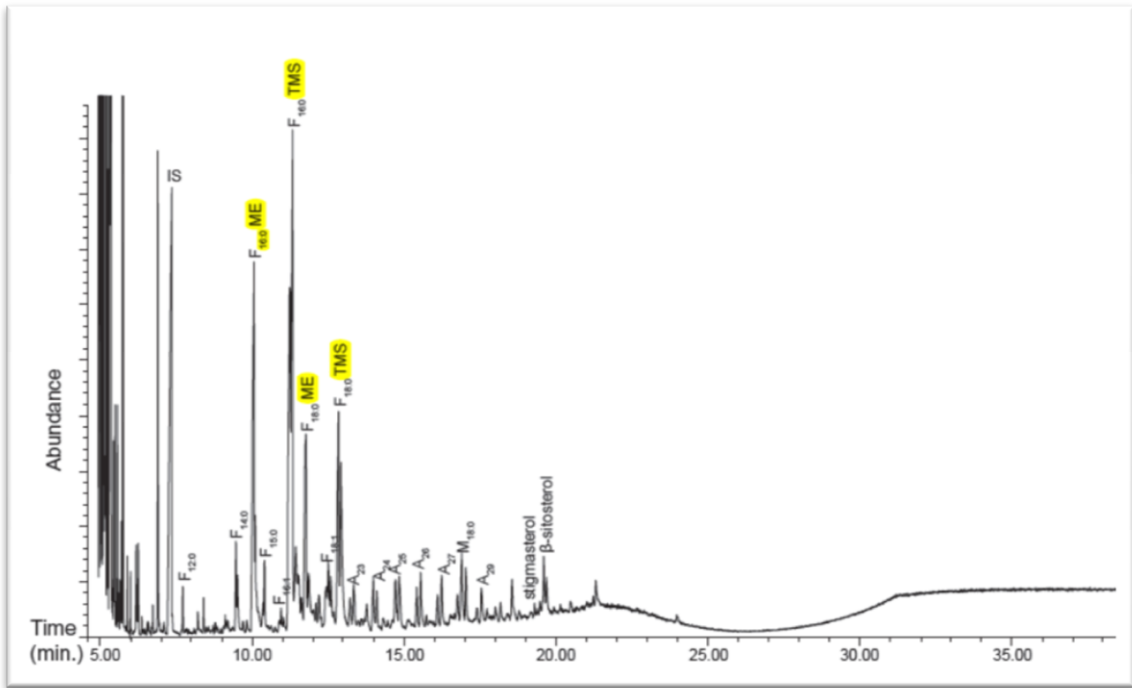
C<sub>x:y</sub>= Κορεσμένα λιπαρά οξέα, MAG'S/TAG'S= Μονο/δι-ακυλογλυκερόλες  
 Η τεράστια υπεροχή C<sub>16:0</sub> (παλμιτικού οξέος) σε σχέση με το C<sub>18:0</sub> (στεατικό) ίσως είναι ένδειξη ύπαρξης λίπους μονογαστρικού ζώου στο δείγμα.



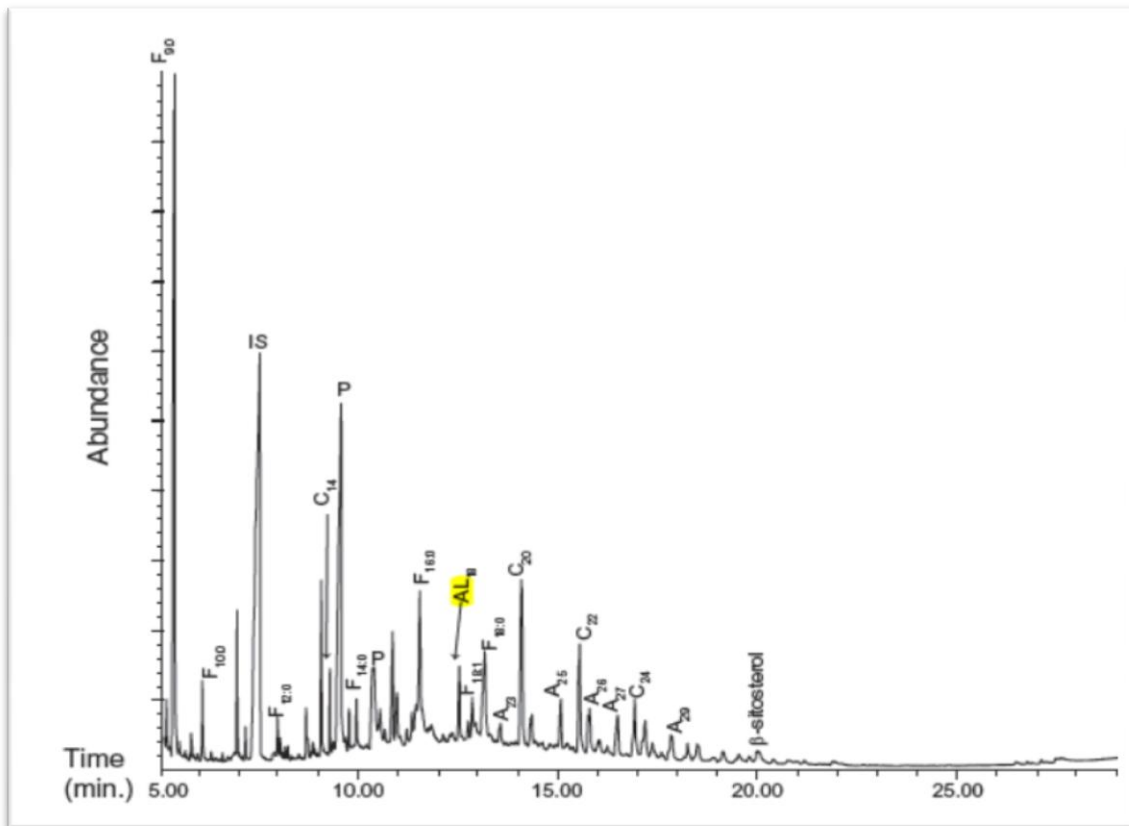
Σχήμα 15. Χρωματογράφημα δείγματος αμφορέα από τη Θήβα (Psaraki K. et al., 2013)  
 $F_{x:y}$ =Κορεσμένα λιπαρά οξέα,  $DC_{x:y}$ = Δικαρβοξυλικά οξέα,  $M_{x:y}$ =μονο-ακυλογλυκερόλες



Σχήμα 16. Χρωματογράφημα δείγματος από το Μυκηναϊκό Νεκροταφείο στη Νεμέα (Roumprou M., 2017)

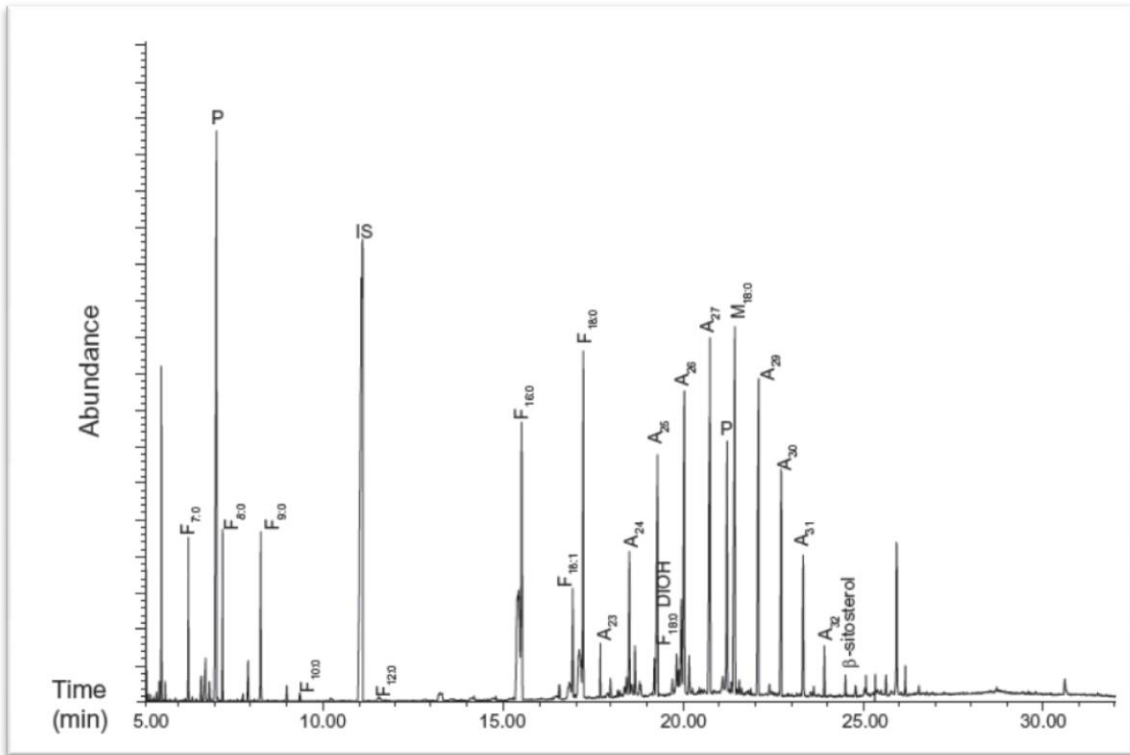


Σχήμα 17. Χρωματογράφημα δείγματος από το Μυκηναϊκό Νεκροταφείο στη Νεμέα (Roumprou M., 2017)



Σχήμα 18. Χρωματογράφημα δείγματος από το Μυκηναϊκό νεκροταφείο στη Νεμέα (Roumprou M., 2017)





Σχήμα 19. Χρωματογράφημα δείγματος από το Μυκηναϊκό νεκροταφείο στη Νεμέα (Roumprou M., 2017)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β' – ΕΙΚΟΝΕΣ



Εικόνα 1α. Έντομο *kerria lacca*



Εικόνα 1β. Λάκκα



Εικόνα 2. *Murex brandaris*



Εικόνα 3α. *Hexaples trunculus*



Εικόνα 3β. *Hexaples trunculus*-πορφύρα



Εικόνα 4. *Stramonita haemastoma*



**Εικόνα 5. kermes vermilio**



**Εικόνα 6. Daktulopius coccus**



**Εικόνα 7. Rubia tinctorum**



**Εικόνα 8. Crocus sativus**



**Εικόνα 9α. Indigofera tinctoria**



**Εικόνα 9β. Ινδικό**



**Εικόνα 10α. *Isatis tinctoria***



**Εικόνα 10β. Τυσις**



**Εικόνα 11. Ρητίνη Πεύκου**



**Εικόνα 12. Κολοφόνιο**



**Εικόνα 13. Κεχριπάρι**



**Εικόνα 14. Μαστίχα Χίου**



Εικόνα 15. Λάμμαρη, του δένδρου *Agathis dammara*



Εικόνα 16. Λευκή σημύδα



Εικόνα 17. Λανολίνη



Εικόνα 27. Ψευδόστομος αμοφρίσκος από την Τουρλωτή (Koh A.J. & Birney K.J. 2017)



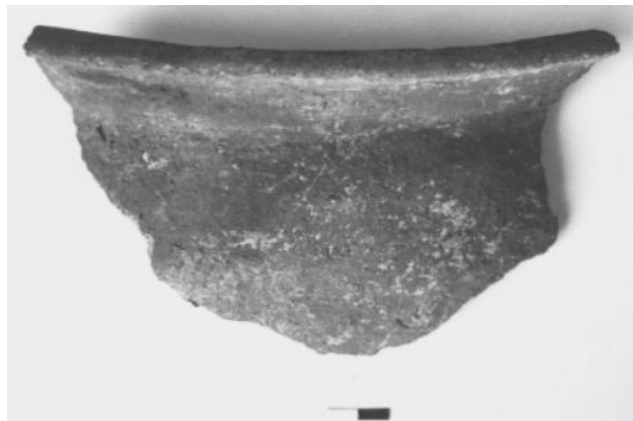
Εικόνα 28. Όστρακο από το εσωτερικό αγγείου-κυψέλης, Τσθμια (Evershed R.P. et al., 2003)



Εικόνα 29. Αμοφρείς από το ναυάγιο της Χίου (Hansson M.C. & Foley B.P., 2008)



Εικόνα 30. Αμφορείς από ναύγια (Foley B.P. et al., 2012)



Εικόνα 31. Τμήμα χείλους μαγειρικού σκεύους από τη Θήβα (Roumprou M. et al., 2007)

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

### Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:

**Ache M.**, Delgado-Raack S., Molina E., Risch R., Rosell-Mele A., 2017, Evidence of bee products processing: A functional definition of a specialized type of macro-lithic tool, *Journal of Archaeological Science: Reports* 14, pp 638-650

**Adiani V.**, Gupta S., Ambolikar R., Variyar P.S., 2018, Development of rapid method to assess microbial quality of minimally processed pomegranate arils using FTIR, *Sensors and Actuators B* 260, pp 800–807

**Ahmad H.M.**, Ansari M.u.R., Ali Q., Awan S.I., 2015, Plant cuticular waxes: A review of functions, composition, biosyntheses mechanism and transportation, *Life Science Journal* 12, pp 60-67

**Ai G.**, Sun T., Dong X., 2014, Gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry: Analysis of methanol, ethanol and acetic acid by direct injection of aqueous alcoholic and acetic acid samples, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 28, pp 1674-1682

**Al Shehri M.M.** & Al Meshal M.A., 2018, Pre-column derivatization HPLC method for rapid and sensitive determination of free and total formaldehyde in hair straightening products, *Arabian Journal of Chemistry*, In press

**Ambers J.**, 2005, Archaeometry and Antique Analysis, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, pp. 109-117

**Ambrose S.**, 1990. Preparation & characterisation of bone & tooth collagen for isotopic analysis. *Journal of Archaeological Science* 17, pp 431-451

**Anderson K.B.** & Winans R.E., 1991, Nature and fate of natural resins in the geosphere-1. Evaluation of pyrolysis gas chromatography mass-spectrometry for the analysis of natural resins and resinates. *Analytical chemistry* 63, pp 2901-2908

**Andreou S.**, Heron C., Jones G., Kiriati V., Psaraki K., Roumpou M., Valamoti S.M., 2013, Smelly barbarians or perfumed natives? An investigation of oil and ointment use in Late Bronze Age northern Greece. *Diet. Economy and Society in the Ancient Greek world: Towards a Better Integration of Archaeology And Science*. Leuven: Peeters

**Ansari N.S.H.** & Siddiqui A.N., 2012, Pistacia Lentiscus: A review of phytochemistry and pharmacological properties, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Vol 4, Issue 4

**Apostolakou S.**, 2008, A workshop for dying wool at Pefka near Pacheia Ammos, *The newsletter of the INSTAP Study Center for East Crete*, Vol. 11

**Asif A.**, Farooq U., Akram K., Hayat Z., Shafi A., Sarfraz F., Sidhu M.A.I., Rehman H., Aftab S., Therapeutic potentials of bioactive compounds from mango fruit wastes, *Trends in Food Science & Technology* 53, pp 102-112

**Assimopoulou A.N.** & Papageorgiou V.P., 2005, GC-MS Analysis of penta- and tetra- cyclic triterpenes from resins of Pistacia species. Part II. Pistacia terebinthus var.Chia, *Biomedical Chromatography* 19, pp 586-605

**Avallone S.**, 2013, Dottorato, Analisi funzionale e contestualizzazione della ceramica in argilla grezza. Modalità di preparazione e di cottura degli alimenti nell'area flegrea tra l'età Orientalizzante e l'età Ellenistica, Università degli Studi di Napoli Federico II

**Aveling E.M.** & Heron C., 1998, Identification of birch bark tar at the Mesolithic Site of Star Carr, *Ancient Biomolecules*, Vol.2, pp 69-80

**Azémard C.**, Vieillescazes C., Ménager M., 2014, Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy, *Microchemical Journal* 112, pp 137–149

**Baeten J.**, Romanus K., Degryse P., De Clercq W., Poelman H., Verbeke K., Luypaerts A., Walton M., Jacobs P., De Vos D., Waelkens M., 2010, Application of a multi-analytical toolset to a 16<sup>th</sup> century ointment: Identification as a lead plaster mixed with beeswax, *Microchemical Journal* 95, pp 227-234



- Bailly L.**, Adam P., Charrié A., Connan J., 2016, Identification of alkyl guaiacyl dehydroabietates as novel markers of wood tar from Pinaceae in archaeological samples, *Organic Geochemistry* 100, pp 80–88
- Baram I.G.**, 1996, Portable liquid chromatograph for mobile laboratories, *Journal of Chromatography A* 728 (1-2), pp 387-399
- Barnard H.**, Ambrose S.H., Beehr D.E., Forster M.D., Lanehart R.E., Malainey M.E., Parr R.E., Rider M., Solazzo C., Yohe R.M., 2007, Mixed results of seven methods for organic residue analysis of applied to one vessel with the residue of a known foodstuff, *Journal of Archaeological Science* 34, pp 28-37
- Barnett J.R.**, Miller S., Pearce E., 2006, Colour and art: A brief history of pigments, *Optics and laser technology* 38, pp 445-453
- Beard B.L.** & Johnson C.M., 2000, Strontium Isotope Composition of Skeletal Material Can Determine the Birth Place and Geographic Mobility of Humans and Animals, *Journal of Forensic Sciences* 45(5), pp 1049-1061
- Beeston R.F.**, Palatinus J., Beck C., Stout E.C., 2006, Organic residue analysis of pottery sherds from Chrysokamino, *Hesperia: The journal of the American School of Classical studies at Athens*, Vol. 36, pp. 413-428
- Belsito D.**, Bickers D., Bruze M., Calow P., Greim H., Hanifin J.M., Rogers A.E., Saurat J.H., Sipes I.G., Tagami H., 2007, A toxicologic and dermatologic assessment of ionones when used as fragrance ingredients, *Food and Chemical Toxicology* 45, S130-S167
- Ben-Nun L.**, 2016. *Medical effects of cosmetics*. Israel: B.N. Publication House
- Bentley R.A.**, Price T.D., Stephan E., 2004, Determining the ‘local’  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  range for archaeological skeletons: a case study from Neolithic Europe, *Journal of Archaeological Science* 31, pp 365–375
- Betancourt P.P.**, Muhly J.D., Farrand W.R., Stearns C., Onyshkevych L., Hafford W.B., Evelyn D., 1999, Research and excavation at Chrysokamino, Crete (1995-1998),

*Hesperia: The Journal of the American School of Classical studies at Athens*, Vol. 68, No. 3, pp. 343-370

**Bethell P.H.** & Smith J.U., 1989, Trace-Element Analysis of an Inhumation from Sutton Hoo, Using Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry: An Evaluation of the Technique Applied to Analysis of Organic Residues, *Journal of Archaeological Science* 16, pp 47-55

**Blyskal B.**, 2016, Indigo dyeing and microorganism–polymer interaction, *Journal of Cultural Heritage* 22, pp 974–983

**Bobály B.**, Fleury-Souverain S., Beck A., Veuthey J.L., Guillaume D., Fekete S., 2018, Current possibilities of liquid chromatography for the characterization of antibody-drug conjugates, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 147, pp 493–505

**Bogner A.**, Jouneau P.H., Thollet G., Basset D., Gauthier C., 2007, A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging, *Micron* 38, pp 390–401

**Bonaduce I.** & Colombini M.P., 2004, Characterisation of beeswax in works of art by gas chromatography–mass spectrometry and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry procedures, *Journal of Chromatography A*, 1028, pp 297–306

**Boon J.J.**, 1999. PhD Thesis. Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes. University of Amsterdam

**Bounaas K.**, Bouzidi N., Daghbouche Y., Garrigues S., Guardia M., El Hattab M., 2018, Essential oil counterfeit identification through middle infrared spectroscopy, *Microchemical Journal* 139, pp 347–356

**Bowcock A.M.**, Bucci C., Hebert J.M., Kidd J.R., Kidd K.K., Friedlaender J.S. & Cavalli-Sforza L.L., 1987, Study of 47 DNA markers in five populations from four continents. *Gene Geography* 1, pp 47-64

**Brand W.A.**, 1996, High Precision Isotope Ratio Monitoring Techniques in Mass Spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, Vol 31, pp 225-235

**Brogan T.M.** & Koh A.J., 2008, Feasting at Mochlos? New evidence for Wine Production, Storage and Consumption from a Bronze Age Harbor town on Crete. In: *Dais: The Aegean feast*. Leuven: Peeters

**Brunello F.**, 1973. *The art of dyeing in the history of Mankind*. Venice: Neri Pozza Editore

**Buckley S.A.**, Stott A.W., Evershed R.P., 1999, Studies of organic residues from ancient Egyptian mummies using high-temperature GC/MS and sequential thermal desorption GC/MS and pyrolysis –GC/MS, *Analyst* 124 (4), pp 443-452

**Buckley M.**, Melton N.D., Montgomery J., 2013, Proteomics analysis of ancient food vessel stitching reveals > 4000 years old milk protein, *Rapid Communication In Mass Spectrometry*, Vol.27, pp 531-538

**Buczynska A.J.**, Geypens B., Van Grieken R., De Wael K., 2014, Large-volume injection combined with gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Rapid Communication In Mass Spectrometry*, Vol. 28, pp 200-208

**Bull I.D.**, Betancourt P.B., Evershed R.P., 2001, An Organic Geochemical Investigation of the Practice of Manuring at a Minoan Site on Pseira Island, Crete, *Geoarchaeology: An International Journal*, Vol.16, No 2, pp 223-242

**Bull I.D.**, Elhmmali M.M., Roberts D.J., Evershed R.P., 2003, The application of steroidal biomarkers to track the abandonment of a Roman wastewater course at the Agora (Athens, Greece), *Archaeometry* 45, 1, pp 149-161

**Burger P.**, Charrié-Duhaut A., Connan J., Flecker M., Albrecht P., 2009, Archaeological resinous samples from Asian wrecks: Taxonomic characterization by GC–MS, *Analytica Chimica Acta* 648, pp 85–97

**Cacciola F.**, Dugo P., Mondello L., 2017, Multidimensional liquid chromatography in food analysis, *Trends in Analytical Chemistry* 96, pp 116-123

**Campanella B.**, Grifoni E., Hidalgo M., Legnaioli S., Lorenzetti G., Pagnotta S., Poggialini F., Ripoll-Seguer L., Palleschi V., 2017, Multi-technique characterization of madder lakes: A comparison between non- and micro- destructive methods, *Journal of Cultural Heritage*, In press

**Cardon D.**, 2007, *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*. Dover Publications

**Castel C.**, Fernandez X., Filippi J.J., Brun J.P., 2009, Perfumes in Mediterranean Antiquity, *Flavour and Frafrance Journal*, Vol 24, pp 326-334

**Castilla P.**, Echarri R., Davalos A., Cerrato F., Ortega H., Teruel J.L., Lucas M.F., Gomez-Coronado D., Ortuno J., Lasuncion M.A., 2006, Concentrated red grape juice exerts antioxidant, hypolipidemic, and anti-inflammatory effects in both hemodialysis patients and healthy subjects. *American Journal of Clinical Nutrition* 84/1, 252–262

**Centeno S.**, Williams V.I., Little N.C., Speakman R.J., 2012, Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF, *Vibrational Spectroscopy* 58, pp 119-124

**Chairat M.**, 2009, Thermodynamics Study of Lac Dyeing of Silk Yarn Coated with Chitosan, *Walailak Journal of Science and Technology* 6 (1), pp 93-107

**Charters S.**, Evershed R.P., Blinkhorn P., Denham V., 1995, Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics, *Archaeometry* 37,1, pp 113-127

**Charters S.**, Evershed R.P., Goad L.J., Heron C., Blinkhorn P., 1993, Identification of an adhesive used to repair a Roman jar, *Archaeometry* 35, 1, pp 91-101

**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 waxes during boiling of leafy vegetables. *Journal of Archaeological Science* 24: 1-7

**Chen Y.**, Furmann A., Mastalerz M., Schimmelmann A., 2014, Quantitative analysis of shales by KBr-FTIR and micro-FTIR, *Fuel* 116, pp 538–549

**Chen W.**, Li-Qin W., Lu Y., Zhen-Zhen M., 2013, Application of GC-MS for the identification of organic compounds in Cultural Relics, *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 41, Issue 11, pp 1773-1779

**Chiavari G.** & Prati S., 2003, Analytical Pyrolysis as diagnostic tool in the investigation of works of art, *Chromatographia*, Vol. 58, Issue 9–10, pp 543–554

**Chiavari G.**, Fabbri D., Galletti G.C., Rocco M., 1995, Use of analytical pyrolysis to characterize Egyptian painting layers, *Chromatographia*, Vol. 40, Issue 9, pp 594-600

**Chieli A.**, Sanyova J., Doherty B., Brunetti B.G., Miliani C., 2016, Chromatographic and Spectroscopic Identification and Recognition of ammoniacal cochineal dyes and pigments, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 162, pp 86-92

**Christou C.**, Agapiou A., Kokkinofa R., 2018, Use of FTIR spectroscopy and chemometrics for the classification of carobs origin, *Journal of Advanced Research* 10, 1–8

**Clark R.J.H.**, Cooksey C.J., Daniels M.A.M., Withnall R., 1993, Indigo, woad and Tyrian Purple: Important vat dyes from antiquity to the present, *Endeavour*, Vol 17, Issue 4, pp 191-199

**Clodoveo M.L.**, Camposeo S., De Gennaro B., Pascuzzi S., Roselli L., 2014, In the ancient Greek world olive oil was called “liquid gold” by Homer and “the great healer” by Hippocrates. Why has this mythic image been forgotten?, *Food Research International* 62, pp 1062-1068

**Cobbold P.R.** & Jackson M.P.A., 1992, Gum Rosin (Colophony): A suitable material for thermomechanical modelling of the lithosphere, *Tectonophysics* 210, pp 255-271

**Collister J.W.**, Rieley G., Stern B., Eglinton G., Fry B., 1994, Compound specific  $\delta^{13}$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms, *Organic Geochemistry*, Vol 21, No 6/7, pp 619-627

**Colombini M.P.**, Carmignani A., Modugno F., Frezzato F., Olchini A., Brecolaki H., Vassilopoulou V., Karkanis P., 2004, Integrated analytical techniques for the study of ancient greek polychromy, *Talanta* 63, pp 839-848

**Colombini M.P.**, Lagana A., Rotatori M., Vinci G., Curini R., 1986, Sample pretreatment procedure for routine Liquid Chromatographic assay of serum cortisol, *Talanta*, Vol. 33, No 4, pp 325-328

**Colombini M.P.**, Lucejko J.J., Modugno F., Orlandi M., Tolppa E.L., Zoia L., 2009, A multi-analytical study of degradation of lignin in archaeological waterlogged wood, *Talanta* 80, pp 61-70

**Colombini M.P.**, Modugno, F., Ribechini, E., 2005, Direct exposure electron ionization mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry techniques to study organic coatings on archaeological amphorae, *Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 40, Issue 5, pp 675-687

**Colombini M.P.**, Modugno, F., Ribechini, E., 2012, Archaeometric data from Mass spectrometric analysis of organic materials: Proteins, lipids, terpenoid resins, lignocellulosic polymers, and dyestuff. *Mass Spectrometry handbook*: Lee M.S.: online edition

**Colonese A.C.**, Lucquin A., Guedes E.P., Thomas R., Best J., Fothergill B.T., Sykes N., Foster A., Miller H., Poole K., Maltby M., Von Tersch M., Craig O.E., 2017, The identification of poultry processing in archaeological ceramic vessels using in-situ isotope references for organic residue analysis, *Journal of Archaeological Science* 78, pp 179-192

**Commins E.D.**, 2012, Electron Spin and its History, *Annual Review of Nuclear and Particle Science* 62, pp 133-157

**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, 2, pp 195-201

**Connan J.**, Nissenbaum A., 2012, 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, *Journal of Archaeological Science* 30, pp 709–719

**Cooks R.G.**, Jarmusch A.K., Wleklinski M., 2015, Direct analysis of complex mixtures by mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 377, pp 709–718

**Cooksey C.G.**, 2001, Tyrian Purple: 6,6'-Dibromoindigo and related compounds, *Molecules* 6, pp 736-769

**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, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 100 (4), pp. 1524-1529

**Copley M.S.**, Berstan R., Mukherjee A.J., Dudd S.N., Straker V., Payne S., Evershed R.P., 2005, Dairying in antiquity III. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Neolithic, *Journal of Archaeological Science* 32, pp 523-546

**Cown D.J.**, Donaldson L.A., Downes G.M., 2011, A review of resin features in radiata pine, *New Zealand Journal of Forestry Science* 41, pp 41-60

**Craig A.P.**, Botelho B.G., Oliveira L.S., Franca A.S., 2018, Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality, *Food Chemistry* 245, pp 1052–1061

**Craig O.E.**, Forster M., Andersen S.H., Koch E., Crombe 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, 1, pp 135-152

**Craig O.E.**, Love G.D., Isakkson S., Taylor G., Snape C.E., 2004, Stable carbon isotopic characterization of free and bound lipid constituents of archaeological ceramic vessels released by solvent extraction, alkaline hydrolysis and catalytic hydrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, pp 613-634

**Cristea D.**, Bareau I., Vilarem G., 2003, Identification and quantitative HPLC analysis of the main flavonoids present in weld (*Reseda luteola* L.), *Dyes and Pigments* 57, pp 267-272

**Culioli G.**, Mathe C., Archier P., Vieillescazes C., 2003, A lupane triterpene from frankincense (*Boswellia* sp., Burseraceae), *Phytochemistry* 62, pp 537-541

**Cuzuel V.**, Sizun A., Cognon G., Rivals I., Heulard F., Thiébaud D., Vial J., 2018, Human odor and forensics. Optimization of a comprehensive two-dimensional gas chromatography method based on orthogonality: How not to choose between criteria, *Journal of Chromatography A*, 1536, pp 58–66

**Dabrowski L.**, 2018, Multidetector Systems in gass chromatography, *Trends in Analytical Chemistry* 102, pp 185-193

**Dal Corso J.**, Schmidt A.R., Seyfullah L.J., Preto N., Ragazzi E., Jenkyns H.C., Delclos X., Neraudeau D., Roghi G., 2017, Evaluating the use of amber in paleoatmospheric reconstructions: The carbon-isotope variability of modern and Cretaceous conifer resins, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 199, pp 351-369

**Daniels V.**, Devièse T., Hacke M. and Higgitt C., 2014, Technological insights into madder pigment production in antiquity, *Technical Research Bulletin*, Vol.8

**Davies L.J.**, Mc Kellar R.C., Muehlendbachs K., Wolfe A.P., 2014, Isotopic characterization of organic mater from the Danek Bonebed (Edmonton, Alberta, Canada) with special reference to amber, *Canadian Journal of Earth Sciences* 51, pp 1017-1022

**De Hoffmann E.** & Stroobant V., 2007, *Mass Spectrometry: Principles and Applications-3<sup>rd</sup> Edition*. England: Wiley J. & sons

**De la Torre X.**, Colamonici C., Curcio D., Molaioni F., Pizzarti M., Botre F., 2011, A simplified procedure for GC/C/IRMS analysis of underivatized 19-norandrosterone in urine following HPLC purification, *Steroids*, Vol 76, Issue 5, pp 471-477



**Degano I.**, La Nasa J., Gheraldi E., Modugno F., Colombini M.P., 2016, Model study of modern oil-based paint media by triacylglycerol profiling in positive and negative ionization modes, *Talanta* 161, pp 62-70

**Dempster A.J.**, 1918, A new method of positive ray analysis, *Physical Review Journals Archive*, 11, 316

**De Santi D.** & Moresi M., 2007, Production of alizarin extracts from *Rubia tinctorum* and assessment of their dyeing properties, *Industrial Crops and Products* 26, pp 151-162

**Dietemann P.**, Higgitt C., Kalin M., Edelmann M.J., Knochenmuss R., Zenobi R., 2009, Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes-Influence of aging conditions and resin composition, *Journal of Cultural Heritage* 10, pp 30-40

**Dimitrakoudi E.**, Mitkidou S.A., Urem-Kotsou D., Kotsakis K., Stephanidou-Stephanatou J., Stratis J.A., 2011, *European Journal of Mass Spectrometry* 17, pp 581-591

**Domenech-Carbo M.T.**, Osete-Cortina L., Domenech-Carbo A., Vidal-Lorenzo C., 2014, Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105, pp 355-362

**Domon B.** & Aebersold R., 2006, Mass Spectrometry and Protein Analysis, *Science* 312, 212

**Dračinský M.**, 2017, The Chemical Bond: The Perspective of NMR Spectroscopy, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol 90

**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, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111, pp 254–264

**Dudd, S. N.** & Evershed, R. P., 1998, Direct demonstration of milk as an element of archaeological economies, *Science*, vol. 282, pp. 1478-1481

**Dudd S.N.** & Evershed R.P., 1999, Unusual Triterpenoid Fatty Acyl Ester Components of Archaeological Birch Bark Tars, *Tetrahedron Letters* 40, pp 359-362

**Dumitriu I.**, Fierascu R.C., Ion R.M., 2011, Analytical methods in Archaeometry: Study of support material, *Studii și cercetări științifice* 12 (1), pp 17-24

**Dyer J.**, Tamburini D., Sotiropoulou S., 2018, The identification of lac as a pigment in ancient Greek polychromy - The case of a Hellenistic oinochoe from Canosa di Puglia, *Dyes and Pigments*, pp 149, 122-132

**Edwards H.G.M.**, Farwel D.W., Daffner L., 1996, Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins, *Spectrochimica Acta Part A*, 52, pp 1639-1648

**Egerton R.F.**, 2005, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*. USA: Springer Science & Business Media, Inc.

**Ehrin E.** & Karlberg A.T., 1990, Detection of rosin (colophony) components in technical products using an HPLC technique, *Contact Dermatitis*, Vol 23, Issue 5, pp 359-366

**Eiceman G.A.**, 2006, Instrumentation of Gas Chromatography. In book: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: Wiley J. & sons

**Evershed R.P.**, 1993, Biomolecular Archaeology and Lipids, *World Archaeology* 25, 1: pp 74-93

**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*, vol.50, no. 1, pp. 101-113

**Evershed R. P.**, Dudd N.S., Anderson-Stoyanovic R.V., Gebhard R.E., 2003, New Chemical Evidence for the Use of Combed Ware Pottery Vessels as Beehives in Ancient Greece. *Journal of Archaeological Science*, 30, pp 1-12

**Evershed R. P.**, Heron C., Charters S., and Goad L. J., 1992, The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application. In *New developments in archaeological science: a joint symposium of the Royal Society and*

the British Academy, pp 187-208, A. M. Pollard (ed). Oxford University Press, Oxford

**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.**, 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 Letters*, Vol 36, No 48, pp 8875-8878

**Fan S.**, Zhong Q., Fauhl-Hassek C., Pfister M.K.H., Horn B., Huang Z., 2018, Classification of Chinese wine varieties using <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy combined with multivariate statistical analysis, *Food Control* 88, pp 113-122

**Fasciotti M.**, Monteiro T.V.C., Ferreira A.A., Eberlin M.N., Neves L.A., 2017, Two-point normalization using internal and external standards for atraceable determination of <sup>13</sup>C values of fatty acid methyl esters by gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 418, pp 41–50

**Feliu M.J.**, Edreira M.C., Martin J., 2004, Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics, *Analytica Chimica Acta* 502, pp 241-250

**Fernandes R.**, Koudelka T., Tholey A., Dreves A., 2017, A novel tertiary prep-HPLC method for the isolation of single amino acids for AMS-radiocarbon measurement, *Journal of Chromatography B* 1058, pp 85–92

**Floyd C.R.** & Betancourt P.P., 2010, The excavation of Chrysokamino Chomatas: A preliminary report, *Hesperia: The Journal of the American School of Classical studies at Athens*, Vol. 79, No. 4, pp 465-498

**Foley B.P.**, Dellaporta K., Sakellariou D., Bingham B., Camilli R., Eustice R., Evagelistis D., Ferrini V., Katsaros K., Kourkoumelis D., Mallios A., Micha P., Mindell D., Roman C., Singh H., Switzer D., Theodoulou T., 2007, The 2005 Chios ancient shipwreck survey: new methods for underwater archaeology. *Hesperia*, in press

- Foley B.P.**, Hansson M.C., Kourkoumelis D.P., Theodoulou T.A., 2012, Aspects of Ancient Greek trade re-evaluated with amphora DNA evidence, *Journal of Archaeological Science* 39, pp 389-398
- Ford L.**, Rayner C.M., Blackburn R.S., 2018, Degradation of lucidin: New insights into the fate of this natural pigment present in Dyer's madder (*Rubia tinctorum* L.) during the extraction of textile artefacts, *Dyes and Pigments* 154, pp 290-295
- Fradelos E.**, Fradelou G., Kasidi E., 2014, Pain: Aspects and treatment in Greek antiquity, *Journal of Medical Sciences and Public Health*, Vol.2, No.2, pp 29-36
- Frei K.M.**, Berghe I.V., Frei R., Mannering U., Lyngstrom H., 2010, Removal of natural organic dyes from wool-implications for ancient textile provenance studies, *Journal of Archaeological Science* 37, pp 2136-2145
- Froh J.**, 2004, Archaeological Ceramics Studied by Scanning Electron Microscopy, *Hyperfine Interactions*, 154 (1-4)
- Fu Y.**, Chen J., Li Y.J., Zheng Y.F., Li P., 2013, Antioxidant and anti-inflammatory activities of six flavonoids separated from licorice, *Food Chemistry* 141, pp 1063-1071
- Gaigalas A.** & Halas S., 2009, Stable isotopes (H, C, S) and the origin of Baltic amber. *Geochronometria* 33, pp 33-36
- Galletti G.C.** & Rocco M., 1993, Pyrolysis-GC/MS and Fourier Transform Spectroscopy of amber, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 7 (7): 646
- Gamberini M.C.**, Baraldi C., Palazzoli F., Ribechini E., Baraldi P., 2008, MicroRaman and infrared spectroscopic characterization of ancient cosmetics, *Vibrational Spectroscopy* 47, pp 82-90
- Garnier N.** & Valamoti S.M., 2016, Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Northern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany, *Journal of Archaeological Science* 74, pp 195-206
- Gautier G.** & Colombini M.P., 2007, GC/MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences, *Talanta* 73, pp 95-102

**Gibson L.T.**, 2005, Archaeometry and Antique Analysis, In: *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition), pp 123-127

**Gilbert K.G.**, 2003, Reseda luteola – weld and other sources of flavonoids, *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*

**Giustetto R.**, Wahyudi O., Corazzari I., Turci F., 2011, Chemical stability and dehydration of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment, *Applied Clay Science* 52, pp 41-50

**Giri S.J.**, Diefendorf A.F., Lowell T.V., 2015, Origin and sedimentary fate of plant-derived terpenoids in a small river catchment and implications for terpenoids as quantitative paleovegetation proxies, *Organic Geochemistry* 82, 22–32

**Gohlke R.S.** & McLafferty F.W., 1993, Early Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, Vol. 4, Issue 5, pp 367-371

**Goldenberg L.**, Neumann R., Weiner S., 2014, Microscale distribution and concentration of preserved organic molecules with carbon – carbon double bonds in archaeological ceramics: relevance to the field of residue analysis, *Journal of Archaeological Science* 42, pp 509-518

**Gregg M.W.**, 2009. PhD Thesis, Organic residue analysis and the earliest uses of pottery in the ancient middle east. University of Toronto

**Griffiths P.R.** & De Haseth J.A., 2007. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second Edition. Wiley J. and Sons. New Jersey: Hoboken

**Gross J.H.**, 2011. *Mass Spectrometry: A textbook*. New York: Springer

**Guerra-Doce E.**, 2006, Sobre la función y el significado de la cerámica campaniforme a la luz de los análisis de contenidos, *Trabajos de Prehistoria* 63, No 1, pp. 69-84

**Guyader S.**, Thomas F., Portaluri V., Jamin E., Akoka S., Silvestre V., Remaud G., 2018, Authentication of edible fats and oils by non-targeted C INEPT NMR spectroscopy, *Food Control* 91, pp 216-224

**Hamilakis**, 1991, Food technologies /Technologies of the body: the social context of wine and oil production and consumption in Bronze Age Crete, *World Archaeology*, 31 (1)

**Hammann S.** & Cramp L.J.E., 2018, Towards the detection of dietary cereal processing through absorbed lipid biomarkers in archaeological pottery, *Journal of Archaeological Science* 93, pp 74-81

**Hamm S.**, Bleton J., Connan J., Tchaplal A., 2005, A chemical investigation by headspace SPME and GC-MS of volatile and semi-volatile terpenes in various oilbanyan samples, *Phytochemistry* 66, pp 1499-1514

**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 products in archaeological pottery vessels, *Tetrahedron Letters* 50, pp 5562-5564

**Hansson A.M.** & Isaksson S., 1994, Analyses of charred organic remains, *Laborativ Arkeologi* 7, pp 21-29

**Hansson M.C.** & Foley B.P., 2008, Ancient DNA Fragments inside Classical Greek Amphoras Reveal Cargo of 2400 Year Old Shipwreck, *Journal of Archaeological Science* 35, 1169–1176

**Hayat M.A.**, 1978, *Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy: Biological Applications*, Vol. 6: Wiley J. & sons

**Hayek E.W.H.**, Jordis U., Moche W., Sauter F., 1989, A bicentennial of betulin, *Phytochemistry* Vol.28, No 9, pp. 2229-2242

**Heaton T.H.E.**, 1999, Spatial, Species, and temporal variation in the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Ratios of C3 plants: Implications for Paleodiet Studies, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 26, Issue 6, pp 637-649

**Heron C.**, Evershed R.P., Goad L.J., 1991, Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsheards, *Journal of Archaeological Science* 18, pp 641-659

**Heron C.** & Evershed R.P., 1993, The analysis of organic residues and the study of pottery use, *Archaeological Method and Theory*, Vol.5, pp 247-284

**Historic England**, 2017, *Organic Residue Analysis and Archaeology: Guidance for good practice*

**Hjulstrom B.**, Isaksson S., Hennius A., 2006, Organic geochemical evidence for pine tar production in middle Eastern Sweden during the Roman Iron Age, *Journal of Archaeological Science* 33, pp 283-294

**Hoffman U.**, 1962, The chemical basis of Ancient Greek Vase Painting, *Angewandte Chemie*, Vol.1, No 7, pp 341-414

**Hofreiter M.**, Serre D., Poinar H.N., Kuch M. & Pääbo S., 2001, Ancient DNA. *Nature Review Genetics* 2, pp 353–359

**Horvath C.G.** & Lipsky S.R., 1967, Peak capacity in chromatography, *Analytical Chemistry* 39 (14), pp 1893-1893

**Howell E.** & Ali Esam M.A., 2011, Raman spectroscopy of archaeological and ancient resins: Problems with database construction for applications in conservation and historical provenancing, *Spectrochimica Acta Part A* 80, pp 49–54

**Huang Z.**, Yao P., Zhu Q., Wang L., Zhu Y., 2018, The polystyrene-divinylbenzene stationary phase hybridized with oxidized nanodiamonds for liquid chromatography, *Talanta* 185, pp 221–228

**Iwanicka M.**, Moretti P., Oudheusden S., Sylwestrzak M., Cartechini L., Van den Berg K.J., Targowski P., Miliani C., 2018, Complementary use of Optical Coherence Tomography (OCT) and Reflection FTIR spectroscopy for in-situ non-invasive

monitoring of varnish removal from easel paintings, *Microchemical Journal* 138, pp 7–18

**Jaroslav P.**, Ladislav S., Radovan H., Hrdlickova Kuckova S., 2016, Immunological detection of denatured proteins as a method for rapid identification of food residues on archaeological pottery, *Journal of Archaeological Science* 73, pp 25-35

**Jarvinen R.**, Silvestre A.J.D. , Gil A.M., Kallio H., 2011, Solid state  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR and FT-IR spectroscopic analysis of cuticular fractions of berries and suberized membranes of potato, *Journal of Food Composition and Analysis* 24, pp 334–345

**Kaal J.**, Lopez-Costas O., Martínez Cortizas A., 2016, Diagenetic effects on pyrolysis fingerprints of extracted collagen in archaeological human bones from NW Spain, as determined by pyrolysis-GC-MS, *Journal of Archaeological Science* 65, pp 1-10

**Kamal G.M.**, Wang X., Yuan B., Wang J., Sun P., Zhang X., Liu M., 2016, Compositional differences among Chinese soy sauce types studied by  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy coupled with multivariate statistical analysis, *Talanta* 158, pp 89–99

**Kanthilatha N.**, Boyd W., Dowell A., Mann A., Chang N., Wohlmuth H., Parr J., 2014, Identification of preserved fatty acids in archaeological floor sediments from prehistoric sites at Ban NonWat and Nong Hua Raet in northeast Thailand using gas chromatography, *Journal of Archaeological Science* 46, pp 353-362

**Karapanagiotis I.**, Mantzouris D., Cooksey C., Mubarak M.S., Tsiamyrtzis P., 2013, An Improved HPLC Method Coupled to PCA for the Identification of Tyrian Purple in Archaeological and Historical Samples, *Microchemical Journal* , pp 70–80

**Keeler M.**, 2010. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> edition. Ed: Wiley J. & sons

**Keeling C.I.** & Bohlmann J., 2006, Diterpene resin acids in conifers, *Phytochemistry* 67, pp 2415–2423

**Key F.M.**, Posth C., Krause J., Herbig A., Bos K.I., 2017, Mining Metagenomic Data Sets for Ancient DNA: Recommended Protocols for Authentication, *Trends In Genetics*, Vol. 33, No 8, pp 508-520



**Kiani S.**, Minaei S., Ghasemi-Varnamkhasti M., 2018, Instrumental approaches and innovative systems for saffron quality assessment, *Journal of Food Engineering* 216, 1-10

**Kiderlen M.**, Hein A., Mommsen H., Muller N.S., 2017, Production Sites of Early Iron Age Greek Bronze Tripod Cauldrons: First evidence from Neutron Activation Analysis of Casting Ceramics, *Geoarchaeology: An International Journal*, 32, pp 321-342

**Kilikoglou V.**, Doumas C., Papagiannopoulou A., Sayre E.V., Maniatis Y., Grimanis A.P., 1989. A study of Middle and Late Cycladic Pottery from Akrotiri, in: *Thera and the Aegean World III, Proceedings of the third international congress* 441-448. London: Hardy D.A.

**Kilikoglou V.**, Maniatis Y., Grimanis A.P., 1988, The effect of purification and firing of clays on trace element provenance studies, *Archaeometry* 30, I, pp 37-46

**Kirby-Atkinson J.**, 2017, *The Diversity of Dyes in History and Archaeology*, London: Archetype Publications Ltd

**Knudson K.J.**, Williams H.M., Buikstra J.E., Tomczak P.D., Gordon G.W., Anbar A.D., 2010, Introducing  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  analysis in archaeology: a demonstration of the utility of strontium isotope fractionation in paleodietary studies, *Journal of Archaeological Science* 37, pp 2352-2364

**Koh A.J.**, Betancourt P.P., Pareja M.N., Brogan T.M., Apostolakou V., 2016, Organic residue Analysis of pottery from the dye workshop at Alatsomouri-Pefka, Crete, *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 7, pp 536-538

**Koh A.J.** & Betancourt P.P., 2010, Wine and olive oil from an Early Minoan I Hilltop Fort, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol.10, No.2, pp 15-23

**Koh A.J.** & Birney K.J., 2017, Organic compounds and cultural continuity: The Penn Museum Late Minoan IIIC stirrup jar from Tourloti, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol.17, No. 2, pp. 19-33

**Kolomnikov I.G.**, Efremova A.M., Tikhomirova T.A., Sorokina N.M., Zolotov Y.A., 2018, Early stages in the history of gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1537, 109–117

**Kongkachuichay F.**, Shitangkoon A., Chinwongamorn N., 2012, Studies of dyeing on silk yarn with lac dye: effects of mordants and dyeing conditions, *ScienceAsia* 28, pp 161-166

**Kontopoulos I.** & Sampson A., 2015, Prehistoric diet on the island of Euboea, Greece: An isotopic investigation, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 15, No 3, pp 97-111

**Kopaka K.** & Chaniotakis N., 2003, Just taste additive? Bronze Age salt from Zakros, Crete, *Oxford Journal of Archaeology* 22, 1, pp 53-66

**Kotsonas A.**, Kiriati E., Charalambidou X., Roumpou M., Muller N.S., Bessios M., 2017. *Transport amphorae from Methone: An Interdisciplinary study of production and trade ca. 700 BCE. Panhellenes at Methone*. Germany: Walter de Gruyter GmbH

**Kovács J.**, Moravcová M., Újvári G., Pintér A.G., 2012, Reconstructing the paleoenvironment of East Central Europe in the Late Pleistocene using the oxygen and carbon isotopic signal of tooth in large mammal remains, *Quaternary International* 276-277, 145-154

**Krizova H.**, 2015, Natural dyes: Their past, present, future and sustainability. In Book: *Recent Developments in Fibrous Material Science*, Publisher: Kanina, pp 59-71

**Lachenmeier D.W.**, 2010, Wormwood (*Artemisia absinthium* L.) – A curious plant with both neurotoxic and neuroprotective properties?, *Journal of Ethnopharmacology*, Vol. 131, Issue 1, pp 224-227

**Lambert J.B.**, Santiago-Blay J.A., Anderson K.B., 2008, Chemical Signatures of fossilized Resins and Recent Plant Exudates, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, pp 9608-9616

- Lambert J.B.**, Santiago-Blay J.A., Wu Y., Levy A.J., 2015, Examination of amber and related materials by NMR spectroscopy, *Magnetic Resonance In Chemistry* 53, pp 2-8
- Lambert J.B.**, Tsai C.Y.H., Shah M.C., Hurlley A.E., Santiago-Blay J.A., 2012, Distinguishing amber and copal classes by proton magnetic resonance spectroscopy, *Archaeometry* 54, 2, pp 332-348
- Langenheim J.H.**, 2003, *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany*. Cambridge: Timber Press Inc
- Liang L.** & Zhang Z., 2017, Structure-aware enhancement of imaging mass spectrometry data for semantic segmentation, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 171, pp 259–265
- Li S.**, Shao Q., Lu Z., Duan C., Yi H., Su L., 2018, Rapid determination of crocins in saffron by near-infrared spectroscopy combined with chemometric techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 190, pp 283–289
- Llorens-Molina J.A.**, Vacas González S., Martínez J.S., 2015, Essential oil composition of leaves of *Pistacia lentiscus* L. growing wild in Valencia, *Natural Volatiles & Essential Oils*, 2(4): pp 17-26
- López-Urena S.**, Torres-Lapasió J.R. Donat R., García-Alvarez-Coque M.C., 2018, Gradient design for liquid chromatography using multi-scale optimization, *Journal of Chromatography A*, 1534, pp 32–42
- Lucquin A.**, Colonese A.C., Farrell T.F.G., Craig O.E., 2016, Utilising phytanic acid diastereomers for the characterisation of archaeological lipid residues in pottery samples, *Tetrahedron Letters*, 57, pp 703-707
- Lynch K.B.**, Chen A., Liu S., 2018, Miniaturized high-performance liquid chromatography instrumentation, *Talanta* 177, pp 94–103
- Macchia M.**, Ceccarini L., Molfetta I., Cioni P.L., Flamini G., 2013, Studies on saffron (*Crocus Sativus* L., from Tuscan Maremma (Italy): effects of geographical

origin, cultivation environment and drying method on volatile emission, *International Journal of Food Science and Technology*, Vol. 48, Issue 11, pp 2370-2375

**Macko S.A.**, Engel M.H., Andrusevich V., Lubec G., O'Connell T.C., Hedges R.E.M., 1999, Documenting the diet in ancient human populations through stable isotope analysis of hair, *Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences* Vol. 354, No. 1379, pp 65-76

**Majer J.R.**, 1972, Analytical Mass Spectrometry, *Talanta*, Vol.19, pp 589-621

**Makarewicz C.A.** & Sealy J., 2015, Dietary reconstruction, mobility, and the analysis of ancient skeletal tissues: Expanding the prospects of stable isotope research in archaeology, *Journal of Archaeological Science* 56, 146-158

**Malviya R.**, Bansal V., Pal O.P., Sharma P.K., 2010, High performance liquid chromatography: A short review. *Journal of Global Pharma Technology*, Vol. 2, Issue 5, pp 22-26

**Manzano E.**, Cantarero S., García A., Adroher A., Vilchez J.L., 2016, A multi-analytical approach applied to the archaeological residues in Iberian glasses. Earliest evidences on the consumption of fermented beverages in votive rituals, *Microchemical Journal* 129, 286–292

**Maravelaki-Kalaitzaki P.**, Kallithrakas-Kontos N., 2003, Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete, *Analytica Chimica Acta* 497, 209–225

**Margomenou D.** & Roumpou M., 2011, Storage Technologies as Embedded Social Practices: Studying Pithos Storage in Prehistoric Northern Greece. In Brysbaert A. (ed), *Tracing Social Networks Through Studying Technologies: A Diachronical Perspective from the Aegean*. Routledge: New York

**Marner F.J.**, Freyer A., Lex J., 1991, Triterpenoids from gum mastic, the resin of *Pistacia Lentiscus*, *Phytochemistry*, Vol.30, No 11, pp. 3709-3712

- McCoy V.E.**, Boom A., Solórzano Kraemer M., Gabbott S.E., 2017, The chemistry of American and African amber, copal, and resin from the genus *Hymenaea*, *Organic Geochemistry* 113, pp 43–54
- McGovern P.** & Hall G.R., 2016, Charting a future course for organic residue analysis in archaeology, *Journal of Archaeological Method and Theory*, Vol.23, Issue 2, pp 592-622
- McGovern P.E.**, Glusker D.L., Exner L.J., Hall G.R., 2008. The Chemical Identification of Resinated Wine and a Mixed Fermented Beverage in Bronze-Age Pottery Vessels from Greece. In: *Archaeology Meets Science: Biomolecular Investigations in Bronze Age Greece*. Oxford: Oxbow Books
- McKellar R.C.**, Wolfe A.P., Muehlenbachs K., Tappert R., Engel M.S., Cheng T., Sanchez-Azofeifa G.A., 2011, Insect outbreaks produce distinctive carbon isotope signatures in defensive resins and fossiliferous ambers, *Proceedings of the Royal Society B*, 278, pp 3219-3224
- Medeghini L.**, Mignardi S., De Vito C., Conte A.M., 2016, Evaluation of a FTIR data pretreatment method for Principal Component Analysis applied to archaeological ceramics, *Microchemical Journal* 125, 224–229
- Meier-Augenstein W.**, 1999, Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 842, pp 351-371
- Mena P.**, Cirlini M., Tassotti M., Herrlinger K.A., Dall'Asta C., Del Rio D., 2016, Phytochemical profiling of Flavonoids, Phenolic Acids, Terpenoids, and Volatile Fractions of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract, *Molecules* 21 (11)
- Millard A.R.** and Hedges Robert E.M., 1996, A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 12, pp. 2139-2152
- Milman B.L.**, 2005, Identification of chemical compounds, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 6
- Milman B.L.**, 2015, General Principles of identification by mass spectrometry, *Trends in Analytical Chemistry* 69, 24-35

**Mirti P.** & Davit P., 2004, New developments in the study of ancient pottery by colour measurement, *Journal of Archaeological Science* 31, pp 741-751

**Monnier G.F.**, 2017, A review of infrared Spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications and recent trends, *Journal of Archaeological Science*, In Press

**Montalbani S.**, 2012. PhD: Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and chemometric analysis for the characterization of complex matrices. University of Bologna

**Morales I.**, Neves B., Oporto Z., Piguot O., 2017, Behaviour of Charged Spinning Massless Particles, *Symmetry* 10, 2

**Morkhade D.M.**, 2017, Evaluation of gum mastic (*Pistacia lentiscus*) as a microencapsulating and matrix forming material for sustained drug release, *Asian Journal of Pharmaceutical Science* 12, pp 424-432

**Mozi F.**, Ortiz M.E., Bleckwedel J., De Vuyst L., Pescuma M., 2013, Metabolomics as a tool for the comprehensive understanding of fermented and functional foods with lactic acid bacteria, *Food Research International* 54, pp 1152-1161

**Murata K.**, Yasuda M., Kawata H., 1995, Study of the spatial distribution of backscattered electron from a gold target with a new Monte Carlo simulation, *Journal of Applied Physics* 77(9): pp 4706 - 4713

**Murube J.**, 2013, Ocular cosmetics in ancient times, *The ocular surface*, Vol. 11, No 1

**Naegel L.C.A.** & Cooksey C.J., 2002, Tyrian Purple from Marine Muricids, especially from *Plicopurpura pansa*, *Journal of Shellfish Research*, Vol 21, No 1, pp 193-200

**Nelson M.**, 2014, Did ancient Greeks drink beer? , *Phoenix*, Vol. 68, 1-2, pp 27-46

**Nicolic B.**, Mitic-Culafic D., Vukovic-Gacic B., Knezevic-Vukcevic J., 2011, Modulation of genotoxicity and DNA repair by plant monoterpenes camphor,

eucalyptol and thujone in *Escherichia coli* and mammalian cells, *Food and Chemical Toxicology* 49, pp 2035-2045

**Nielsen C.M.**, Hedges R.E.M., Mann T., Collins M.J., 2000, A preliminary investigation of the application of differential scanning calorimetry to the study of collagen degradation in archaeological bone, *Thermochimica Acta* 365, pp 129-139

**Niessen W.M.A.** & Falck D., 2015, Introduction to Mass Spectrometry, a Tutorial. In book: *Analyzing Biomolecular Interactions by Mass Spectrometry*, 1<sup>st</sup> edition : Kool J. & Niessen W.M.A., pp 1-54

**Nixon W.C.**, Oatley C.W., Pease R.F.W., 1966, Scanning Electron Microscopy, *Physics*, Volume 21, pp 181-247

**Nnaji C.N.**, Williams K.C., Bishop J.M., Verbeck G.F., 2016, Hydrogen as a GC/MS carrier and buffer gas for use in forensic laboratories, *Science and Justice* 55, pp 162-167

**Noble J.V.**, 1966, *Techniques of Painted Attic Pottery*, London: Faber & Faber

**Noll W.**, Holm R., Born L., 1975, Painting of ancient ceramics, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 14, No 9, pp 602-613

**Oatley C.W.**, 1982, The Early History of the Scanning Electron Microscope, *Journal of Applied Physics* 53(2):R1 - R13

**Obisesan K.A.**, Jiménez-Carvelo A.M., Cuadros-Rodríguez L., IRuisánchez I. , Callao M.P., 2017, HPLC-UV and HPLC-CAD chromatographic data fusion for the authentication of the geographical origin of palm oil, *Talanta* 170, pp 413–418

**Okan E.**, Atila C., Akyol A.A., 2015, The production of Chios-style amphorae at a ceramic workshop in Phocaea (Foca), *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 15, Issue 3, pp 259-276

**Oliveira C.** & Morais R., 2014, Estudos de chromatografia aplicados a arqueologia romana, *Revista de Faculdade de Letras*, Vol. XIII, pp 37-60

**Olsen S.L.**, 1988, Applications of Scanning Electron Microscopy in Archaeology, *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 71, pp 357-380

**Oras E.,** Lucquin A., Lougas L, Torv M., Kriiska A., Craig O.E., 2017, The adoption of pottery by north-east European hunter gatherers: Evidence from lipid residue analysis, *Journal of Archaeological Science* 78, pp 112-119

**Oudemans T.F.M.,** 2007, Applying organic residue analysis in ceramic studies- a functional approach, *Journal of Pottery Studies* 23, pp 5-20

**Oudemans T.F.M. & Boon J.J.,** 1991, Molecular Archaeology: analysis of charred (food) remains from prehistoric pottery by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 20, pp 197-227

**Oudemans T.F.M.,** Boon J.J., Botto R.E., 2007, FT-IR and solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR Spectroscopy of charred and non-charred organic residues preserved in Roman Iron Age Vessels from the Netherlands, *Archaeometry*, Vol.49, pp 571-594

**Oudemans T.F.M.,** Eijkel G.B., Boon J.J., 2007, Identifying biomolecular origins of solid organic residues preserved in Iron Age Pottery using DTMS and MVA, *Journal of Archaeological Science* 34, pp 173-193

**Palyvou C.,** 2016. *Akrotiri Thera: An Architecture of Affluence 3.500 years old.* Philadelphia, Pennsylvania: INSTAP Academic Press

**Papadopoulos J.K. & Paspalas A.,** 1999, Mendaian as as Chalkidian wine, *Hesperia*, Vol. 68, No. 2, pp. 161-188

**Papakosta V.,** Smittenberg R.H., Gibbs K., Jordan P., Isaksson S., 2015, Extraction and derivatization of absorbed lipid residues from very small and very old samples of ceramic potsherds for molecular analysis by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) and single compound stable carbon isotope analysis by gas chromatography –combustion– isotope ratio mass spectrometry (GC–C–IRMS), *Microchemical Journal* 123, pp 196–200

**Paraschos S.,** Magiatis P., Gousia P., Economou V., Sakkas H., Papadopoulou C., Skaltsounis A.L., 2011, Chemical investigation and antimicrobial properties of mastic water and its major constituents, *Food Chemistry* 129, pp 907–911



- Pareja N.M.**, Betancourt P.P., Apostolakou V., Brogan T.M., Koj A., 2016, Aegean Dyes: Unearthing the colors of ancient Minoan textiles, *Expedition*, Vol. 58, No. 3
- Park J.**, Yun E., Kang H., Ahn J., Kim G., 2016, IR and Py-GC/MS examination of amber relics excavated from 6<sup>th</sup> century royal tomb in Korean Peninsula, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 165, pp 114-119
- Pasquini C.**, 2018, Near Infrared Spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives – A review, *Analytica Chimica Acta*, In Press
- Pastorelli G.**, 2009. Dottorato di ricerca: Archaeological Baltic amber. Degradation mechanisms and conservation measures. – Università di Bologna
- Pastorova I.**, Oudemans T.F.M., Boon J.J., 1993, Experimental polysaccharide chars and their “fingerprints” in charred archaeological food residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25, pp 63-75
- Pavlidis N.** & Karpozilos A., 2004, The treatment of cancer in Greek antiquity, *European Journal of Cancer* 40, pp 2033-2040
- Pecci A.**, Angel Cau Ontiveros M., Garnier N., 2013, Identifying wine and oil production: Analysis of residues from Roman and Late Antique plastered vats, *Journal of Archaeological Science* 40, 4491-4498
- Pecci A.**, Clarke J., Thomas M., Muslin J., Van der Graaff I., Toniolo L., Miriello D., Crisci G.M., Buonincontri M., Di Pasquale G., 2017, Use and reuse of amphorae. Wine residues in Dressel 2-4 amphorae from Oplontis Villa B (Torre Annunziata, Italy), *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 12, pp 515-521
- Perez-Arantegui J.**, Ribechini E., Cepria G., Degano I., Colombini M.P., Paz-Peralta J., Ortiz-Palomar E., 2009, Colorants and oils in Roman make-ups—an eye witness account, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 28, No. 8
- Pestle W.J.**, 2010, Chemical, elemental, and isotopic effects of acid concentration and treatment duration on ancient bone collagen: an exploratory study, *Journal of Archaeological Science* 37, pp 3124-3128

**Peyne J.**, Gharzouni A., Sobrados I., Rossignol S., 2018, Identifying the differences between clays used in the brick industry by various methods: Iron extraction and NMR spectroscopy, *Applied Clay Science* 160, pp 290-298

**Pierluigi R.**, Hugo G., George H.N., Tadele S., 2014, Dating beeswax pictograms from Gode Roriso in Ethiopia, *Journal of Archaeological Science* 49, pp 206-212

**Pietrzak S.**, 2012. PhD Thesis. Wood tar in the Dnieper and Elbe Communities: VI-II Millenium B.C. Adam Mickiewicz University

**Pingarron L.B.**, Butron A.O., Pecci A., 2014, Los residuos quimicos. Indicadores arqueologicos para entender la produccion, preparacion, consumo y almacenamiento de alimentos en Mesoamerica, *Anales de antropologia* 48-I, pp 201-239

**Pitsikas N.**, 2016, Constituents of saffron (*Crocus Sativus* L.) as potential candidates for the Treatment of Anxiety Disorders and Schizophrenia, *Molecules* 21, 303

**Ponting M.**, 2013, The scanning electron microscope and the archaeologist, *Physics education*, Vol.39, 2

**Poulain M.**, Baeten J., De Clercq W., De Vos D., 2016, Dietary Practices at the castle of Middelburg, Belgium: Organic residue analysis of 16<sup>th</sup> to 17<sup>th</sup> century ceramics, *Journal of Archaeological Science* 67, pp 32-42

**Prasetya C.**, Syaufina L., Santosa G., 2017, The effect of various types of forest fires on pine resin productivity in Gunung Walat University forest, Sukabumi, Indonesia. *Biodiversitas*, Vol 18, No 1, pp 476-482

**Price T.D.**, Burton J.H., Bentley R.A., 2002, The characterisation of biologically-available strontium isotope ratios for investigation of prehistoric migration, *Archaeometry* 44, pp 117–135

**Prioreschi P.**, Heaney R.P., Brehm E., 1998, A quantitative assessment of ancient therapeutics: poppy and pain in the Hippocratic Corpus, *Medical Hypotheses* 51, pp 325-331

**Psaraki K.**, Roumpou M., Aravantinos V., Kalogeropoulos N., 2013, Food storage and household economy at Late Early Helladic Thebes, An interdisciplinary approach. In: *Diet, Economy and Society in the Ancient Greek World: Towards a Better Integration of Archaeology And Science*. Leuven: Peeters

**Puchinger L.**, Sauter F., Leder S., Varmuza K., 2007, Studies in organic Archaeometry VII – Differentiation of wood and bark pitches by pyrolysis capillary gas chromatography (Py-CGC), *Annali di Chimica* 97, pp 513-525

**Quercia A.**, 2008. *Uomini, piante e animali nella dimensione del sacro (I residui organici nella ceramica. Stato degli studi e prospettive di ricerca)*. Bari: Edipuglia

**Quinn P.**, Day P., Kilikoglou V., Faber E., Katsarou-Tzevelaki S., Sampson A., 2010, Keeping an eye on your pots: the provenance of Neolithic ceramics from the cave of Cyclops, Youra, Greece, *Journal of Archaeological Science* 37, pp 1042-1052

**Quinones R.**, Iuliucci R.J., Behnke G., Brown R., Shoup D., Riedel T.M., Plavchak C., Lininger B.E., Spehar J.M., 2018, Moving towards fast characterization of polymorphic drugs by solid-state NMR-spectroscopy, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 148, pp 164-169

**Rachmatullin I.Z.**, Efimov S.V., Margulis B.Y., Klochkov V.V., 2017, Qualitative and quantitative analysis of oil samples extracted from some Bashkortostan and Tatarstan oilfields based on NMR Spectroscopy data, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 156, pp 12-18

**Raff J.**, 2017, Genetics: Ancient DNA Clarifies Population Histories of the Northeastern Margin of North America, *Current Biology*, Vol. 27, Issue 20, pp 1116-1118

**Raven A. M.**, Van Bergen P. F., Stott A.W., Dudd, S. N. & Evershed R. P., 1997, Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40-41, pp. 267-285

**Ravisankar R.**, Kiruba S., Shamira C., Naseerutheen A., Balaji P.D., Seran M., 2011, Spectroscopic techniques applied to the characterization of recently excavated ancient potteries from Thiruverkadu Tamilnadu, India, *Microchemical Journal* 99, pp 370–375

**Reber E. A.** and Evershed R. P., 2004. Identification of maize in absorbed organic residues: a cautionary tale. *Journal of Archaeological Science* 31 (4), pp 399-410

**Redígolo M.M.**, Amaral P.O., Leão C., Crepaldi C., Russo T., De Mendonça V., Munita C.S., Bustillos O.V., 2015, Py-GC/MS Applied to the identification of synthetic resins in Brazilian paintings, *International Nuclear Atlantic Conference*

**Regert M.**, Alexandre V., Thomas N., Lattuati-Derieux A., 2006, Molecular Characterisation of birch bark tar by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry : A new way for identifying archaeological glues, *Journal of Chromatography A*, 1101, pp 245-253

**Regert M.**, Colinart S., Degrand L. and Decavallas O., 2001, Chemical alteration and use of beeswax through time: Accelerated ageing tests and Analysis of archaeological samples from various environmental contexts. *Archaeometry*, 43 (4), pp 549-569

**Regert M.** & Rolando C., 2002, Identification of Archaeological Adhesives Using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry* 74(5), pp 965-975

**Ribechini E.**, Modugno F., Colombini M.P., Evershed R.P., 2008, Gas chromatographic and mass spectrometric investigations of organic residues from Roman glass unguentaria, *Journal of Chromatography A*, 1183, pp 158–169

**Ribeiro-Santos R.**, Carvalho-Costa D., Cavaleiro C., Costa H.S., Goncalves Albuquerque T., Conceicao-Castilho M., Ramos F., Nathalia R.M., Sanches-Silva A., 2015, A novel insight on an ancient aromatic plant: The rosemary (*Rosemarinus Officinalis* L.), *Trends in Food Science & Technology* 45, pp 355-368

**Riley F.R.**, 2002, Olive oil production on Bronze Age Crete: Nutritional Properties, processing methods and storage life of Minoan olive oil. *Oxford Journal of Archaeology*, 21 (1): pp 63-75

**Roffet-Salque M.**, Dunne J., Altoft D.T., Casanova E., Cramp L.J.E., Smyth J., Whelton H.L., Evershed R.P., 2017, From the inside out: Upscaling organic residue

analyses of archaeological ceramics, *Journal of Archaeological Science: Reports* 16, pp 627–640

**Romanus K.**, 2008, PhD. Residue analysis on organic remains in archaeological artefacts. Katholieke Universiteit Leuven.

**Romanus K.**, Baeten J., Poblome J., Accardo S., Degryse P., Jacobs P., De Vos D., Waelkens M., 2009, Wine and olive oil permeation in pitted and non pitted ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos, Turkey, *Journal of Archaeological Science* 36, pp 900-909

**Romero – Noguera J.**, Martin-Sanchez I., Lopez-Miras M., Ramos-Lopez J.M., Bolivar-Galiano F., 2010, Biodeterioration patterns found in dammar resin used as art material, *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol 13, Issue 3

**Ross M.S.F.**, 1978, Application of high-performance liquid chromatography to the analysis of volatile oils, *Journal of Chromatography*, 160, pp 199-204

**Roumpou M.**, 2017. Organic Residue Analysis. *Ayia Sotira: A Mycenaean Chamber Tomb Cemetery in the Nemea Valley, Greece* In Smith R. A. K., Dabney M.K., Pappi E., Triantaphyllou S. & Wright J.C. (eds) , INTAP Academic Press

**Roumpou M.**, Heron C., Andreou S., Kotsakis K., 2003, Organic residues in storage vessels from the Toumba Thessalonikis. In Gibson A. (ed.) *Prehistoric Pottery. People, Pattern and purpose*. BAR International Series 1156. Archaeopress, Oxford

**Roumpou M.**, Muller N.S., Kalogeropoulos N., Kilikoglou V., 2013. An interdisciplinary approach to the study of cooking vessels from Bronze Age Akrotiri, Thera. In : *Diet, economy and society in the Ancient Greek World*. Leuven: Peeters

**Roumpou M.**, Psaraki K., Aravantinos V., Heron C, 2007, Early Bronze Age Cooking Vessels from Thebes: Organic residue analysis and archaeological implications. In: *Cooking Up the Past: Food and culinary practices in the Neolithic and Bronze Age Aegean*. Oxford: Oxbow Books

**Ruffell A.**, 2002, Remote Detection and Identification of Organic remains: An assessment of Archaeological Potential, *Archaeological Prospection* 9, pp 115-122

**Rymsza T.**, Ribeiro E.A., Das Chagas L.F., De Carvalho S., Bhattacharjee T., De Azevedo Canevari R., 2018, Human papillomavirus detection using PCR and ATR-FTIR for cervical cancer screening, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 196, pp 238–246

**Sacchi R.**, Paduano A., Caporaso N., Picariello G., Romano R., Addeo F., 2018, Assessment of milk fat content in fat blends by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy analysis of butyrate, *Food Control* 91, pp 231-236

**Sahu P.K.**, Ramiseti N.R., Cecchi T., Swain S., Patro C.S., Panda J., 2018, An overview of experimental designs in HPLC method development and validation, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 147, pp 590–611

**Saliu F.**, Degano I., Colombini M.P., 2014, Identification of triacylglycerols in archaeological organic residues by core–shell reversed phase liquid chromatography coupled to electrospray ionization-quadrupole-time of flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1346, pp 78-87

**Sarac N.** & Sen B., 2014, Antioxidant, mutagenic, antimutagenic activities and phenolic compounds of Liquidambar Orientalis Mill. Var. Orientalis, *Industrial Crops and Products* 53, pp 60-64

**Sarker T.C.**, Incerti G., Spaccini R., Piccolo A., Mazzoleni S., Bonanomi G., 2018, Linking organic matter chemistry with soil aggregate stability: Insight from <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, *Soil Biology and Biochemistry* 117, pp 175–184

**Sarmiento A.**, Pérez-Alonso M., Olivares M., Castro K., Martínez-Arkarazo I., Fernández L.A., Madariaga J.M., 2011, Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, pp 3601–3611

**Satyal P.**, Jones T.H., Lopez E.M., McFeeters R.L., Awadh Ali N.A., Mansi I., Al kaf A.G., Setzer W.N., 2017, Chemotypic Characterization and Biological Activity of *Rosmarinus officinalis*, *Foods*, 6, 20, pp 1-15

**Saul H.**, Wilson J., Heron C.P., Glykou A., Hartz S., Craig O.E., 2012, A systematic approach to the recovery and identification of starches from carbonised deposits on ceramic vessels, *Journal of Archaeological Science* 39, pp 3483-3492

**Scheu A.**, 2017, Neolithic animal domestication as seen from ancient DNA, In Press

**Schlossman M.L.** & McCarthy J.P., 1978, Lanolin and its derivatives, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol 55, Issue 4, pp 447-450

**Schnorr S.L.**, Sankaranarayanan K., Lewis C.M, Warinner C., 2016, Insights into human evolution from ancient and contemporary microbiome studies, *Current Opinion in Genetics & Development*, Vol. 41, pp 14-26

**Sealy J.**, Johnson M., Richards M., Nehlich O., 2014, Comparison of two methods of extracting bone collagen for stable carbon and nitrogen isotope analysis: comparing whole bone demineralization with gelatinization and ultrafiltration, *Journal of Archaeological Science* 47, pp 64-69

**Sengupta A.** & Behera J., 2014, Comprehensive view on chemistry, manufacturing and applications of lanolin extracted from wool pretreatment, *American Journal of Engineering Research*, Vol 3, Issue 7, pp 33-43

**Scrimgeour C.M.**, 2002, Measurement and applications of stable isotopes in fatty acids, *European Journal of Lipid Science and Technology* 104, pp 57-59

**Shillito L.M.**, Almond M.J., Wicks K., Marshal L.J.R., Matthews W., 2009, The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples, *Spectrochimica Acta Part A* 72, pp 120-125

**Sipponen A.**, 2013. PhD Thesis. Coniferous resin salve, ancient and effective treatment for chronic wounds – laboratory and clinical studies. University of Helsinki

**Skoog D.A.**, Holler F.J., Crouch S.R, 2007, *Principles of Instrumental Analysis* (Sixth Edition). Canada: David Harris

- Soucémariadin L.N.**, Erhagen B., Nilsson M.B., Öquist M.G., Immerzeel P., Schleucher J., 2017, Two dimensional NMR spectroscopy for molecular characterization of soil organic matter: Application to boreal soils and litter, *Organic Geochemistry* 113, pp 184–195
- Spiteri C.**, Heron C., Craig O., 2011, Characterising archaeological ceramics: A biomolecular approach, In: *Archaeological Ceramics: A Review of Current Research*. Oxford: BAR Publishing
- Spoto G.** & Grasso G., 2011, Spatially Resolved Mass Spectrometry in the study of art and archaeological objects, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No. 6
- Stacey R.J.**, 2009, Organic residues: Origins, Analysis and scope – An overview for the archaeological ceramist. *The old potter's almanack*, Vol.14, No.1
- Stanley H.A.** & Krigbaum J., 2003, Bone Chemistry and Bioarchaeology, *Journal of Anthropological Archaeology* 22, pp 193–199
- Steele V.J.**, Stern B., Stott A.W., 2010, Olive oil or lard?: Distinguishing plant oils from animal fats in the archaeological record of the eastern Mediterranean using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24, pp 3478-3484
- Steele V.J.** & Stern B., 2017, Red Lustrous Wheelmade ware: Analysis of organic residues in Late Bronze Age trade and storage vessels from the eastern Mediterranean, *Journal of Archaeological Science: Reports* 16, pp 641–657
- Stern B.**, Clelland S.J., Nordby C.C., Urem-Kotsou D., 2006, Bulk stable isotopic ratios in archaeological birch bark tars, *Applied Geochemistry* 21, pp 1668-1673
- Stern B.**, Heron C., Lampert Moore C.D., Pollard A.M., 2008, Bulk stable light isotopic ratios in recent and archaeological resins: Towards detecting the transport of resins in antiquity?, *Archaeometry*, Vol 50, Issue 2, pp 351-370
- Stuart B.H.**, 2005, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Ed: Wiley J. & sons
- Sturm H.**, Schartel B., Weiß A., Braun U., 2012, SEM/EDX: Advanced investigation of structured fire residues and residue formation, *Polymer Testing* 31, pp 606–619



- Surowiec I.**, Szostek B., Trojanowicz M., 2007, HPLC/MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archaeological objects, *Journal of Separation Science* 30, pp 2070-2079
- Sytar O.**, Hemmerich I., Zivcak M., Rauh C., Brestic M., 2018, Comparative analysis of bioactive phenolic compounds composition of 26 medicinal plants, *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, pp 631-641
- Takano Y.**, Chikaraishi Y., Ohkouchi N., 2015, Isolation of underivatized amino acids by ion-pair high performance liquid chromatography for precise measurement of nitrogen isotopic composition of amino acids: Development of comprehensive LC × GC/C/IRMS method, *International Journal of Mass Spectrometry* 379, pp 16–25
- Tamburini D.**, Qucejko J.J., Modugno F., Colombini M.P., 2014, Characterisation of archaeological waterlogged wood from Herculaneum by pyrolysis and mass spectrometry, *International Biodeterioration & Biodegradation* 86, pp 142-149
- Tamburini D.**, Lucejko J.J., Ribechini E., Colombini M.P., 2016, New markers of natural and anthropogenic chemical alteration of archaeological lignin revealed by in situ pyrolysis/silylation-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 118, pp 249-158
- Tanasi D.**, Greco E., Di Tullio V., Capitani D., Gulli D., Ciliberto E., 2017, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NMR 2D-TOCSY, ATR FT-IR and SEM-EDX for the identification of organic residues on Sicilian prehistoric pottery, *Microchemical Journal* 135, pp 140–147
- Tappert R.**, McKellar R.C., Wolfe A.P., Tappert M.C., Ortega-Blanco J., Muehlenbachs K., 2013, Stable carbon isotopes of C3 plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, pp 240-262
- Tarquini G.**, Cesaro S.N., Campanella L., 2014, Identification of oil residues in Roman amphorae (Monte Testaccio, Rome): A comparative FTIR spectroscopic study of archeological and artificially aged samples, *Talanta* 118, pp 195–200

**Thammana M.**, 2016, A Review on High Performance Liquid Chromatography, Research & Review, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, Vol 5, Issue 2, pp 22-28

**Theophanides T.**, 2012, Introduction to Infrared Spectroscopy. In book: *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. Ed: In Tech

**Thomson J.J.**, 1897, Cathode Rays, *Philosophical Magazine*, 44:293

**Tomassetti M.**, Marini F., Bucci R., Campanella L., 2016, A survey on innovative dating methods in archaeometry with focus on fossil bones, *Trends in Analytical Chemistry* 79, pp 371-379

**Topuz O.K.**, Ozvural E.B., Zhao Q., Huang Q., Chikindas M., Golukcu M., 2016, Physical and antimicrobial properties of anise oil loaded nanoemulsions on the survival of foodborne pathogens, *Food Chemistry* 203, 117-123

**Tsuge S.** & Ohtani H., 1997, Structural Characterization of polymeric materials by Pyrolysis-GC/MS, *Polymer Degradation and Stability*, 58, 109-130

**Turk M.**, Mathe C., Fabiano-Tixier A.S., Carnaroglio D., Chemat F., 2018, Parameter Optimization in micro-wave assisted distillation of frankincense essential oil, *C.R.Chimie* 21, pp 622-627

**Urem-Kotsou D.**, Kotsakis K., Beck C.W., Stout E.C., 2008, Organic Residues from the Late Neolithic Makriyalos Cooking Pots, *Proceedings of the 4th Symposium of the Hellenic Society for Archaeometry*. National Hellenic Research Foundation, Athens

**Urem-Kotsou D.**, Stern B., Heron C., Kotsakis K., 2015, Birch-Bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece, *Antiquity* 76, 294, pp 962-967

**Vahedi M.**, Kabiri M., Salami S.A., Rezaeost H., Mirzaie M., Kanani M.R., 2018, Quantitative HPLC-based metabolomics of some Iranian saffron (*Crocus Sativus L.*) accessions, *Industrial Crops and Products* 118, pp 26-29

**Valamoti S.M.**, 2012, Healing with Plants in Prehistoric Northern Greece. A Contribution from Archaeobotany, *Offa* 69/70, pp 479–494

- Van Asten A.**, 2002, The importance of GC and GC-MS in perfume analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 21, No 9/10, pp 698-708
- Van Renterghem P.**, Polet M., Brooker L., Van Gansbeke W., Van Eenoo P., 2012, Development of a GC/C/IRMS method – Confirmation of a novel steroid profiling approach in doping control, *Steroids* 77, 1050–1060
- Vasileiadou A.**, Karapanagiotis I., Zotou A., 2006, Determination of Tyrian purple by high performance liquid chromatography with diode array detection – *Journal of Chromatography A*, 1448, 67–72
- Villela A.**, Van der Klift E.J.C., Matheussens E.S.G.M., Derksen G.C.H., Zuilhof H., Van Beek T.A., 2011, Fast chromatographic separation for the quantitation of the main flavones dyes in Reseda luteola L., *Journal of Chromatography A*, 1218, pp 8544-8550
- Vlaisavljevic S.**, Sibul F., Sinka I., Zupko I., Ocsovszki I., Jovanovic-Santa S., 2018, Chemical composition, antioxidant and anticancer activity of licorice from Fuska Gora locality, *Industrial Crops and Products*, Vol. 122, pp 217-224
- Voudouri D.** & Tesseromatis C., 2015, Perfumery from Myth to Antiquity, *International Journal of Perfume and Pharmacy*, Vol 3, No 2, pp 41-55
- Vysochina G.I.**, Kukushkina T.A., Vasfilov E.S., 2013, Biologically active substances in Filipendula ulmaria (L.) Maxim. Growing in the Middle Urals, *Chemistry for Sustainable Development* 21, pp 369-374
- Wagner-Wysiecka E.**, 2018, Mid-infrared spectroscopy for characterization of Baltic amber (succinite), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 196, pp 418-431
- Wang X.**, Harrington P.B., Baugh S.F., 2018, Effect of preprocessing high-resolution mass spectra on the pattern recognition of Cannabis, hemp, and liquor, *Talanta* 180, pp 229-238
- Wei S.**, Pintus V., Schreiner M., 2013, A comparison study of alkyd resin used in art works by Py-GC/MS: The influence of aging. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis* 104, pp 441-447

**Weyrich L.S.**, Dobney K., Cooper A., 2015, Ancient DNA analysis of dental calculus, *Journal of Human Evolution* 79, pp 119-124

**Wiktorowicz C.J.**, Arnold B., Wiktorowicz J.E., Murray M.L., Kurosky A., 2017, *Journal of Archaeological Science* 78, pp 29-39

**Williams R.**, Nauman C., Zhu J., 2017, The effects of resin tapping on the radial growth of masson pine trees in South China – A case study, *Agricultural Research & Technology*, Vol 8, Issue 2

**Wollinger W.**, Fernandes J.L.N., Queiroz Júnior L.H.K., Garrido B.C., De Aquino Neto F.R., 2018, Improving quantitative <sup>13</sup>C NMR performance by an adiabatic Scheme, *Microchemical Journal*, In Press

**Wu G.**, Terol J., Ibanez V., Talon M., 2018, Genomics of the origin of Citrus, *Nature* 554

**Xie S.**, Hu C., Li L., Zhang J., Fu N., Wang B., Yuan L., 2018, Homochiral metal-organic framework for HPLC separation of enantiomers, *Microchemical Journal* 139, pp 487–491

**Yang L.**, Wang G., Wang M., Jiang H., Chen L., Zhao F., Qiu F., 2014, Indole alkaloids from the roots of *Isatis indigotica* and their inhibitory effects on nitric oxide production, *Fitoterapia* 95,175–181

**Yang Y.**, 2011. PhD, Ancient protein identification and Mass Spectrometry Data Analysis. University of York - Biology

**Yekta S.S.**, Hedenstrom M., Stehr J.E., Dario M., Hertkorn N., Bjorn A., 2018, Pretreatment of anaerobic digester samples by hydrochloric acid for solution-state <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopic characterization of organic matter, *Chemosphere* 199, pp 201-209

**Zaffino C.**, Guglielmi V., Faraone S., Vinaccia A., Bruni S., 2015, Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. Brochantite and posnjakite as a case study,

*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, pp 1076–1085

**Zaidel D.W.**, 2018, Culture and art: Importance of art practice, not aesthetics, to early human culture. In: *The arts and the brain: Psychology and Physiology Beyond Pleasure*. Vol.237, 1<sup>st</sup> edition. Christensen J. – Gomila A: Academic press

**Zareva S.** & Kuleff I., 2010, The application of the derivative IR-spectroscopy and HPLC–ESI-MS/MS in the analysis of archaeology resin, *Spectrochimica Acta Part A* 76, pp 283–286

**Zavahir J.S.**, Nolvachai Y., Marriott P.J., 2018, Molecular spectroscopy - Information rich detection for gas chromatography, *Trends in Analytical Chemistry* 99, pp 47-65

**Zeeuw J.** & Luong J., 2002, Developments in stationary phase technology for gas chromatography, *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, issues 9-10, pp 594-607

**Zhou W.**, Apkarian R.P., Wang Z.L., Joy D., 2006, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In book: *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications*, pp 1- 40

**Zielinski A.T.**, Kourtchev I., Bortolini C., Fuller S.J., Giorio C., Popoola O.A.M. , Bogialli S. , Tapparo A., Jones R.L. , Kalberer M., 2018, A new processing scheme for ultra-high resolution direct infusion mass spectrometry data, *Atmospheric Environment*, Volume 178, pp 129- 139

### Ελληνική Βιβλιογραφία:

**Αμπατζόπουλος Ι.**, 2013. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Ανάπτυξη και σύγκριση αναλυτικών μεθόδων για τον προσδιορισμό αντιδιαβητικών φαρμάκων σε σκευάσματα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

**Γαρδέλη Χ**, 2009, Διδακτορική Διατριβή. Μελέτη της χημικής σύστασης αιθερίων ελαίων ορισμένων αρωματικών φυτών της Ελληνικής χλωρίδας. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

**Δημητρακούδη Ε.**, 2009, Διδακτορική Διατριβή. Προσδιορισμός χημικής σύστασης οργανικών καταλοίπων σε αρχαία κεραμικά σκεύη. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

**Ιωακείμογλου Ε.**, 2004, *Τα οργανικά υλικά στην Τέχνη και την Αρχαιολογία*

**Καρτσωνάκη Ε.**, 2012. Διδακτορική Διατριβή. Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την ανάλυση οργανικών υλικών σε αρχαιολογικά και ιστορικά αντικείμενα με τη φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR). Πανεπιστήμιο Κρήτης.

**Κατσιλα Θ.**, 2011, Διδακτορική Διατριβή. In vivo Βιολογική αξιολόγηση και φαρμακοκινητική μελέτη με χρήση HPLC-MS-MS του leuprolide και αναλόγων του που εμπλέκονται στη θεραπεία του καρκίνου. Πανεπιστήμιο Πατρών

**Λυριτζής Ι.**, 2007, *Φυσικές Επιστήμες στην Αρχαιολογία*. Τυπωθήτω – Δαρδάνος Γ., Αθήνα

**Μπέσιος Μ.**, Τζιφόπουλος Γ.Ζ., Κοτσώνας Α., 2012. *Μεθώνη Πιερίας Ι: Επιγραφές, χαράγματα και εμπορικά σύμβολα στη Γεωμετρική και αρχαϊκή κεραμική από το Υπόγειο της Μεθώνης Πιερίας στη Μακεδονία*. Θεσσαλονίκη: Κέντρο Ελληνικής Γλώσσας

**Νοδαρας Ε.**, 2014, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Χημειομετρική πρόβλεψη περιεκτικότητας αρωματικών συστατικών με μεσαία πετρελαϊκά κλάσματα από δεδομένα υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Πολυτεχνείο Κρήτης

**Οικονόμου Ν.**, 2012, Πτυχιακή Εργασία. Ερυθρόδανο το βαφικό & ο πρώτος συναιτερισμός στην Ελλάδα. ΤΕΙ Πειραιά, Τμήμα Κλωστοϋφαντουργίας

**Στρατής Ι.**, Ζαχαριάδης Γ., Σαμανίδου Β. & Θεοδωρίδης Γ., 2004. *Ειδικές Μέθοδοι Διαχωρισμού και Χημικής Ανάλυσης*. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη

**Τσιάπα Ε.**, 2008. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Φασματοσκοπία Υπερύθρου και εφαρμογές στην οφθαλμολογία. Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δικτυογραφία:

**Bogdanov S.**, 2016, Beeswax: Production, Properties, Composition, Control, [https://www.researchgate.net/publication/304012435\\_Beeswax\\_Production\\_Properties\\_Composition\\_Control](https://www.researchgate.net/publication/304012435_Beeswax_Production_Properties_Composition_Control)

**Edwards J.C.**, 2009, Principles of NMR. [https://www.researchgate.net/publication/268026544\\_Principles\\_of\\_NMR](https://www.researchgate.net/publication/268026544_Principles_of_NMR)

**Ehrelinger J.R.** & Rundel P.W., 1989, Stable isotopes: History, Units and Instrumentation. In: Stable isotopes in Ecological Research [https://www.researchgate.net/publication/279415961\\_Stable\\_IsotopesHistory\\_Units\\_and\\_Instrumentation](https://www.researchgate.net/publication/279415961_Stable_IsotopesHistory_Units_and_Instrumentation)

**Glascock M.D.**, 2016, Compositional Analysis in Archaeology, <http://www.oxfordhandbooks.com/view/10.1093/oxfordhb/9780199935413.001.0001/oxfordhb-9780199935413-e-8>

**Hansson A.M.** & Isaksson S., 1994, Analyses of charred organic remains, [https://www.archaeology.su.se/polopoly\\_fs/1.169025.1393842751!/menu/standard/file/LA7.Hansson.Isaksson.pdf](https://www.archaeology.su.se/polopoly_fs/1.169025.1393842751!/menu/standard/file/LA7.Hansson.Isaksson.pdf)

**Khanjian H.**, Schilling M., Maish J., 2013, FTIR and Py-GC/MS investigation of archaeological amber objects from the J.Paul Getty museum, <http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2013/Khanjian-28-08-2012.pdf>

**Kuleff I.**, <http://7ncc.unionchem.org/presentations/7NCC-P4-I%20Kuleff.pdf>

**Levitar A.**, 2014, NMR Spectroscopy, [file:///C:/Users/user/Downloads/NMR\\_Spec.pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/NMR_Spec.pdf)

**Notarstefano F.**, 2016, Il contributo delle analisi chimiche dei residui organici alla ricostruzione delle abitudini alimentari nel Salento antico, <http://docplayer.it/23791265-Il-contributo-delle-analisi-chimiche-dei-residui-organici-alla-ricostruzione-delle-abitudini-alimentari-nel-salento-antico.html>

**Piantanida A.G.** & Barron A.R., 2014, Principles of Gas Chromatography, <file:///C:/Users/user/Downloads/principles-of-gas-chromatography-2.pdf>

**Stashenko E.** & Ren J., 2014, Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: Advances in Gas Chromatography <https://www.intechopen.com/books/advances-in-gas-chromatography/gas-chromatography-mass-spectrometry>

**Techer M.A.**, Clémencet J., Simiand C., Turpin P., Garnery L., Reynaud B., Delatte H., 2017, Genetic diversity and differentiation among insular honey bee populations in the southwest Indian Ocean likely reflect old geographical isolation and modern introduction <http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0189234>

**Tiziano Mannoni**, 2005, Arqueología, Arqueometría e Historia de la Cultura Material, *Arqueometría y Arqueología Medieval*, <http://www.biblioarqueologia.com/articulo.php?id=334>

**Vavra N.**, 2009. Amber, fossil resins and copal – Contributions to the terminology of fossil plant resins, [https://www.zobodat.at/pdf/DENISIA\\_0026\\_0213-0222.pdf](https://www.zobodat.at/pdf/DENISIA_0026_0213-0222.pdf)

**Ρούμπου Μ.**, 2009, Organic residue analysis in pottery vessels from Drakaina Cave, [http://www.drakainacave.gr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=56&Itemid=64&lang=en](http://www.drakainacave.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=56&Itemid=64&lang=en)

**Τζιφόπουλος Γ.Ζ.**, 2013, Γράμματα από το Υπόγειο. [http://www.lit.auth.gr/sites/default/files/grammata\\_apo\\_to\\_ypogeio.pdf](http://www.lit.auth.gr/sites/default/files/grammata_apo_to_ypogeio.pdf)

**Χαμηλάκης Ν. Σ.**, <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/stoc/files/>