

Cibi, bevande, profumi e molto altro. Le sostanze organiche nei reperti archeologici

Silvia Bruni*

SUNTO – Tra i molteplici materiali che possono essere rinvenuti in uno scavo archeologico, i cosiddetti residui organici, ovverosia resti di materiali costituiti in prevalenza da composti del carbonio, rappresentano una classe di grande interesse per la ricostruzione delle conoscenze e delle usanze di una data popolazione, ma al tempo stesso una sfida per coloro che si occupano di analisi chimiche. Infatti, se grande è la varietà degli usi dei materiali in oggetto, potendo trattarsi di alimenti, balsami, adesivi e molto altro ancora, i residui stessi sono talora massivi, ma sovente presenti in tracce invisibili a occhio nudo, ad esempio assorbite nelle pareti di recipienti ceramici. Questo testo vuole offrire una rassegna delle principali classi di residui organici archeologici, mettendo in luce come le moderne tecniche di analisi chimica strumentale ne consentano l'identificazione con elevata sensibilità e specificità.

PAROLE CHIAVE – Residui organici archeologici; Analisi chimiche.

ABSTRACT – Among the numerous materials that can be found in an archaeological site, the so-called organic residues, i.e. remains of materials mainly made up of carbon compounds, represent a very interesting class for the reconstruction of the knowledge and uses of a given population. At the same time, nevertheless, they represent a challenge for those involved in chemical analysis. Indeed, if a large variety of materials are encountered, ranging from food to ointments or adhesives and more, the residues themselves can be massive, but more often present only as traces not visible to the naked eye, for example absorbed into the walls of ceramic vessels. The present text intends to offer a survey of the main classes of archaeological organic residues, highlighting how modern instrumental chemical analysis techniques allow their identification with notable sensitivity and specificity.

KEYWORDS – Archaeological organic residues; Chemical analysis.

* Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica. E-mail: silvia.bruni@unimi.it. Relazione tenuta il 7 marzo 2024.

1. L'ANALISI CHIMICA DEI RESIDUI ORGANICI ARCHEOLOGICI

Lo studio dei cosiddetti “residui organici” in ambito archeologico sta assumendo importanza sempre crescente, tanto da aver portato gli specialisti del settore a coniare un apposito acronimo derivato dall'espressione anglosassone, ossia ORA (da *Organic Residue Analysis*), per indicare lo studio della composizione di questa particolare classe di materiali. Si tratta tuttavia di una classe estremamente ampia e i materiali che ne fanno parte sono sostanzialmente accomunati dall'essere costituiti da composti del carbonio, composti organici appunto, e dall'essere di origine naturale, sebbene in più casi derivanti dalla manipolazione di una materia prima per renderli più adeguati al loro utilizzo. Quest'ultimo risultava essere a propria volta il più vari, potendo trattarsi di cibi, bevande, unguenti, balsami, adesivi, e così via.

Una prima distinzione utile a orientarsi in questa molteplicità di materiali e delle sostanze che li costituiscono è rappresentata dalla loro origine, vegetale oppure animale e, a seguire, dal fatto che venissero impiegati come tali oppure fossero sottoposti a lavorazione. Nel primo gruppo troviamo bitumi, ambre, gomme e resine, che venivano utilizzati nella loro forma grezza, mentre peci, coloranti, oli e bevande fermentate richiedevano l'intervento umano per essere ricavati dalla fonte originale. Tra i materiali di origine animale, potevano essere usati direttamente grassi, cere (soprattutto cera d'api) e miele, mentre prodotti caseari e colle proteiche erano frutto di lavorazioni dedicate (Regert *et al.*, 2003).

Un quesito fondamentale per coloro che si occupano dell'analisi dei residui di questi materiali riguarda la maggiore o minore probabilità che le componenti che li costituiscono si siano conservate intatte sino ai nostri giorni, fornendo dei cosiddetti *biomarker* che ne rendono possibile l'identificazione. Tale probabilità è determinata innanzitutto dalla struttura molecolare delle diverse sostanze, per cui si osserva che in generale i materiali lipidici sono più facilmente conservati rispetto ai carboidrati e alle proteine, soprattutto grazie alla minore solubilità in acqua. D'altro canto, una matrice minerale o organica, quale ad esempio una ceramica, un residuo carbonizzato ma anche un pigmento, può concorrere alla stabilizzazione di sostanze altrimenti deteriorabili. Infine, ovviamente, le condizioni di seppellimento dei reperti, soprattutto in termini di umidità e di temperatura, possono a propria volta condizionare la conservazione dei residui organici archeologici (Evershed, 2008).

Occorre ricordare poi che anche le sostanze meglio preservate, quali quelle di natura lipidica, possono in realtà subire trasformazioni, in particolare proprio in ambienti di seppellimento umidi, a formare prodotti tuttavia

riconducibili ai composti originari: è il caso dell'idrolisi dei triacilgliceroli (i cosiddetti trigliceridi), ossia i costituenti dei grassi animali e degli oli vegetali, da cui derivano glicerolo e acidi grassi liberi.

La crescente importanza conosciuta dall'analisi dei residui organici in ambito archeologico negli ultimi decenni è stata determinata soprattutto dalla disponibilità delle tecniche tipiche dell'analisi chimica strumentale. In passato, infatti, l'identificazione di tali residui era affidata soprattutto a saggi di solubilità o di combustione e a test di tipo organolettico (per cui ad esempio una sostanza resinosa era riconoscibile in quanto brucia producendo un profumo caratteristico), che di rado risultavano sufficientemente specifici ai fini del riconoscimento. Oggi le tecniche più utilizzate sono senza dubbio la spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso, applicabile però ai soli residui massivi e in grado di dare per lo più un'indicazione della classe di appartenenza del materiale, e le tecniche di analisi basate su separazioni cromografiche che, consentendo appunto la separazione dei diversi composti costituenti un dato materiale e la loro successiva identificazione, permettono nella maggior parte dei casi di determinare in modo specifico la natura del materiale stesso. Tra queste ultime, la più utilizzata, e quella alla quale si farà ampio riferimento nei casi di studio menzionati nel seguito, è sicuramente la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS), adatta in special modo all'analisi di composti organici relativamente volatili o che possano essere resi tali mediante trattamento con opportuni reattivi. Questa tecnica, a differenza della spettroscopia infrarossa, permette di analizzare anche sostanze presenti solamente in tracce all'interno di matrici di altra natura, come accade frequentemente nello studio di recipienti ceramici, così da poter ad esempio formulare ipotesi sul contenuto originario di tali recipienti e sulla loro destinazione d'uso.

2. LE SOSTANZE LIPIDICHE DI ORIGINE ANIMALE E VEGETALE: DAI CIBI AI COMBUSTIBILI

Come detto sopra, sono innanzitutto le sostanze di natura lipidica quelle meglio conservate in ambito archeologico, di cui ritroviamo come *biomarker* soprattutto gli acidi grassi liberi, ossia acidi organici caratterizzati da lunghe catene di atomi di carbonio, totalmente sature oppure con uno o più doppi legami tra gli atomi di carbonio stessi. La distribuzione di tali acidi può fornire indicazioni sul materiale di partenza. Così, ad esempio, percentuali elevate degli acidi a 16 e 18 atomi di carbonio, rispettivamente acido palmitico e acido

stearico, sono associate a un grasso animale degradato, mentre la presenza di quantità minori di acido stearico e, possibilmente, l'osservazione di altri acidi a catena più corta, in particolare a 12 o 14 atomi di carbonio, sono considerate possibilmente indicative di oli vegetali (Dunne *et al.*, 2008). In uno studio su ottanta frammenti di recipienti ceramici risalenti al quinto millennio a.C. e provenienti dal riparo rupestre di Takarkori situato nel Fezzan sudoccidentale (Sahara libico), si sono rilevate quantità considerevoli di estratto lipidico (ottenute trattando una porzione del materiale ceramico ridotta in polvere con opportuni solventi organici quali cloroformio e metanolo), addirittura dell'ordine dei milligrammi per grammo di ceramica. Quantità così elevate si devono alle caratteristiche estremamente aride del sito archeologico, poiché in ambito europeo usualmente solo una ridotta percentuale di frammenti presenta un contenuto lipidico di entità significativa, peraltro generalmente inferiore di un ordine di grandezza rispetto a quello sopra citato. Degli ottanta campioni sahariani, circa un terzo presentava una distribuzione di acidi grassi riconducibile appunto a un grasso animale e l'analisi dei rapporti isotopici del carbonio, in particolare del valore $d^{13}\text{C}$ (ricavato dal rapporto tra gli isotopi di massa 13 e di massa 12 del carbonio) per gli acidi palmitico e stearico ha permesso di stabilire che si trattava di residui associati al latte (*ibidem*). Questo risultato è di grande interesse, poiché, sebbene l'arte rupestre sahariana mostri scene di allevamento del bestiame e in rari casi anche di mungitura, tuttavia mancava una precisa datazione di queste attività, che lo studio citato ha permesso di ottenere.

Altri due siti della medesima area geografica, quello di Fewet e quello di Aghram Nadharif, hanno restituito reperti particolari, sorta di ciotole in pietra vulcanica, all'interno delle cui porosità erano presenti residui che di nuovo è stato possibile analizzare dal punto di vista del contenuto lipidico, con l'intento di comprendere se quegli oggetti svolgessero la funzione di lucerne o magari di incensieri. Per i reperti di entrambi i siti l'analisi ha di nuovo condotto al riconoscimento di quantità apprezzabili di acidi grassi, suggerendo dunque che grassi o oli fossero usati come combustibili per l'iluminazione. Se però per il sito di Aghram Nadharif essi avevano la distribuzione caratteristica di un grasso animale (Bruni *et al.*, 2005a), per i reperti da Fewet la minor quantità relativa di acido stearico portava a propendere per un materiale di origine vegetale e l'abbondanza dell'acido a 12 atomi di carbonio indicava addirittura una possibile associazione con un olio da semi di dattero (Mori *et al.*, 2013). Questa correlazione, già dimostrata in letteratura per ceramiche nubiane (Copley *et al.*, 2001), è rafforzata nello studio sulle lampade di Fewet dal ritrovamento nel medesimo sito di resti di datteri carbonizzati (Mori *et al.*, 2013).

È poi di interesse ricordare che la cottura dei cibi può provocare trasformazioni degli acidi grassi e che i prodotti di tali trasformazioni possono a propria volta costituire dei preziosi *marker* di determinate attività associate all’alimentazione. È stato ad esempio evidenziato che dal riscaldamento a temperature superiori a 350 °C di un materiale lipidico in presenza di una matrice ceramica o argillosa si possono ottenere, per effetto di una condensazione tra molecole dei più abbondanti acidi palmitico e stearico, chetoni (ossia composti organici contenenti come gruppo funzionale un doppio legame carbonio-ossigeno) a 31, 33 e 35 atomi di carbonio (Evershed *et al.*, 1995). Il riconoscimento di questi composti nell’estratto lipidico di un recipiente ceramico è dunque considerato un indizio dell’uso di quel recipiente ai fini della cottura. È quindi di interesse il fatto di averli rilevati in un sedimento di colore scuro presente nel resto di un *tannur* ritrovato nel sito archeologico di Nora in Sardegna e risalente al II-I secolo a.C. (Bruni *et al.*, 2021a, pp. 619-622). Si tratta infatti di un forno di terracotta, la cui tipologia è documentata nei centri fenici e punici sardi e del bacino del Mediterraneo e che era tipicamente utilizzato per la cottura del pane mediante irraggiamento dell’energia termica (ivi, pp. 623-625). Nel caso in esame, si deve dunque ipotizzare che la superficie interna del forno fosse stata unta per la cottura, probabilmente anche di alimenti diversi dal pane (di cui non si sono ritrovati residui), e al contempo si possono però escludere altri utilizzi della struttura, quale ad esempio la lavorazione dei metalli, che non sarebbe stato possibile scartare sulla base delle sole evidenze archeologiche.

Prodotti particolari della trasformazione termica degli acidi grassi sono poi quelli che derivano dagli acidi polinsaturi (ossia con più doppi legami) presenti, tra l’altro, negli alimenti derivati dal pesce (ai quali si fa spesso riferimento proprio per il loro contenuto di questi composti, convenzionalmente detti “omega 3”). Dobbiamo a Richard Evershed della University of Bristol (Regno Unito), forse lo studioso che ha portato il maggiore contributo all’analisi chimica dei residui organici archeologici, l’identificazione di tali composti, detti acidi ω -(*o*-alchilfenil)alcanoici, negli estratti lipidici di recipienti ceramici archeologici dal Brasile e dal Sudafrica, utilizzati per la manipolazione di prodotti animali di origine marina. Venendo a un’area geografica più prossima, i medesimi composti sono stati identificati nel residuo carbonizzato presente in un recipiente in pietra ollare dalla necropoli di Arcegno nel Canton Ticino. La compresenza di carboni ha portato gli archeologi a ipotizzare che il pesce, in questo caso di acqua dolce, non fosse stato cotto nel recipiente, bensì ivi deposto come offerta dopo essere stato grigliato (Butti Ronchetti, 2012).

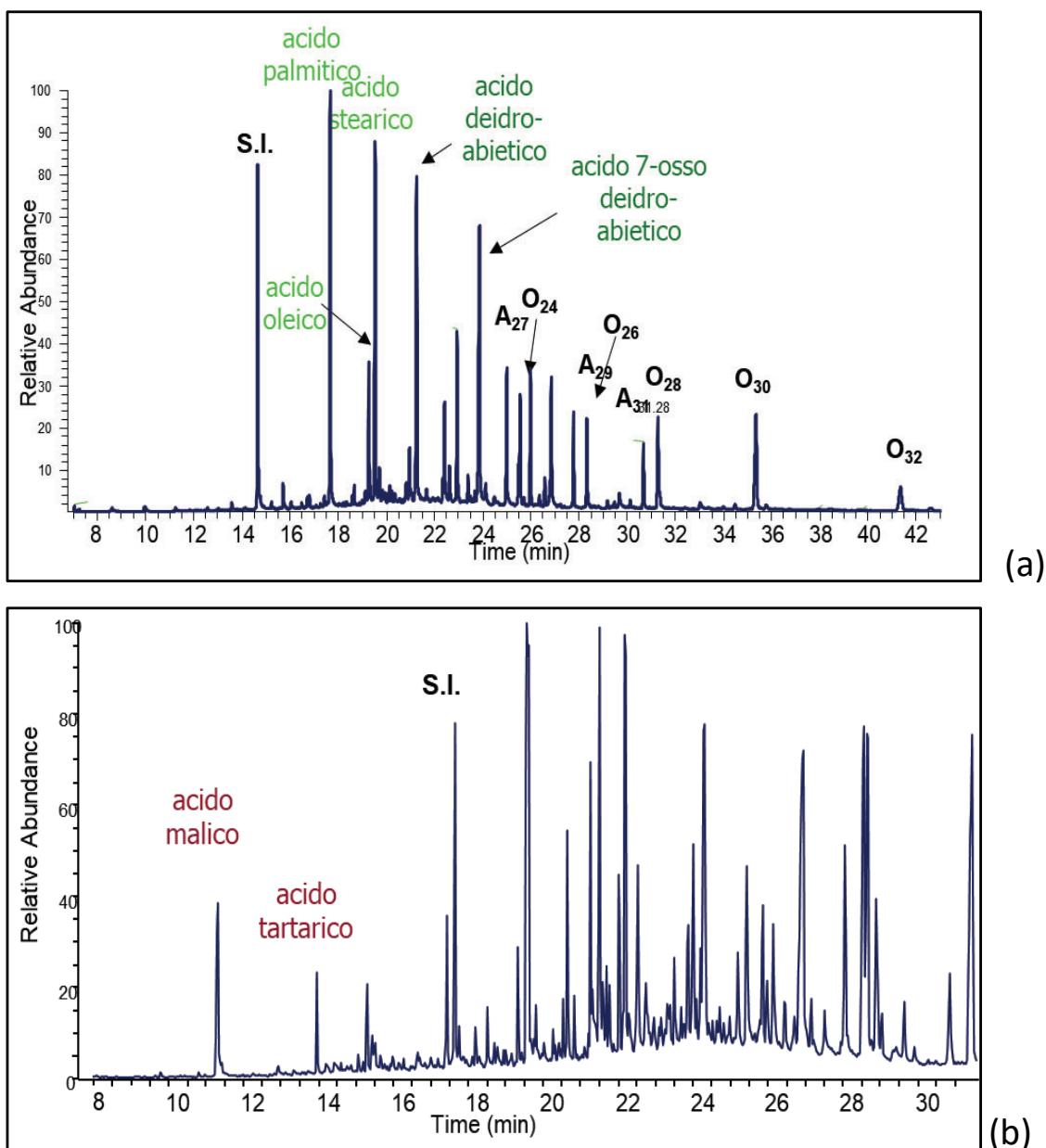


Fig. 1 – Esempi di cromatogrammi ottenuti dall'analisi mediante gascromatografia – spettrometria di massa degli estratti da recipienti ceramici archeologici: (a) estratto lipidico e (b) estratto dei marker di derivati della frutta dal fondo di un'anfora da trasporto fenicio-punica. Legenda: A_n = idrocarburi lineari saturi con n atomi di carbonio; O_n = alcoli a catena lineare con n atomi di carbonio.

3. I MARKER DELLE BEVANDE DERIVATE DALL'UVA

Sebbene la definizione del titolo alluda certamente alla ricerca di composti organici in tracce che permettano di ipotizzare che un recipiente sia stato destinato a contenere o trasportare vino, è importante sottolineare che tali *biomarker* consentono di risalire più correttamente appunto a derivati dell'uva, indipendentemente dal fatto che essi abbiano subito un processo di fermentazione. I composti in oggetto sono ancora acidi organici, in particolare acido tartarico, ma con molecole assai più piccole di quelle dei già citati acidi grassi, e soprattutto rese più polari dalla presenza di gruppi ossidrilici (ossia gruppi costituiti da un atomo di ossigeno e uno di idrogeno).

Queste caratteristiche rendono da un lato il composto in oggetto assai più solubile in acqua, e quindi più soggetto a dilavamento, soprattutto in ambienti di seppellimento umidi, ma d'altro canto favoriscono la sua interazione con il materiale silicatico che costituisce la ceramica, e dunque la possibilità di rinvenirlo nelle pareti dei recipienti di tale natura. L'acido tartarico, nell'uva come in altri frutti, è sovente accompagnato dall'acido malico (e anche citrico), ma in letteratura è stato evidenziato che è proprio nell'uva, e in pochissimi altri casi, che esso prevale, superando una percentuale della somma dei due acidi pari ad almeno il 35% (Drieu *et al.*, 2021). Tale percentuale può tuttavia risultare minore quando al vino siano state aggiunte altre sostanze, quali ad esempio miele (usanza non infrequente in ambito romano e non solo), che apportano appunto acido malico.

Un esempio interessante è offerto dagli estratti ottenuti con metanolo acidiificato (proprio al fine di liberare l'acido tartarico dai legami con la matrice silicatica della ceramica) rispettivamente dalla parete di un'anfora etrusca risalente ai primi decenni del VII secolo a.C. e dal fondo di un'anfora da trasporto fenicio-punica datata tra la fine del III e la metà del II secolo a.C., entrambe rinvenute nel sito archeologico della Civita di Tarquinia.¹ L'analisi gascromatografica dei due estratti ha permesso di riconoscere appunto acido tartarico e acido malico, nel primo caso in rapporto ampiamente superiore alla soglia indicata sopra e nel secondo (corrispondente, tra l'altro, a una datazione assai più recente) in rapporto leggermente inferiore, ma giustificabile, come detto, con la possibile aggiunta di miele (Fig. 1).

¹ Lo scavo è diretto dalla Professoressa Giovanna Bagnasco Gianni dell'Università degli Studi di Milano e le analisi chimiche sono state condotte da chi scrive nell'ambito del Centro di Ricerca Coordinata "Progetto Tarquinia" della stessa Università.

L'estratto lipidico di questo secondo campione ceramico ha a propria volta restituito all'analisi cromatografica (Fig. 1) segnali corrispondenti a composti di particolare interesse, caratteristici rispettivamente di una resina di Pinaceae o pece derivata dal legno di una pianta della medesima famiglia (gli acidi abietico e 7-ossodeidroabietico) e della cera d'api (gli idrocarburi saturi a numero dispari di atomi di carbonio e gli alcoli a catena lunga con numero pari di atomi di carbonio). Di entrambe queste classi di materiali organici di origine naturale si dirà più estesamente nei paragrafi che seguono.

4. IMPERMEABILIZZANTI E ADESIVI: LE PECI DA LEGNI O CORTECCE

Il materiale rinvenuto nel fondo dell'anfora sopra menzionata, destinata presumibilmente al trasporto di vino, era utilizzato comunemente come impermeabilizzante di questa tipologia di recipienti ed era ottenuto dalla piro-lisi, ossia dal riscaldamento in assenza (o in presenza di una quantità limitata) di ossigeno, di legni resinosi quale appunto quello delle Pinaceae, presentando quindi analogie composizionali con le resine fresche. Anche la corteccia di betulla, trattata nel medesimo modo, è stata ampiamente utilizzata in ambito preistorico alle nostre latitudini come fonte di un materiale impiegato come adesivo. Si veda come esempio un consistente strato di questo materiale ritrovato su di un frammento ceramico dal sito terramaricolo di Castellaro del Vhò (Cremona), risalente all'Età del Bronzo (Bruni *et al.*, 2001). I composti chimici presenti nella pece dalla corteccia di betulla, benché differenti, sono anch'essi terpenoidi, appartenenti cioè alla medesima classe di quelli che caratterizzano la pece dal legno di Pinaceae. Di grande interesse è anche la documentazione archeologica delle strutture che venivano utilizzate per la produzione delle peci. Ad esempio, nel sito archeologico di Spineda,² frazione del comune di Riese Pio X (TV), nello strato corrispondente alla fase tardo-antica della frequentazione romana è stata ritrovata una buca il cui riempimento era costituito da residui massivi, misti in maggiore o minor misura a sedimento e che, se bruciati, risultavano emettere un gradevole profumo. Questa caratteristica organolettica, unitamente alla presenza di scorie, aveva portato a ipotizzare che si potesse essere in presenza di residui di resina o pece. Per la produzione di quest'ultima, il legno in pezzi veniva messo in

² Il sito è venuto alla luce durante i lavori della Superstrada Pedemontana Veneta ed è stato studiato dalla Soprintendenza Archeologia, Belle Arti e Paesaggio per l'area metropolitana di Venezia e le province di Belluno, Padova e Treviso, con il coordinamento del Dottor Matteo Frassine.

fornaci all'interno di buche, con il combustibile all'esterno, per permettere alla pece di fuoriuscire verso il fondo, dove poteva essere raccolta in un recipiente (Zakoscielna *et al.*, 1997). Le analisi chimiche hanno in effetti dimostrato che i residui contenevano i già citati diterpenoidi caratteristici della resina delle Pinaceae e i prodotti di alterazione termica di tali composti risultanti appunto dalla pirolisi di un legno resinoso (Bruni *et al.*, 2021b), andando a dimostrare che la buca, di per sé priva di altri reperti, costituiva in realtà una struttura destinata alla produzione della pece.

5. LE RESINE E I PROFUMI

Si è già detto nel precedente paragrafo dei composti chimici che caratterizzano i materiali resinosi di origine naturale, i cosiddetti terpenoidi, ma occorre precisare che spesso tali materiali erano ricercati e utilizzati per il loro profumo e che le componenti che impartivano a essi tale proprietà, essendo le più volatili, difficilmente possono essere rintracciate in ambito archeologico. Fortunatamente, però, sopravvivono come *biomarker* le molecole più grandi e che, per le loro caratteristiche strutturali, risultano anche meno volatili e meno solubili in acqua. Esse sono presenti tanto nelle resine fresche quanto nei resti archeologici degli stessi materiali, accompagnate al più da prodotti di ossidazione, e ciò ci consente di riconoscerli anche a secoli di distanza. È stato questo il caso, ad esempio, del materiale presente, insieme a un ricco corredo di sepoltura, attorno al capo e al bacino di uno scheletro femminile rinvenuto nella necropoli dell'Università Cattolica di Milano. Questa sepoltura, risalente al II-III secolo d.C., è stata definita il “Sarcofago della Signora”, proprio a indicare l'alto rango della defunta. Dopo il ritrovamento, si ipotizzò che il materiale potesse essere una resina dato, di nuovo, il profumo che emanava se bruciato. Sorprendentemente, però, lo studio della composizione chimica (Bruni *et al.*, 2005b) ha dimostrato che non si trattava di incenso, come inizialmente supposto, bensì di un'altra resina vegetale (occorre precisare che l'incenso è più esattamente una gommoresina) allora altrettanto pregiata, il cosiddetto mastice, essudata dalla *Pistacia lentiscus* e raccolta e commercializzata sin dall'antichità esclusivamente sull'isola greca di Chios. Scrive Plinio il Vecchio nel capitolo 36 del libro XII della sua *Naturalis Historia*: «Ci sono due tipi diversi di mastice... Comunque, il più apprezzato è il mastice bianco di Chios, che si vende a venti denari la libbra. Si dice che il mastice di Chios sia essudato dal lentisco sotto forma di una specie di gomma: come l'incenso, viene adulterato con resina», intendendo

con quest'ultima l'assai più comune resina di pino e dimostrando che purtroppo l'adulterazione dei prodotti naturali non è uso solo dei nostri giorni.

Come accennato più sopra, è raro invece trovare tracce dei cosiddetti monoterpeni, appunto le sostanze volatili a cui si devono molte profumazioni, sebbene chi scrive abbia avuto in passato l'occasione, nell'ambito di una serie di analisi rigorosamente non invasive, effettuate mediante prelievo con solventi, su unguentari corinzi ed etrusco-corinzi appartenenti al Museo Archeologico di Milano, di osservare ad esempio la presenza di timochinone. Si tratta appunto di un monoterpene, caratteristico dei semi della *Nigella sativa*, o cumino nero, prodotto vegetale ampiamente usato nell'antichità per le sue proprietà fitoterapiche, oltre che alimentari.

6. LA CERA D'API, UN *MARKER* E UN MATERIALE DAI MOLTI UTILIZZI

Questo materiale ha già ricevuto menzione nel presente testo, poiché la sua impronta compositiva, ben riconoscibile, ha permesso di identificarlo, accanto ai *marker* della pece da legno di Pinaceae e di un derivato dell'uva, tra i residui organici in tracce presenti nel frammento di anfora, presumibilmente adibita al trasporto di vino, rinvenuta nello scavo della Civita di Tarquinia. È curioso come già in questo caso le tracce di cera d'api possano essere ascritte a due diverse origini. Certamente, infatti, essa può essere stata usata come additivo della pece per impermeabilizzare il fondo del recipiente, ma si ricorderà che la quantità di acido malico rilevata nelle analisi faceva supporre un vino addolcito ad esempio con miele.

Questa appunto potrebbe essere l'origine della cera d'api giunta sino a noi, quando altre componenti, quali ad esempio gli zuccheri, presentano, come già discusso, una minore probabilità di conservarsi. La cera d'api come *marker* dei prodotti legati alle api, dunque, e questa potrebbe essere l'interpretazione anche dei residui dello stesso materiale spesso rinvenuti nella ceramica di recipienti forati, aventi con grande probabilità la funzione di colini. L'ipotesi, documentata dalle fonti, è che siffatti recipienti fossero utilizzati per raccogliere il miele colato dai favi posti al loro interno, un procedimento che permetteva di ottenere un miele più fine rispetto a quello ricavato dalla semplice spremitura del favo e che fu descritto già da Columella (Crane, 1999). Recipienti con questa forma e che presentano residui di cera d'api sono documentati in diversi contesti archeologici, tra i quali si possono menzionare ad esempio ritrovamenti preistorici della costa orientale dell'Adriatico e del suo entroterra (Zlatunić, 2019).

La cera d'api, tuttavia, è stata utilizzata intenzionalmente per molti altri scopi. Tra questi ricordiamo ad esempio il suo impiego nelle scatole per sigilli di epoca romana, oggetti in bronzo all'interno dei quali venivano appunto posti i sigilli encapsulati in cera d'api e che presentavano degli occhielli attraverso i quali veniva fatto passare lo spago con cui venivano bloccati sui pacchi che contenevano i documenti. Per potere aprire il pacco, dunque, si doveva rompere il sigillo, e ciò consentiva di salvaguardare l'integrità dei documenti stessi (Clerici, 2018). Ancora, la cera d'api veniva mescolata con altri materiali per fungere da adesivo o legante, come nel caso di una fibbia con decoro *cloisonné* facente parte di una collezione di manufatti ostrogoti rinvenuti a Tortona (AL) per la maggior parte nel XIX secolo. In questo oggetto essa fu impiegata, in miscela con un materiale proteico (probabilmente albume d'uovo) e insieme a un inerte silicatico, per fissare le pietre e le paste vitree, costituendo una tipologia di legante utilizzata per manufatti analoghi tra il 520 e il 580 d.C. (Giostra *et al.*, 2008) (Fig. 2).

7. I LEGANTI NEI DIPINTI PREISTORICI

A chiusura di questa breve rassegna, ricordiamo che una classe speciale di residui organici archeologici è costituita dai leganti utilizzati nei dipinti su pietra, di cui apprezziamo le cromie, in genere ottenute con pochi pigmenti, ocre, nerofumo o, talora, ossidi di manganese, che tuttavia per essere applicati richiedevano appunto di essere miscelati con un legante.

Vale la pena di ricordare che proprio la mescolanza con i pigmenti, come detto all'inizio di questo testo, poteva stabilizzare sostanze organiche altrimenti facilmente deperibili, quali ad esempio quelle proteiche. Ed è in effetti una sostanza proteica, derivata dal latte, che si è potuto riconoscere grazie all'analisi cromatografica degli amminoacidi in un frammento di dipinto rupestre, risalente al periodo detto *Late Acacus*, ossia al 7590-6650 a.C., del già menzionato sito libico di Takarkori (Di Lernia *et al.*, 2016). Si tratta di un esempio assai eloquente delle potenzialità dei moderni metodi dell'analisi chimica strumentale nello studio dei residui organici archeologici, materiali spesso addirittura invisibili a occhio nudo ma non per questo meno importanti nella ricostruzione delle conoscenze e degli usi delle popolazioni antiche.

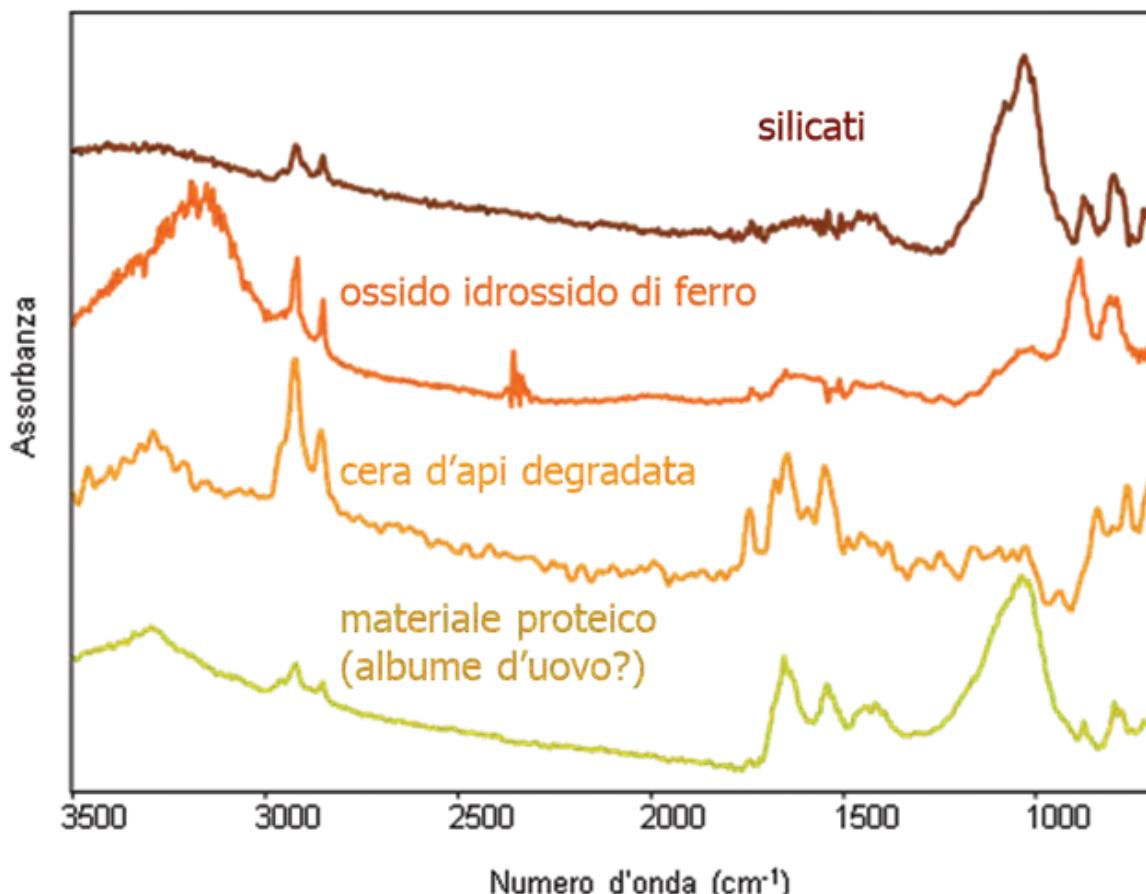


Fig. 2 – Spettri risultanti dall’analisi mediante spettroscopia infrarossa in modalità microscopica su grani diversi dal legante della fibbia ostrogota da Tortona (AL). Il materiale silicatico, la componente proteica e la cera d’api costituiscono il legante utilizzato per fissare le pietre e le paste vitree del decoro, mentre la goethite (ossido idrossido di ferro) è presente come prodotto di corrosione del metallo che costituiva la base della fibbia.

BIBLIOGRAFIA

- Bruni S., Cariati F., Guglielmi V. (2001). *Identificazione del residuo di adesivo presente su un campione ceramico*. In: Frontini P., a cura di, *Castellaro del Vhò Le campagne di scavo 1996-1999*. Milano: Comune, 311-312.
- Bruni S., Castiglioni E., Rottoli M., Sarti B. e Zara A. (2021a). *I resti archeobotanici: analisi botaniche e chimiche*. In: Bonetto J., Mantovani A., Zara A., a cura di, *Nora. Il tempio romano 2008-2014, vol. II.2, I materiali romani e gli altri reperti*. Roma: Edizioni Quasar, 611-625.
- Bruni S. and Guglielmi V. (2005a). *Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of residues from volcanic stone objects*. In: Liverani M., ed., *Aghram Nadharif. The Barkat oasis (Sha'abiya of Ghat, Libyan Sahara) in Garamantian times. The archaeology of Libyan Sahara*, vol. 2, Firenze: All'Insegna del Giglio, 293-294.
- Bruni S. e Guglielmi V. (2005b). *Le analisi chimiche*. In: Rossignani M.P., Sannazaro M., Legrottaglie G., a cura di, *La Signora del Sarcofago*. Milano: Vita e Pensiero, 131-136.
- Bruni S., Longoni M., Olivadese F. e Passaretti A. (2021b). *Le analisi chimiche dei frammenti scoriacei*. In: Frassine M., a cura di, *Spineda. Il passato tra i ciottoli*. Padova: SAP Società Archeologica, 135-137.
- Butti Ronchetti F. (2012). *Pietra ollare per l'aldilà*. In: Lhemon M. et Serneels V., dir., *Les récipients en pierre ollaire dans l'antiquité. Actes de la Table Ronde (Bagnes, 19-20 septembre 2008)*. In: «Minaria Helvetica», 30: 94-104.
- Chierici S. (2018). *Scatole per sigilli da Albintimilium*. In: AA.VV., *Archeologia in Liguria*, n.s., vol. 4 (2014-2015). Genova: De Ferrari Editore, 234-236.
- Copley M.S., Rose P.J., Clapham A., Edwards D.N., Horton M.C. and Evershed R.P. (2001). *Detection of palm fruit lipids in archaeological pottery from Qasr Ibrim, Egyptian Nubia*. In: «P Roy Soc B-Biol Sci», 268: 593-597.
- Crane E. (1999). *The world history of beekeeping and honey hunting*. New York: Routledge, 483.
- Di Lernia S., Bruni S., Cislagli I., Cremaschi M., Gallinaro M., Gugliemi V., Mercuri A.M., Poggi G. and Zerboni A. (2016). *Colour in context. Pigments and other coloured residues from the Early-Middle Holocene site of Takarkori (SW Libya)*. In: «Archaeol Anthropol Sci», 8: 381-402.
- Drieu L., Orecchioni P., Capelli C., Meo A., Lundy J., Sacco V., Arcifa L., Molinari A., Carver M. and Craig O.E. (2021). *Chemical evidence for the persistence of wine production and trade in Early Medieval Islamic Sicily*. In: «PNAS», 118: e2017983118.
- Dunne J., Evershed R.P., Salque M., Cramp L., Bruni S., Ryan K., Biagetti S. and di Lernia S. (2012). *First dairying in green Saharan Africa in the fifth millennium BC*. In: «Nature», 486: 390-394.

- Evershed R.P. (2008). *Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution*. In: «Archaeometry», 50: 895-924.
- Evershed R.P., Stott A.W., Raven A., Dudd S.N., Charters S. and Leyden A. (1995). *Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids*. In: «Tetrahedron Lett», 36: 8875-8878.
- Giostra G., Bruni S., Guglielmi V., Rottoli M. and Rettore E. (2008). *The Ostrogothic buckle with cloisonné decoration from Tortona (Italy)*. In: «Archäologisches Korrespondenzblatt», 38: 577-596.
- Mori L., Bruni S., Zerboni A., Ballerini A., Groppelli G. and Guglielmi V. (2013). *Vesicular basalt artefacts*. In: Mori L., ed., *Life and death of a rural village in Garamantian time*. Firenze: All’Insegna del Giglio, 109-118.
- Regert M., Garnier N., Decavallas O., Cren-Olivé C. and Rolando C. (2003). *Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments*. In: «Meas Sci Technol», 14: 1620-1630.
- Zakoscielna A. und Gurba J. (1997). *Friih-mittelalterliche Holzteergruben in Lopiennik Dolny in der Woiwodschaft Chelm*. In: Brzeziński W. and Piotrowski W., eds., *Proceedings of the First international symposium on wood tar and pitch*. Warsaw: State Archaeological Museum, 73-80.
- Zlatunić R. (2019). *Prehistoric ceramic colanders and their use in the eastern Adriatic coast and its hinterland*. In: «Histria Archaeologica», 50: 25-85.