

# MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii



pod redakcją  
Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki



WYDZIAŁ  
ARCHEOLOGII

# MIKROPRZESZŁOŚĆ

Badania specjalistyczne w archeologii

pod redakcją

Aldony Kurzawskiej i Iwony Sobkowiak-Tabaki

Poznań 2021

Mikroprzeszłość  
Badania specjalistyczne w archeologii

Recenzje:  
dr hab. Maria Lityńska-Zajac, prof. IAE PAN  
dr hab. Marek Nowak, prof. UJ

Redakcja:  
Aldona Kurzawska  
Iwona Sobkowiak-Tabaka

Opracowanie techniczne i skład komputerowy:  
Bartłomiej Gruszka

Korekta językowa:  
Agnieszka Gruszka

Projekt okładki i rycin poprzedzających rozdziały:  
Przemysław Matejko

ISBN: 978-83-946591-8-9

<https://doi.org/10.14746/WA.2021.1.978-83-946591-8-9>

Monografia jest dostępna online w Repozytorium Uniwersytetu im A. Mickiewicza w Poznaniu  
<https://repozytorium.amu.edu.pl/>

Wydział Archeologii  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Publikacja dofinansowana z Projektu Wydziału Archeologii nr DEC/19/WArch/2021

Copyright by Faculty of Archaeology Adam Mickiewicz University in Poznań and authors

Poznań 2021

Nakład:  
200 egz.

## SPIS TREŚCI

Przedmowa	5
Andrzej Michałowski	
Wprowadzenie	7
Aldona Kurzawska, Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Palinologia	13
Piotr Kołaczek, Monika Karpińska-Kołaczek, Sambor Czerwiński, Katarzyna Marcisz, Mariusz Lamentowicz	
Archeobotanika	31
Magdalena Moskal-del Hoyo	
Dendroarcheologia	67
Henryk P. Dąbrowski	
Mikroskamieniałości okrzemkowe	89
Monika Rzodkiewicz	
Wioślarki	115
Izabela Zawiska	
Archeoentomologia	131
Marcin Kadej, Szymon Konwerski, Agata Hałuszko	
Archeomalakologia	155
Aldona Kurzawska	
Izotopy stabilne węgla ( $\delta^{13}\text{C}$ ) i tlenu ( $\delta^{18}\text{O}$ ) w archeomalakologii	181
Karina Apolinarska	
Archeozoologia	199
Jarosław Wilczyński	

Antropologia fizyczna	219
Dorota Lorkiewicz-Muszyńska, Julia Sobol, Wojciech Kociemba, Anna Hyrchała, Mariusz Glapiński	
Archeogenetyka	249
Maciej Chyleński	
Mikromorfologia	277
Karolina Leszczyńska, Michał Jankowiak	
Petroarcheologia	297
Piotr Gunia, Ewa Lisowska	
Surowce krzemionkowe – możliwości badań	315
Iwona Sobkowiak-Tabaka	
Traseologia	333
Katarzyna Pyżewicz	
Ceramika – badania petroarcheologiczne	353
Piotr Gunia, Marta Krueger, Ewa Lisowska	
Ceramika – badania osadów organicznych wnętrza naczyń	367
Marta Krueger	
Tekstylnia	387
Maria Cybulska, Anna Drązkowska	
Archeometalurgia	407
Marcin Biborski, Mateusz Biborski	
Mikroskopy stosowane w archeologii	431
Piotr Gunia, Ewa Lisowska, Aldona Kurzawska	
Ręczny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej (XRF) w archeologii	443
Michał Krueger	
Wykaz autorów	451



# Ceramika – badania osadów organicznych wnętrza naczyń

Marta Krueger

---

## WPROWADZENIE

Badania nad pozostałościami substancji organicznych mają długą historię, a ich rozwój jest nierozzerwalnie związany z formowaniem się dyscyplin takich jak archeologia biomolekularna czy archeometria (Brown i Brown 2011: 3-4; Barnard i Eerkens 2017). Nadrzędnym celem tych studiów jest rozpoznanie związków organicznych zachowanych na artefaktach (np. ceramice, narzędziach kościanych i kamiennych) i ekofaktach (np. kościach, zębach, drewnie i porożu), wykorzystując metody zaczerpnięte z nauk, takich jak biologia, genetyka, chemia czy fizyka. Grupa związków możliwych do zidentyfikowania jest szeroka i obejmuje kilka podstawowych grup: lipidy (tłuszcze, woski i sterole), proteiny (np. kazeina, gliadyna, hemoglobina, kolagen i hordeina), węglowodany, aDNA czy alkaloidy (np. kofeina, kokaina, efedryna, nikotyna i kapsaicyna) (Evershed i Heron 1991; Barnard i Eerkens 2017; Barker i in. 2018; Barker i in. 2012; Smith i in. 2018; Echeverria i in. 2014; Reber i Kerr 2012; Valamoti i Garnier 2013). Przedmiotem analiz są zarówno pozostałości organiczne widoczne makroskopowo, i one są głównie identyfikowane przy wykorzystaniu technik mikroskopowych, jak i frakcje niewidoczne „gołym okiem” rozpoznawane na poziomie molekularnym dzięki technikom spektroskopowym

i chromatograficznym. Potencjał poznawczy oferowany przez współczesne laboratoria jest więc ogromny i daje szansę na rozpoznanie wielu kwestii związanych z dietą, praktykami kulinarnymi, technologiami, wymianą handlową, specjalizacją, gospodarką, medycyną, kosmetyką czy kwestiami społecznymi, a nawet chronologią, by wymienić tylko kilka (Evershed 2008; Oudemans 2007; Steele 2013).

Jednakże wielość substancji możliwych do rozpoznania wiąże się także z istnieniem bardzo wielu metod analitycznych i procedur badawczych, które muszą być uwzględnione już na etapie formułowania celów badawczych danego projektu. Każda z substancji jest zwykle identyfikowana przy wykorzystaniu nieco innych procedur badawczych, a ich wybór jest zwykle uwarunkowany rodzajem „poszukiwanych” związków chemicznych. Celem tego rozdziału jest więc nie tylko pokazanie możliwości konkretnych metod, ale i ich ograniczeń, a także podstawowych trudności interpretacyjnych związanych z ich wykorzystaniem. Dodatkowo krótko zostaną omówione procedury związane z selekcją materiałów do analiz oraz zaprezentowane przykładowe kryteria wyboru próbek ze względu na konkretne pytania badawcze. Ze względu na złożoność poruszanej tematyki prezentowany rozdział skupia się przede wszystkim na materiale masowym, jakim jest ceramika, i omawia najczęściej stosowane metody analiz związków organicznych zachowanych

na naczyniach. Analizy lipidów zostają najszerzej omówione ze względu na zdecydowanie największą zdolność lipidów do przetrwania na tym rodzaju artefaktów oraz szerokie rozpowszechnienie tych badań na gruncie archeologii.

### KRÓTKA HISTORIA BADAŃ

Najwcześniejsze badania osadów organicznych koncentrowały się na dobrze widocznych pozostałościach zachowanych nie tylko na naczyniach ceramicznych, ale także na wielu różnych przedmiotach, np. narzędziach kościanych, tekstyliach, kościach, ceglach, biżuterii etc. (Evershed 1993: 75; Gangl 1936; Lucas i Harris 1962; von Stokar 1938). Identyfikacja poszczególnych związków była dokonywana na podstawie ich właściwości fizycznych i polegała na mierzeniu punktu topnienia i rozpuszczalności. Dobrym przykładem takich badań są studia nad dziegiem podjęte przez Karla Freiherra von Reichenbacha w latach 1830-1833. Z kolei prekursorem badań nazarów z galijsko-rzymskich naczyń był Marcellin Berthelot. W 1906 r. dokonał on rozdzielania i identyfikacji kwasu palmitynowego, oleinowego i stearynowego za pomocą filtracji przez sączek, po uprzednim dodaniu alkoholu i alkaliów (Berthelot 1906: 128-129). W 1933 r. Grüss zidentyfikował ślady spalonego mleka i przetworów mlecznych z nazarów na naczyniach halsztackich (Grüss 1933). Oznaczenie chemicznego składu masy bitumicznego pochodzącej z wykopalisk Wooley'a w Ur została wykonana przez dwóch badaczy – Hackforda (Hackford i in. 1931) i Forbesa (1936).

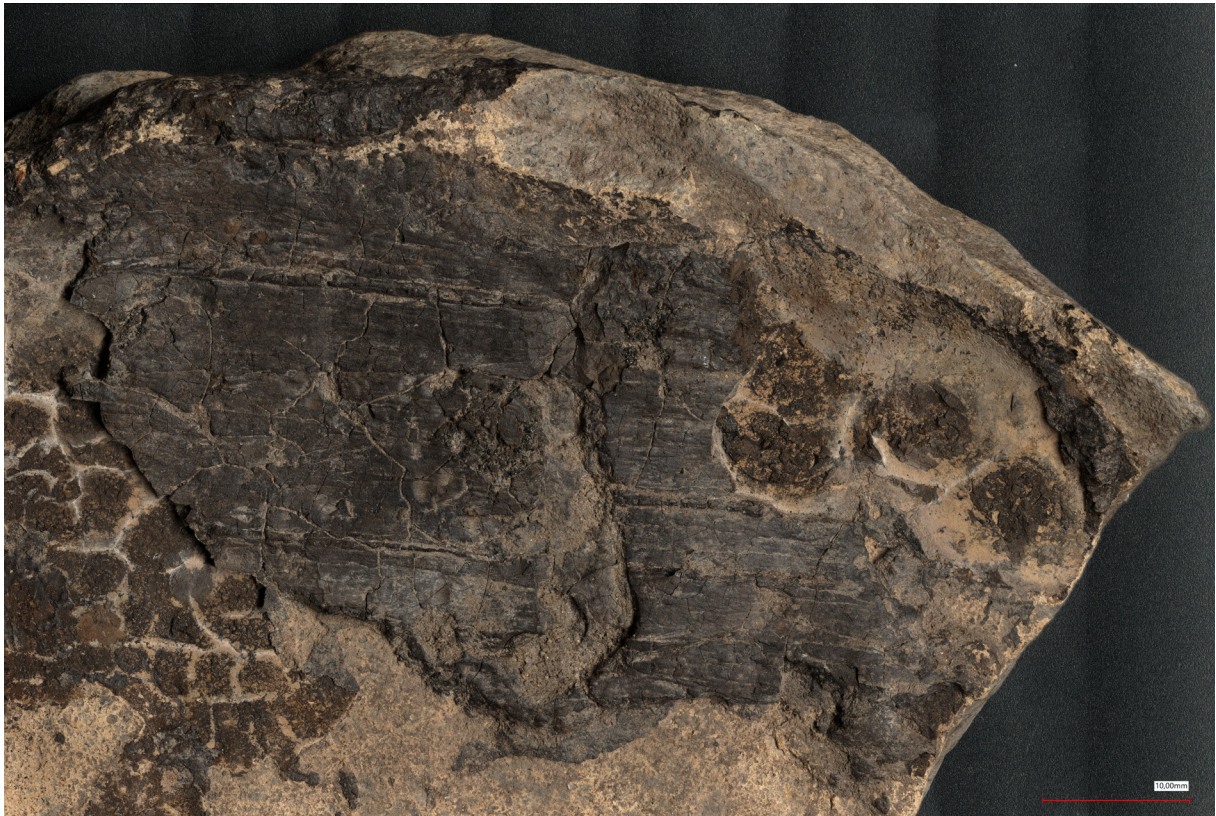
Przełomowy moment w rozwoju metod analizy osadów organicznych z naczyń ceramicznych przyniosła aplikacja spektrometrii masowej i chromatografii gazowej/cieczowej. Pierwsze próby wykonania oznaczeń substancji organicznych niewidocznych bezpośrednio na powierzchni naczyń zostały wykonane przez zespół badawczy kierowany przez Jacquesa Condamina w 1976 r. (Condamin i in. 1976). Stworzony został wtedy protokół analityczny, który z pewnymi modyfikacjami funkcjonuje do dzisiaj (zob. poniżej). Obejmował on kilka etapów: przygotowanie próbki, jej rozkruszenie na proszek, ekstrakcję poprzez dodanie metanolu do próbki, odparowanie oraz zmydlenie ekstraktu, ponowne odparowanie i kolejne rozpuszczenie w chloroformie (Condamin i in. 1976). Otrzymany ekstrakt

został następnie poddany analizie przy wykorzystaniu chromatografu gazowego i spektrometru masowego, a wyniki porównano z próbką współczesnej oliwy z oliwek. Wkrótce podobne studia zostały podjęte przez innych badaczy, m.in. przez Millsa i White'a w 1977 r. (analiza żywicy z kartagińskiego statku), Rottländera i Hartke'a w 1982 r. (analiza galo-rzymskiej ceramiki z Noreia) czy Millsa w 1982 r. (badania żywicy z bizantyjskich naczyń zasobowych) (Mills i White 1989: 24; Rottländer i Hartke 1982; Evans i Hills 1982).

Intensywny rozwój badań nad osadami organicznymi nastąpił w latach 80. i 90. XX w., kiedy to wypracowana została dokładna procedura analityczna oraz podjęto liczne badania eksperymentalne analizujące sposób zachowywania się konkretnych produktów oraz wpływ czynników środowiskowych na ich degradację. Głównym przedmiotem zainteresowania stały się lipidy, które występowały w wielu kontekstach archeologicznych i wykazywały relatywnie wysoką odporność na działanie czynników podepozycyjnych. Analizy koncentrowały się zarówno na próbkach naczyń ceramicznych czy kościach, ale także glebie, koprolitach czy fragmentach zachowanych tkanek ludzkich (Evershed 1993; Knights i in. 1983; Pepe i in. 1989; Pepe i Dizabo 1990). Ważny wkład stanowiły badania Richarda Eversheda i jego zespołu z ośrodka w Bristolu, który rozpoczął intensywne prace nad udoskonaleniem metod analitycznych i dzięki zastosowaniu wysokotemperaturowej chromatografii gazowej (HT-GC) i wysokotemperaturowej chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową (HT-GC/MS) możliwa stała się analiza ekstraktu lipidowego bez jego chemicznej degradacji, a przede wszystkim oznaczeniem bardzo dużej ilości związków organicznych podczas pojedynczej analizy (Evershed i in. 1990).

### METODY I MOŻLIWOŚCI ANALITYCZNE

Badania pozostałości organicznych są tematem bardzo szerokim i złożonym nie tylko ze względu na ilość możliwych do rozpoznania związków, ale też wielość stosowanych narzędzi analitycznych. Pozostałości organiczne klasyfikuje się zwykle jako „nagary” – residua widoczne makroskopowo na powierzchni przedmiotów (ryc. 1) oraz pozostałości niewidoczne „gołym okiem” – zaabsorbowane przez



**Ryc. 1.** Fragment naczynia kultury pucharów lejkowatych z nagarem odkryty na stan. 11 w Nowej Wsi. Fot. A. Kurzawska

ścianki danego przedmiotu (Oudemans 2007). Innym stosowanym podziałem jest uwzględnienie typu stosowanych metod, w którym wydziela się metody mikroskopowe oraz metody molekularne (Barnard i Eerkens 2017).

Metody mikroskopowe koncentrują się na nagarach (ryc. 1), czyli dobrze widocznych na powierzchni naczynia resztkach pożywienia. Ślady te mają zwykle formę zwęglonych, przypalonych pozostałości organicznych bądź też utrwalaonych na skutek działania warunków bagiennych (sfosylizowanych) (Oudemans i Kubiak-Martens 2014; Kubiak-Martens 1999).

Analizie podlegają zwykle szczątki roślinne zachowane w formie zwęglonych ziaren czy tkanek albo miękiszu roślinnego. Badania widocznych pozostałości organicznych dokonywane są zwykle na gruncie archeobotanicznym i obejmują analizę mikroskopową śladów przy wykorzystaniu mikroskopii optycznej, a sama identyfikacja opiera się na porównaniu wyników z materiałami z kolekcji porównawczej (np. BIAx Consult) albo literaturą. Próbkę mogą być również analizowane, wykorzystując SEM (ang. *scanning electron microscopy*), często uzupełniony

analizami izotopowymi (przede wszystkim izotopów C, N, O czy Sr), spektroskopię RAMAN (przy wykorzystaniu np. mikroskopu RAMAN), analizę ELISA (a. immunoenzymosorpcyjna – służąca do wykrywania konkretnych grup przeciwciał i/lub antygenów przy wykorzystaniu określonych enzymów) czy spektroskopię NMR (ang. *nuclear magnetic resonance* – magnetyczny rezonans jądrowy) (Brown i Brown 2011; Barnard i Eerkens 2017). Uzupełnieniem tych analiz są dane pozyskane z badań archeobotanicznych warstw kulturowych czy wypełnisk obiektów (np. siania na sucho lub mokro). Jednakże rozpoznanie wykorzystywanych produktów roślinnych jest utrudnione, gdyż morfologia tkanek roślinnych ulega często zniszczeniu bądź znacznej modyfikacji na skutek rozdrabniania i rozcierania poprzedzającego gotowanie, a także samej obróbki termicznej (Raemaekers i in. 2013).

Analizy molekularne koncentrują się na mikroszczątkach (biomolekułach) badanych głównie za pomocą technik spektroskopowych (np. RAMAN), spektrometrycznych, chromatograficznych i izotopowych bądź połączeniu kilku tych metod (sprzężenie chromatografii gazowej ze spektrometrią

mas czy chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas, DTMS – spektrometrii opartej na piroliizie) (Heron i Evershed 1993; Chartes i in. 1993; Evershed 2008; Oudemans i Boon 1991; Steele 2013; Craig i in. 2000; 2005; Brown i Brown 2011).

Pomimo znacznej liczby dostępnych metod molekularnych, które są ciągle udoskonalane i wzbogacane o nowe narzędzia analityczne, sam proces identyfikacji poszczególnych grup związków jest procesem niezwykle złożonym i trudnym. Wynika to przede wszystkim z zachowania samych substancji organicznych oraz ich znacznej degradacji zachodzącej nawet przed ich samą depozycją (Evershed 2008a; 2008b; Steele 2013; Oudemans 2007). Przedmiotem badań są przecież nie oryginalne produkty, a jedynie ich pozostałości, które ulegają znacznej transformacji i rozpadowi w wyniku m.in. procesów podepozycyjnych i często w nich nie przypominają pierwotnej grupy związków chemicznych. Rozpoznanie więc konkretnych substancji dokonywane jest na podstawie identyfikacji tzw. biomarkerów – związków lub grup związków uznawanych za charakterystyczne dla danych produktów. Za jeden z biomarkerów uznaje się np. występowanie w znacznej ilości kwasu rycynolowego świadczącego o użytkowaniu oleju rycynowego (Gunstone 2004: 3). Biomarkery stanowią więc swoiste „odciski palców”, które umożliwiają rozpoznanie konkretnych produktów (Evershed 1993; 2008a; Evershed i in. 1999). Sygnały otrzymane w wyniku analiz próbek zestawia się z oznaczeniami współczesnych substancji zgrupowanych w tak zwane biblioteki (kolekcje porównawcze) (Evershed 1993; 2008a; 2008b). Kluczowe jednak jest znaczenie kontekstu archeologicznego i paleośrodowiskowego, z których pochodzą badane materiały. Umożliwia to zawężenie grupy pasujących związków oraz weryfikację i interpretację wyników. W przypadku studiów nad tłuszczami zwierzęcymi z terenu Europy Środkowej, wśród rozważanych grup gatunków będzie fauna typowa dla tego terenu (Evershed 1993; 2008a). Z kolei podejmując badania nad wykorzystaniem mleka przez społeczności subsaharyjskie, wśród rozważanych gatunków należy uwzględnić nie tylko bydło, ale także wielbłądy (Dunne i in. 2012; Barnard i in. 2007).

Większość studiów koncentruje się na wybranej, konkretnej grupie związków, i to do nich dopiero dobiera się konkretne narzędzia badawcze. Przykładowo, badając pozostałości związane

z wykorzystaniem zasobów morza, będą potrzebne nieco inne analizy niż fauny śródlądowej (Evershed i in. 2008; Cramp i Evershed 2013). Ma to tym istotniejsze znaczenie, że uzyskanie bardzo kompleksowego obrazu wykorzystywanych produktów żywnościowych wymaga często odrębnych analiz, które są zwykle bardzo kosztowne i są realizowane w różnych ośrodkach badawczych.

Kluczowe znaczenie ma więc także uzyskanie możliwie szerokiego spektrum informacji odnośnie do produktów, których obecności można się spodziewać w analizowanym materiale – np. poprzez studia archeobotaniczne czy archeozoologiczne. W tym sensie analizy osadów organicznych można uznać za jedno z bardziej inter- i transdyscyplinarnych studiów. Świadomość istnienia ograniczeń analiz pozostałości organicznych pozwala też uniknąć rozczarowań, które mogą pojawiać się na etapie interpretacji uzyskanych wyników. Oczekiwania badaczy powinny współgrać z wiedzą na temat możliwości danych metod.

Ponieważ badania są zwykle poświęcone jednej wybranej grupie składników pokarmowych bądź produktów (np. diegiciu, alkoholu), zostaną one pokrótce omówione właśnie w odniesieniu do poszczególnych grup związków chemicznych, zachowywanych, przetrwałych na naczyniach ceramicznych.

## Proteiny

Proteiny (białka) stanowią niezwykle złożoną grupę związków organicznych o ogromnym potencjale informacyjnym w badaniach ceramicznych, umożliwiającym określenie bardzo szerokiego spektrum wykorzystywanych i przetwarzanych pokarmów i substancji (Hendy i in. 2018). Oprócz identyfikacji produktów zwierzęcych umożliwia także określenie gatunków roślin, a także mieszaniny wielu różnych pokarmów, które często nie są możliwe do rozpoznania np. na gruncie analizy lipidowej. Ponadto badania białek dają szansę określenia części wykorzystywanych tkanek, a nie tylko samych gatunków (Craig i in. 2005). Wśród stosowanych metod rozpoznania protein najczęściej stosuje się metody immunologiczne, ELISA, a także metody proteomiczne (elektroforeza dwuwymiarowa, rzadziej elektroforeza jednowymiarowa połączona ze spektrometrią mas, wysokosprawną chromatografią

cieczową) (Craig i Collins 2002; Craig i in. 2005; Pavelka i in. 2016). Zwłaszcza techniki wypracowane na gruncie proteomiki wydają się mieć największy potencjał badawczy, głównie w przypadku fragmentów czy zdenaturowanych protein (Craig i in. 2000; 2005; Brown i Brown 2011; Barker i in. 2012; Barker i in. 2018; Marlar i in. 2000). Pomimo niezwykłych możliwości analiz podstawowymi trudnościami jest stan zachowania analizowanych biomolekuł, które ulegają szybkiej degradacji w środowisku wilgotnym i ciepłym, uniemożliwiając ich ekstrakcję i identyfikację zwłaszcza na powierzchni naczyń ceramicznych (Barker i in. 2018). Analizy protein są stosunkowo kosztowne, a ich słaby stan zachowania sprawia, że nie są one masowo przeprowadzane. Jednym z przykładów pilotażowych badań nad zachowaniem pozostałości protein na powierzchni naczyń ceramicznych, były analizy alfa kazeiny charakterystycznej dla mleka krowiego. Ślady tych protein zidentyfikowano na zestawie naczyń ze stanowiska Cladh Hallan, a oznaczenia kazeiny poprzedzały rozbudowane studia eksperymentalne i etnograficzne nad wybranymi inwentarzami ceramicznymi (Craig i in. 2000).

### **Analiza DNA z powierzchni naczyń ceramicznych**

Jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi badań nad pozostałościami organicznymi są obecnie analizy aDNA uzyskanego z naczyń ceramicznych (Brown i Brown 2011). Jednakże podobnie jak w przypadku analiz protein, stan zachowania tych frakcji jest niezadowalający. Sporo trudności metodycznych sprawia także pozyskiwanie i ekstrakcja DNA z powierzchni naczyń (Raghavan 2012). Sam proces analityczny jest zbliżony do analiz kołowego DNA pozyskanego z innych materiałów organicznych i został już szczegółowo omówiony w tej publikacji (zob. Chyleński, w tym tomie).

### **Węglowodany**

Węglowodany są niezwykle trudnymi związkami do analiz na gruncie archeologii biomolekularnej ze względu na swoją podatność na degradację i hydrofilowość, która czyni je jednymi z najslabiej zachowujących się substancji. Przedmiotem studiów

są przede wszystkim skrobie (ang. *starch grains*), które zachowują się zdecydowanie lepiej niż pozostałe cukry. Związki te stanowią istotne biomarkery wykorzystywane do oznaczenia poszczególnych gatunków roślin na gruncie archeobotaniki. Szczątki widoczne w postaci zwęglonych pozostałości roślinnych są zwykle analizowane przy wykorzystaniu mikroskopii elektronowej (SEM) uzupełnionej również przez spektrometrię mas (ang. *direct temperature mass spectrometry*, DTMS), chromatografię gazową ze spektrometrią mas. Natomiast zastosowanie spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z mikrospektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR – FTIR) pozwala identyfikować nie tylko skrobię, ale także pozostałości wielu innych produktów (Raemaekers i in. 2013; Oudemans i Kubiak-Martens 2012; 2014). Dobrym przykładem wykorzystania zintegrowanych technik analitycznych są studia nad nagarami z holenderskiego stanowiska Mienakker, w wyniku których udało się rozpoznać zarówno produkty roślinne, takie jak pszenica płaskurka, resztki zielonych warzyw, jak i pozostałości tkanek i tłuszczu zwierzęcych (rybie ości). Wydaje się, że analizowane naczynia służyły przede wszystkim do gotowania, o czym świadczą również ślady zaobserwowane na ich powierzchni (Oudemans i Kubiak-Martens 2012).

### **Alkaloidy**

Alkaloidy stanowią złożoną grupę związków chemicznych, których detekcja jest wykonywana w oparciu o metody chromatograficzne i spektrometryczne lub ich kombinacje (np. GC/MS; GC-EI-MS; HPLC-ESI-MS, FTICR). Najczęściej badania koncentrują się na kilku najbardziej rozpowszechnionych produktach, takich jak nikotyna, kawa, opium czy kakao i polegają na rozpoznaniu charakterystycznych dla nich biomarkerów. Wskaźnikiem obecności kawy są ślady kofeiny i metyloksantyny, podczas gdy pozostałości teobrominy wiążą się z wykorzystywaniem kakao (Reber i Kerr 2012; Washburn i in. 2014). Z kolei za wyznacznik przetwarzania opium uznaje się zawartość papaweryny, tebainy oraz produktów rozpadu noskapiiny (Smith i in. 2018).

Studia nad wykorzystaniem kakao cieszą się szczególnym zainteresowaniem wśród badaczy Mezoameryki. Dzięki zastosowaniu półościowej

metody (SQT), a także wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) udało się zidentyfikować pozostałości teobrominy na naczyniach ze stanowiska Chocola z Gwatemali. Dystrybucja naczyń z resztkami kakao w obrębie analizowanej osady zdaje się sugerować, że dostęp do tego produktu nie był w żaden sposób limitowany i uwarunkowany klasowo. Kakao było wykorzystywane zarówno przez grupę rolników, jak i elitę. Wydaje się też, że drzewo kakaowca było intensywnie uprawiane w całym regionie już we wczesnym okresie preklasycznym (Kaplan i in. 2017).

### **Alkohole, wina, piwa i inne napoje fermentujące**

Identyfikacja napojów alkoholowych, takich jak wina czy piwa, jest złożonym procesem analitycznym. Najczęściej kwas winowy oraz kwas syringowy uznaje się za biomarkery świadczące o obecności wina (zwłaszcza czerwonego) w danym naczyniu (Zhang i in. 2018; Teodor i in. 2014; McGovern i Michel 1996; Pollard i in. 2007: 149; Stern i in. 2008). Jednakże kwas winowy jest obecny także w innych produktach, np. w winogronach, i jego znaczenie jako wyznacznik wina jest ostatnio kwestionowany (Guasch-Jané i in. 2004). Zdecydowanie lepszym markerem wydaje się więc współwystępowanie kilku związków razem, takich jak kwas winowy z kwasem bursztynowym, kwasem jabłkowym, kwasem cytrynowym i kwasem fumarowym (Valamoti i Garnier 2013; Drieu i in. 2020).

Ślady świadczące o wykorzystaniu piwa czy innych napojów fermentujących nie zawsze są jednoznaczne. Najczęściej występowanie ergosterolu uznaje się za dowód zachodzącej fermentacji, ale jej obecność może wiązać się również z przygotowywaniem zakwasu chlebowego (Issakson i in. 2010). Wydaje się, że bardziej miarodajne jest oznaczenie archeobotaniczne nagarów (na podstawie morfologii skrobi) na ściankach naczyń (Samuel 1996). Metody zostały wykorzystane do rozpoznania pozostałości piwa z naczyń pochodzących z Tell el Farha (Kubiak-Martens i Langer 2008).

Obecność wina stwierdzono, przykładowo, na naczyniach z Dikili Tash w północnej Grecji, a także potwierdzono wykorzystanie rzymskich amfor w celu przechowywania i transportu tego produktu (Pecci i in. 2017). Badania osadów organicznych

z naczyń z celtyckiego stanowiska Vix-Mont Lassois we wschodniej Francji udowodniły także istnienie intensywnych kontaktów i wymiany handlowej pomiędzy Imperium Rzymskim a światem celtyckim już w okresie VII-V w. p.n.e. (Rageot i in. 2019).

### **Dziegieć i inne substancje smoliste**

Dziegieć, podobnie jak inne substancje smoliste, pozostawia wyraźny makroskopowo osad na powierzchni naczynia ceramicznego. Identyfikacja rodzaju surowców będących źródłem tych pozostałości opiera się na licznych analizach mikroskopowych i chemicznych. Wśród najczęściej stosowanych metod wymienia się FTIR, czyli spektrofotometrię w podczerwieni, badania chromatograficzne cienkowarstwowe (TLC), pomiary temperatury topnienia, badania mikroskopowe przy wykorzystaniu polaryzacyjnego mikroskopu optycznego czy rezonans paramagnetyczny (EPR) z użyciem spektrometru PDP (Pietrzak 2010; Pietrzak i in. 2012). Wykorzystanie oceny mikroskopowej oraz specjalistycznych analiz fizykochemicznych umożliwia rozpoznanie szeregu składników danej mieszaniny, a także określenie sposobu jej otrzymania (procesu technologicznego) oraz jej przeznaczenia (np. uszczelnianie naczynia, funkcje gospodarcze etc.) (Pietrzak 2015; Dobrzańska i in. 2005). Jednakże w badaniach substancji smolistych wykorzystuje się też chromatografię gazową i spektrometrię masową, które umożliwiają wykrycie biomarkerów dziegciu w postaci triterpenoidów (np. lupeolu czy betuliny) (Charters i in. 1993; Roffet-Salque i Evershed 2015). Ślady dziegciu brzożowego służącego prawdopodobnie jako lepiszcze odkryto na naczyniach kultury ceramiki wstęgowej rytej (KCWR) i kultury pucharów lejkowatych (KPL) z neolitycznego stanowiska Kopydłowo 6 (Pietrzak 2015; Roffet-Salque i Evershed 2015).

### **Lipidy**

Najbardziej rozpowszechnionymi obecnie analizami są badania pozostałości lipidów, które zachowują się stosunkowo dobrze ze względu na swój hydrofobowy charakter. Ponadto lipidy zasorbowane przez ścianki naczyń ceramicznych są

dodatkowo chronione przed działalnością bakterii, promieni słonecznych oraz innych czynników (Heron i Evershed 1993; Evershed 1993; Evershed i in. 1999; Craig i Collins 2002). Nie oznacza to jednak, że nie podlegają procesom degradacji, ale proces ten następuje wolniej i daje szansę na rozpoznanie wielu produktów przetwarzanych w naczyniach ceramicznych.

Badania pozwalają określić rodzaj lipidów, takich jak tłuszcze, oleje, woski, żywice czy bituminy, a także dokonać rozróżnienia pomiędzy poszczególnymi typami analizowanych tłuszczów zwierzęcych (Evershed 2008; Copley i in. 2003). Kategorie te są zwykle ogólne, bez określania klasyfikacji gatunkowej zwierzęcia, od którego pochodzą. Wydzielone grupy obejmują tłuszcze mięsne pochodzące od przeżuwaczy (czyli kozy, owcy, bydła), tłuszcze mięsne pochodzące od świń (wieprzowina), tłuszcze mleczne (świadczące o obecności mleka i/lub jego przetworów), tłuszcze pochodzące od zwierząt morskich (mięczaki, morskie ryby i ssaki), woski (wosk pszczeli i/lub miód), tłuszcze roślinne (zwykle trudno określić źródło pochodzenia, poza kilkoma gatunkami), woski roślinne (rzadko możliwa identyfikacja gatunkowa), żywice (rodzaj dziegiu zwykle jest możliwy do rozpoznania), napoje fermentujące, bituminy (Roffet-Salque i in. 2017).

## METODY ANALIZY LIPIDÓW

Najbardziej rozpowszechnionymi metodami obrazowania w przypadku analiz osadów organicznych jest chromatografia gazowa (GC) i chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC/MS), a także chromatografia gazowa ze spalaniem i spektrometrią mas stosunków izotopowych (GC-C-IRMS). W jej wyniku dokonywana jest ekstrakcja pozostałości mieszaniny lipidów, ich kwantyfikacja i identyfikacja na podstawie składu izotopowego.

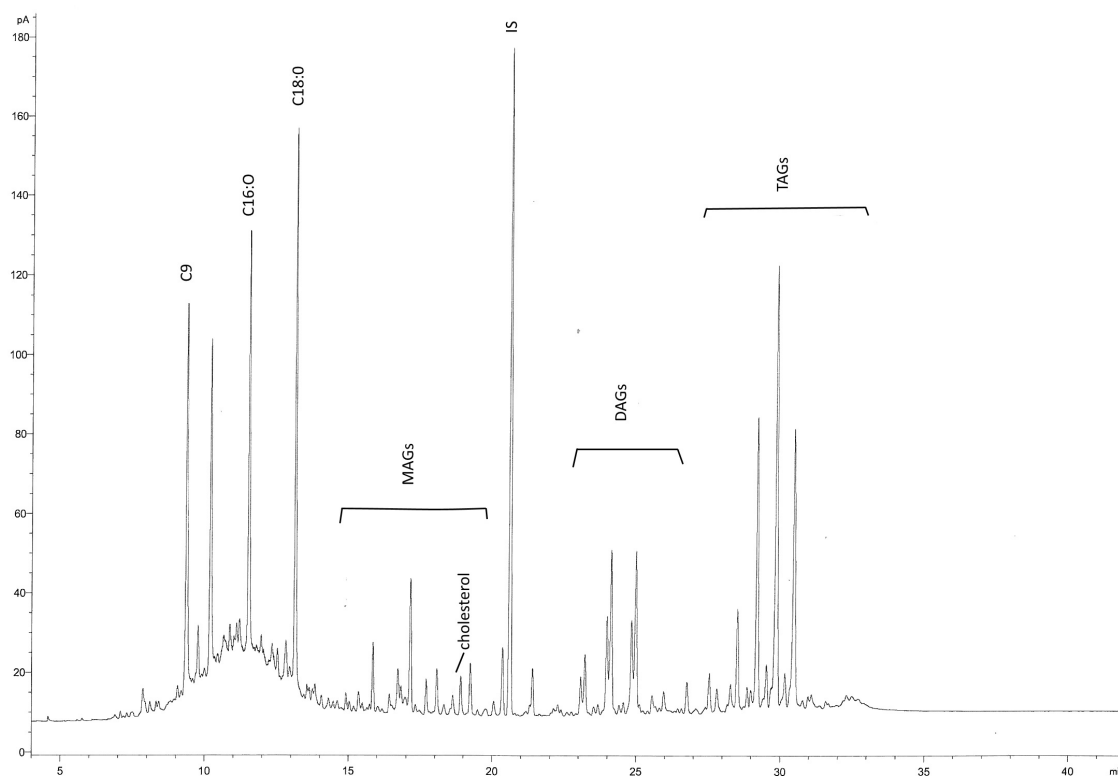
Chromatografia gazowa jest techniką separacyjną, której celem jest rozdzielenie poszczególnych frakcji składników danej mieszaniny, a także ich późniejsza identyfikacja. Jest ona czułą techniką, o dużej rozdzielczości pozwalającej na analizę szerokiego spektrum frakcji zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym przy wykorzystaniu odpowiedniej kolumny z różnymi fazami i programami temperaturowymi (Pollard i in. 2007: 142).

Możliwa jest detekcja nawet bardzo niewielkiej ilości mieszaniny (mikrogramy, a nawet pikogramy). Rozpoznanie niektórych składników dokonywane jest na podstawie interpretacji graficznego obrazu czasu retencji poszczególnych molekuł (chromatogramów) w postaci tzw. pików, które są zestawiane ze standardowym obrazem (Evershed i in. 1999; Evershed 2008a; 2008b) (ryc. 2). Jednakże pełna charakterystyka danej mieszaniny lipidów wymaga zastosowania bardziej precyzyjnego obrazowania w postaci chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas, która pozwala na rozpoznanie poszczególnych molekuł na podstawie ich masy cząsteczkowej jonu. Spektrometria masowa jest bardziej czuła niż sama chromatografia i daje szansę na detekcję złożonych mieszanin chemicznych występujących w niezwykle małych ilościach (nawet femtogramów).

Badanie obejmuje wprowadzenie analizowanego ekstraktu w fazę gazową, a następnie przy pomocy gazu nośnego (zwykle helu lub argonu) przechodzi przez odpowiednią kolumnę i jest w niej rozdzielana na poszczególne składniki. Na wyjściu podłączony jest detektor MS, który służy wykrywaniu właśnie wyodrębnionych związków i ich jakościowej charakterystyce za pomocą widm masowych (Evershed i in. 1999; Copley i in. 2003). Interpretacja poszczególnych widm jest dokonywana na podstawie znanych związków organicznych pochodzących zarówno z wcześniejszych badań eksperymentalnych, jak i specjalnych bibliotek (np. NIST czy NBS) (Evershed i in. 1999).

W przypadku najbardziej zaawansowanej techniki, jaką jest chromatografia gazowa – spalanie – izotopowa spektrometria masowa (GC-C-IRMS), istotną różnicą jest wprowadzenie pieca do spalania, który jest podłączony do chromatografu gazowego z jednej strony, a z drugiej do spektrometru masowego IR. Analizowane składniki po przejściu przez kolumnę chromatograficzną są kierowane do pieca, w którym znajduje się tlenek miedzi II (CuO) i platyna. W wyniku spalania powstaje woda, która jest usuwana, a dwutlenek węgla przechodzi w strumieniu gazu do detektora spektrometrii mas (Evershed i in. 1999).

Przedmiotem szczegółowego izotopowego rozpoznania są główne kwasy tłuszczowe (C:16 – palmitynowy i C:18 – stearynowy). Określenie stosunku poszczególnych izotopów stabilnych węgla  $\delta^{13}\text{C}$  tych związków zostaje zobrazowane na wykresie



**Ryc. 2.** Fragment chromatogramu ekstraktu lipidowego z naczynia neolitycznego kultury Vinča o cechach typowych dla tłuszczu zwierzęcych. Oznaczenia FFA n – wolne kwasy tłuszczowe o n liczbie atomów węgla; IS – standardowy wzorzec (n-tetratriacontan); MAGs – monoglicerydy; DAGs – diglicerydy; TAGs – triglicerydy

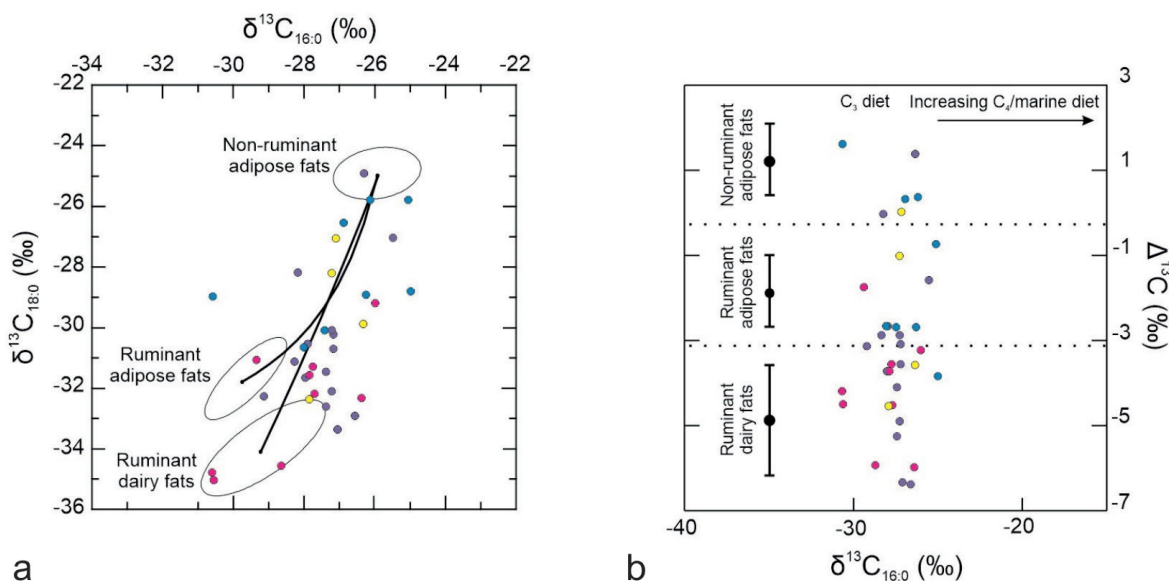
rozrzutu (punktowym)  $\delta C_{16:0}$  do  $\delta C_{18:0}$  zestawione ze współczesnymi referencjami, co pozwalała na rozróżnienie różnych zdegradowanych tłuszczu (ryc. 3) (Evershed i in. 1999; Salque i in. 2013).

### PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZEŃ LIPIDOWYCH

Procedura analityczna osadów organicznych zaabsorbowanych przez ścianki naczyń obejmuje oczyszczenie powierzchni naczynia z egzogennych zanieczyszczeń za pomocą wiertła, a następnie odłupanie młoteczkiem i dłutem niewielkiego fragmentu ceramiki o wadze ok. 2 g. Następnie ułamek naczynia jest rozcierany w moździerzu na proszek, przesypyany do probówki szklanej, do której zostaje dodany wzorzec wewnętrzny (20 mg n-tetratriacontanu). Całkowity ekstrakt lipidowy (ang. *total lipid extract*) jest pozyskiwany poprzez dodanie mieszaniny metanolu i chloroformu w stosunku 1:2,

a następnie roztwór ten zostaje oddzielony od proszku ceramicznego.

W kolejnym kroku ok. 1/4 roztworu zostaje derywatyzowana poprzez dodanie N, O-bis-(trimetylosililo) trifluoroacetamidu (BSTFA, Sigma) i osuszona pod delikatnym strumieniem azotu. Później otrzymany roztwór zostaje rozpuszczony w heksanie i jego część poddana analizie w wysokotemperaturowym chromatografie gazowym (HTGC). Pozostała część roztworu zostaje zmydlona przy wykorzystaniu wodorotlenku sodu (5% v/v), rozpuszczona w chloroformie i podgrzana do 70°C przez jedną godzinę i odparowana pod strumieniem azotu. Finalny krok jest związany z procesem przygotowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Do ekstraktu lipidowego zostaje dodany BF<sub>3</sub>-metanol (14% w/v; 100 ml; Sigma-Aldrich, Gillingham, UK), który następnie zostaje podgrzany. Sam ekstrakt lipidowy rozpuszcza się w chloroformie, a później odparowuje pod strumieniem azotu i przechowuje w lodówce. Przed



**Ryc. 3.** a – wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla kwasu stearynowego (C:18) i palmitynowego (C:16) otrzymanego z ekstraktu lipidowego z wybranych naczyń kultury Vinča. Trzy eliptyczne pola odnoszą się do wartości (na poziomie ufności  $P = 0,684$ ) dla zwierząt chowanych wyłącznie dla paszy bogatej w  $\text{C}_3$  w Wielkiej Brytanii (Copley i in. 2003). Każdy punkt oznacza jedno zanalizowane naczynie. Tym samym kolorem zaznaczono naczynia pochodzące z tych samych stanowisk; b – wartości  $\Delta^{13}\text{C}$  tych samych naczyń ceramicznych. Zakresy przedstawiają średnią  $\pm 1$  odchylenia standardowego dla zbiorczej bazy danych obejmującej kolekcję referencyjną współczesnych tłuszczów zwierzęcych dla Wielkiej Brytanii (zwierzęta żywiąne w oparciu o rośliny  $\text{C}_3$ ), Afryki, Kazachstanu, Szwajcarii i Bliskiego Wschodu (Dunne i in. 2012)

samą analizą w aparaturze GC i GC-C-IRMS, roztwór zostaje rozpuszczony w heksanie (Copley i in. 2003; Evershed 1993; 1998; Šoberl i in. 2008; Salque i in. 2013).

## SELEKCJA PRÓBEK

Najważniejszym etapem badań osadów organicznych z naczyń ceramicznych jest selekcja próbek, dlatego też powinna być poprzedzona wnikliwą analizą inwentarza ceramicznego, wytyczeniem celów badań, a także refleksją nad możliwościami i ograniczeniami wybranych metod analitycznych. Jasne sprecyzowanie celów, ale także oczekiwań względem uzyskanych wyników oraz omówienie wszelkich wątpliwości z wybranym laboratorium pozwala na optymalizację wyników, a także osiągnięcie obopólnej satysfakcji z przeprowadzonych badań i poczucia dobrej inwestycji finansowej.

Ogólne wytyczne dotyczące wyboru próbek są uniwersalne bez względu na charakter badań i ich cel. Fragmenty naczyń ceramicznych powinny spełniać kilka warunków, przede wszystkim muszą

pochodzić z dobrze rozpoznanych, spójnych i „bezpiecznych” kontekstów archeologicznych, najlepiej z głębszych warstw archeologicznych. Ułamki ceramiki nie powinny być poddawane żadnym zabiegom konserwatorskim. Dopuszcza się jednak analizę fragmentów, które były myte wodą w trakcie wykopalisk. Natomiast wszelkie inne zabiegi – czyszczenie z użyciem różnych detergentów, kwasów czy też pokrywanie naczyń żywicami czy innymi substancjami dyskwalifikują dany fragment do analizy. Próbkę powinna pochodzić z naczynia o rozpoznanej formie, najlepiej też, gdyby można było uzyskać maksymalnie dużo informacji o samym naczyniu – technologii jego wykonania, domieszcze, dekoracji etc. Analiza osadów organicznych jest techniką niszczącą, należy więc przed samym badaniem wykonać kompleksową dokumentację danego fragmentu, także rysunkową i fotograficzną. Idealna waga próbki powinna być nie mniejsza niż 10 g, ale do samej analizy wystarczy 1,5-2 g. Jednak im większy fragment, tym lepiej, gdyż możliwe jest pobranie kolejnej podpróbki, a także bardziej precyzyjny wybór miejsca, z którego dany fragment może zostać odłamany. Pozostała

po analizie część może zostać zwrócona do muzeum lub innej jednostki, które udostępniały materiały do studiów. Wybrany ułamek nie powinien nosić śladów kleju (klejenia), żywicy ani też numeru inwentarzewego. Badania eksperymentalne wykazały, że największa koncentracja lipidów występuje właśnie w górnej i środkowej części naczyń (Charters i in. 1993). Na ich zachowanie ma także wpływ forma naczynia, jego wielkość, a także sposób użytkowania (np. rodzaj stosowanych praktyk kulinarnych). Preferowane są górne części naczyń (ale nie same krawędzie wylewów) w przypadku naczyń średniej wielkości (waz, mis, garnków etc.) lub górne części brzuśca w przypadku naczyń o dużych rozmiarach (wazy, amfory i puchary). Jeżeli naczynie jest płytsze – np. talerz lub patelnia – można również pobrać fragment z dolnej części brzuśca bądź ewentualnie z dna. Istnieje wiele czynników, które mogą wpłynąć na możliwość oznaczenia lipidów w naczyniach. Proces gotowania czy podgrzewania pokarmów rzutuje na poziom zachowanych tłuszczów, które głębiej wnikają w strukturę naczynia (Evershed i Charters 1995; Evershed 2008a; 2008b; Raven i in. 1997). Z tego też względu często zaleca się wybór do analiz właśnie fragmentów naczyń wykorzystywanych do gotowania (tzw. *cooking pot*). Osobnym problemem na gruncie archeologii jest jednak identyfikacja tych naczyń wśród inwentarza ceramicznego. Często naczynia te mylnie są łączone z tzw. ceramiką kuchenną czy też tzw. grubej roboty. Badania eksperymentalne dowodzą, że naczynia konwencjonalnie łączone z termicznym przetwarzaniem żywności zwykle nie nadawały się do tego celu (Skibo 1992; Woods 1986; Henrickson i McDonalds 1983; Rye 1981). Dlatego też obecnie zaleca się ostrożność w wyborze tylko naczyń do gotowania jako podstawowego materiału analitycznego do badań osadów organicznych i proponuje się bardziej kompleksowe próbkowanie całego zbioru ceramicznego (Bartkowiak i Sobkowiak-Tabaka 2015). Natomiast zbyt wysoka temperatura (powyżej 300°C) doprowadza do całkowitego zniszczenia wszelkich pozostałości organicznych. Dlatego też naczynia, które uległy wtórnemu wypaleniu, np. w procesie pożaru danego domostwa, nie nadają się do analizy (Copley i in. 2005).

Pomimo licznych badań eksperymentalnych nie udało się też w pełni zrozumieć związku między poszczególnymi cechami naczyń ceramicznych (takimi jak temperatura wypału ceramiki, porowatością,

grubością ścianek czy traktowaniem powierzchni) a zachowaniem lipidów (Evershed 2008a; 2008b). Wydaje się, że wbrew panującej wcześniej opinii wygładzanie, a nawet polerowanie powierzchni naczynia nie wpływa negatywnie na proces przetrwania związków organicznych. Wysoka porowatość nie jest też cechą wpływającą dodatnio na ten proces (Evershed 2008b; Copley i in. 2005; Bartkowiak i Sobkowiak-Tabaka 2015; Krueger i in. 2020). Podobnie istnienie dekoracji malowanej na naczyniu nie dyskwalifikuje danego fragmentu z analizy, chociaż nie jest ono zawsze zalecane (Krueger i in., w przygotowaniu). Fragmenty naczyń mogą pochodzić zarówno z kontekstów osadowych, jak i funeralnych, chociaż analizy tych ostatnich są rzadziej praktykowane, głównie ze względu na dodatkowe trudności interpretacyjne i większe możliwości kontaminacji (Evershed 2008a; 2008b; Roffet-Salque i in. 2017).

Przy selekcji naczyń ceramicznych należy ograniczyć ich dotykanie dłońmi (im mniej, tym lepiej). Po jedzeniu, a przed pobraniem próbki, należy dokładnie umyć ręce mydłem, aby uniknąć potencjalnej kontaminacji. Współczesne zanieczyszczenia są zwykle wyraźnie czytelne na chromatogramach, w postaci śladów cholesterolu, skwalenu czy plastyfikatorów, ale zakłócają pozostałe „pradziejowe” sygnały i zmniejszają ich czytelność (Evershed 1993; Stern i in. 2000). Nie należy używać żadnych rękawiczek, które też mogą stanowić źródło zanieczyszczenia. Wybrany fragment zaleca się zapakować w folię aluminiową, która powinna zostać opisana na zewnętrznej stronie nieścieralnym markerem. Woreczki strunowe czy inne torebki foliowe nie są rekomendowane, gdyż mogą powodować kontaminację próbki. Naczynia ze śladami użytkowania, takimi jak np. warstwa sadzy na powierzchni garnka czy zwęglone resztki pożywienia, powinny być wybrane do analizy w pierwszej kolejności. Obecność śladów nie jest jednak konieczna, ponieważ analizie podlegają głównie lipidy zaabsorbowane przez pory naczynia.

Oprócz wspomnianych kryteriów chemicznych próbki powinny też spełniać wymogi archeologiczne w celu optymalizacji rezultatów analiz organicznych. Ilość próbek jest uzależniona od założeń badawczych i możliwości finansowych danego projektu. Przyjmuje się, że liczba próbek nie powinna być mniejsza niż 30-50 fragmentów z jednego stanowiska, ze względu na możliwości oznaczenia

pozostałości organicznych na średnim poziomie 30% (Copley i in. 2005). Jednakże im większa liczba próbek, tym bardziej reprezentatywne rezultaty pod względem statystycznym. Z tego samego względu tak ważny jest wybór dobrych materiałów analitycznych, który nawet przy negatywnym wyniku oznaczeń również pozwoli na interpretację wyników. Badania pozostałości organicznych zaabsorbowanych przez ścianki naczyń koncentrują się głównie na kilku podstawowych zagadnieniach, takich jak paleodieta, funkcja naczyń czy przetwórstwo wybranych produktów, np. mleka, miodu czy dziegciu (Evershed i in. 2008; Salque i in. 2013; Roffet-Salque i in. 2015; 2017). Oznaczenie konkretnych produktów pozwala jednak na wnioskowanie o wielu bardziej złożonych kwestiach społecznych, kulturowych czy gospodarczych, np. preferencjach kulturowych co do spożywanych produktów, zmianach w diecie wynikających z akulturacji czy migracji nowej populacji, wykorzystaniu wtórnych produktów odzwierzęcych (ang. *secondary products*), praktykach gospodarczych, istnieniu pastoralizmu. Trzeba jednak podkreślić, że analizy osadów organicznych nie mogą być wykonywane w oderwaniu od innych prowadzonych studiów, lecz powinny być z nimi ściśle zespolone. Przykładowo, badania nad dietą czy praktykami kulinarnymi danej społeczności powinny obejmować także kompleksowe rozpoznaniu archeozoologiczne materiałów zwierzęcych (ang. *kill-off pattern*), badania archeobotaniczne, a także być uzupełnione badaniami izotopów C, N, Sr. Bardziej holistyczne podejście do danego problemu i wykorzystanie kilku komplementarnych analiz, pozwala uzyskać bardziej pełny i szczegółowy obraz danego zagadnienia oraz uniknąć ograniczeń każdej z metod stosowanych niezależnie i oddzielnie (Evershed 2008a; Evershed i in. 2008; Roffet-Salque i in. 2017; Gerbault i in. 2013).

Wszelkie badania osadów organicznych z naczyń ceramicznych powinny być poprzedzone dokładnym rozpoznaniem danego inwentarza ceramicznego pod względem morfologicznym, technologicznym, stylistycznym, a przede wszystkim funkcjonalnym. Wstępne przypisanie konkretnych typów naczyń do podstawowych kategorii funkcjonalnych, takich jak np. naczynia do gotowania, zasobowe do produktów suchych, do przechowywania płynów, transportowe, stołowe (służące do podawania posiłków) czy płynów, daje szersze możliwości interpretacji wyników badań osadów organicznych



**Ryc. 4.** Naczynie sitowate służące do przetwarzania mleka. Kopydłowo, stan. 6. Kultura ceramiki wstęgowej rytej (za: Bartkowiak i Sobkowiak-Tabaka 2015). Fot. M. Gembicki

(Bartkowiak i Sobkowiak-Tabaka 2015; Krueger i in. 2020; Oudemans 2007; Budja i Ogrinc 2018). Dominującą większość inwentarza tworzą jednak naczynia o trudnej do jednoznacznego określenia funkcji, które służyły prawdopodobnie więcej niż tylko jednemu celowi (naczynia wielofunkcyjne). Wykorzystanie analiz osadów organicznych w tym przypadku pozwoli określić ich przeznaczenie, a także prześledzić wewnętrzne zróżnicowanie w obrębie tej kategorii naczyń. Selekcja materiału powinna być zawsze starannie przemyślana i zaplanowana i stanowić kompromis między kryteriami chemiczno-archeologicznymi a danym zbiorem ceramicznym (dostępnym materiałem). Najbardziej

adekwatną procedurą wydaje się być wybór kilku/kilkunastu fragmentów pochodzących z tych samych typów naczyń, np. 10 próbek amfor, 10 próbek mis dwustożkowatych, 10 waz, 10 płytkich mis. Uzyskane wyniki badań umożliwią nie tylko obserwację, jakie produkty były wykorzystywane w danych naczyniach, ale także prześledzenie istnienia potencjalnych preferencji w sposobie użytkowania danego naczynia czy nawet specjalizacji w tej kwestii. Dobrym przykładem pokazującym, że pewne naczynia mogły być wykorzystywane w ściśle określonym celu są naczynia sitowate służące tylko do przetwarzania mleka (Salque i in. 2013) (ryc. 4).

Analizy osadów organicznych mogą też opierać się jedynie na selekcji jednego typu materiału, by dokonać identyfikacji danego produktu lub podnieść kwestię ich wyspecjalizowanych funkcji. Wtedy wybrane próbki powinny być możliwie zbliżone do siebie, nie tylko pod względem formy, ale też rozmiarów i sposobu wykonania.

### **OGRANICZENIA BADAŃ OSADÓW ORGANICZNYCH**

Podstawowe ograniczenia opisanych metod są związane przede wszystkim z procesem degradacji, jakim podlegają poszczególne związki organiczne. Niszczący wpływ wielu czynników, takich jak np. woda, promienie słoneczne, temperatura, działanie bakterii, rozpoczyna się jeszcze przed samą depozycją naczyń w glebie, już na etapie przygotowywania pożywienia czy czyszczenia naczyń i znacząco utrudnia identyfikację danych produktów. Kolejnym utrudnieniem jest złożony charakter badanych pozostałości, które są zwykle mieszaniną wielu bardzo zróżnicowanych związków i produktów. Wbrew obiegowej opinii szczegółowe rozpoznanie diety czy rekonstrukcja konkretnych przepisów czy kompletna lista składników użytych do przygotowania danej potrawy nie jest możliwa do odtworzenia. Jak już wspomniano wcześniej, zdecydowana większość technik analitycznych pozwala na rozpoznanie dosyć ogólnych kategorii produktów i ich klasyfikacje gatunkowe są zwykle niemożliwe do zrekonstruowania lub wymagają bardzo wyspecjalizowanej aparatury.

Potencjał wielu metod jest ogromny, ale interpretacja wyników wymaga ścisłej współpracy między specjalistami wykonującymi analizy a archeologami.

Identyfikacja danej substancji lub ich zbioru jest jedynie połowiczną informacją, jaką można otrzymać w wyniku tych badań. Rozpoznanie śladów danych produktów nie musi być związane z ich konsumpcją przez daną społeczność, lecz może świadczyć o podejmowaniu różnych działań związanych z np. z uszczelnianiem naczynia czy też jego naprawą. Obecność wosku pszczelego dosyć powszechnie uważana jest za dowód wykorzystywania miodu. Jednakże nie musi świadczyć o przechowywaniu miodu w danym naczyniu. Wosk pszczeli mógł być zaaplikowany na ścianki naczyń w celu ich uszczelnienia i zabezpieczenia przed szkodnikami (Šoberl i in. 2008; Roffet-Salque i in. 2015; Bartkowiak i Sobkowiak-Tabaka 2015). Naczynie mogło też służyć jako ul. Podobnie problematycznie przedstawia się kwestia interpretacji śladów tłuszczów mlecznych, a także wiele innych grup zidentyfikowanych związków. Ocena wyników wymaga więc ich zintegrowania z informacjami odnośnie do formy, technologii wykonania naczynia, jego kontekstu oraz z danymi paleobotanicznymi czy faunistycznymi. Pomocne są również dane o dystrybucji tłuszczu w obrębie naczynia oraz ich koncentracji, a także stanie zachowania pozostałych substancji organicznych.

Obecność danego produktu nie świadczy jednocześnie o przeznaczeniu danego naczynia, a reprezentuje jedynie jeden epizod z jego użytkowania. Trzeba jednak zaznaczyć, że powtarzalność przetwarzania danej substancji, np. gotowania mleka w jednym naczyniu, zwiększa szansę na detekcję tych produktów. Trudności w interpretacji wyników pojawiają się zwłaszcza w przypadku występowania oznaczeń mieszaniny kilku produktów. Nie można wykluczyć, że substancje te stanowią nie ślady przygotowania danej potrawy, a po prostu dwa różne epizody wykorzystywania danego naczynia. Wiele naczyń nie miało jednego ściśle sprecyzowanego przeznaczenia i mogło służyć wielu celom jednocześnie. Poza tym nie wszystkie materiały spełniają wymogi analizy osadów organicznych. Fragmenty naczyń pochodzące ze starszych badań, o niepewnej chronologii czy nieznannej historii magazynowania i konserwacji lepiej wykluczyć z badań. Ponadto ułamki naczyń pochodzące z większych zrekonstruowanych przy wykorzystaniu kleju form mogą dawać fałszywe sygnały podczas analizy.

Wszelkie analizy pozostałości osadów organicznych mają wyjątkowy charakter interdyscyplinarny i zarówno interpretacja wyników, jak i selekcja

materiałów do badań powinny opierać się na dialogu między wszystkimi stronami zaangażowanymi w dany projekt badawczy.

### WYKORZYSTANIE POZOSTAŁOŚCI LIPIDÓW W BADANIACH RADIOWĘGLOWYCH

Pozostałości substancji organicznych w postaci lipidów dają również szansę na przeprowadzenie oznaczeń  $C^{14}$ , a tym samym ustalenie chronologii bezwzględnej. Naczynia ceramiczne zawierają węgiel zachowany zarówno w masie ceramicznej (glinie), domieszcze dodanej do masy plastycznej, jak i pochodzący z procesu wypału w piecu, a także z pozostałości organicznych przyrządzanych w naczyniu oraz pochodzący z procesów podepozycyjnych (ze środowiska, w którym zalegało naczynie) (Gabasio i Evin 1986; Salque i in. 2013). Jednakże to właśnie węgiel zachowany w resztkach organicznych jest uznawany za najlepszy materiał do analizy ze względu na stosunkowo krótką ścieżkę metaboliczną węgla, a także krótki epizod związany z wykorzystywaniem naczynia. Poza tym oznaczenie wykonywane jest z węgla pochodzącego z kwasów tłuszczowych zaabsorbowanych przez ścianki naczynia, które są relatywnie odporne na działanie czynników depozycyjnych i są obciążone niewielkim ryzykiem kontaminacji substancji egzogennych (Stott i in. 2001; 2003; Salque i in. 2013). Wyizolowanie pojedynczych „czystych chemicznie” substancji do badań jest dokonywane poprzez specjalnie udoskonaloną kapilarną chromatografię gazową (pcGC) kwasów palmitynowego i stearynowego, a oznaczanie  $C^{14}$  jest uzyskiwane dzięki akceleratorowej spektrometrii mas (AMS) (Casanova i in. 2020). Datowanie lipidów z naczyń ceramicznych umożliwia określenie chronologii danych obiektów na stanowisku, naczyń ceramicznych czy wykorzystywania konkretnych produktów spożywczych lub innych substancji, a także weryfikację chronologii uzyskanej z innych źródeł. Rezultaty badań radiowęglowych próbek z neolitycznej ceramiki z kilku wybranych regionów – Centralnej Turcji, północnych Niemiec, Francji, Wielkiej Brytanii i Polski, a także stanowisk Sahary (Casanova i in. 2020) zweryfikowane datami uzyskanymi dzięki analizie innych materiałów potwierdziły miarodajność analiz  $C^{14}$  lipidów (Casanova i in. 2020).

### PODSUMOWANIE

Badania pozostałości organicznych na naczyniach ceramicznych obejmuje analizę szerokiego spektrum związków organicznych przede wszystkim lipidów, protein, węglowodanów, aDNA, alkaloidów przy wykorzystaniu zaawansowanych i nowoczesnych metod. Przedmiot analiz stanowią pozostałości widoczne makroskopowo na powierzchni ceramiki w postaci rezydów czy też nagarów oraz substancje niedostrzegalne makroskopowo. Metody umożliwiające dokonanie oznaczeń poszczególnych produktów i substancji stanowią bardzo zróżnicowaną grupę i bazują na różnego typu sprzęcie analitycznym. Wśród najbardziej rozpowszechnionych technik analitycznych wymienia się spektroskopię masową, chromatografię gazową, chromatografię cieczową, spektrometrię bazującą na pirolizie, spektrofotometrię, badania izotopowe, a także kombinacje tych metod. Zwykle wybór danej metody analitycznej jest warunkowany rodzajem poszukiwanego związku organicznego, gdyż nie istnieje jedna uniwersalna procedura badawcza umożliwiająca oznaczanie wszystkich znanych produktów.

Pomimo wielości dostępnych narzędzi analitycznych, istotną przeszkodę w badaniach stanowi przede wszystkim zachowanie danych pozostałości organicznych, które ulegają degradacji jeszcze przed ich zdeponowaniem w ziemi. Z tego względu najbardziej rozpowszechnionymi obecnie studiami są badania lipidów, które wykazują zdecydowanie największą zdolność do przetrwania w różnych warunkach środowiskowych. Lipidy tworzą szeroką klasę związków organicznych obejmujących tłuszcze, oleje, woski, żywice czy bituminy, a dzięki zastosowaniu chromatografii gazowej ze spalaniem i spektrometrią mas stosunków izotopowych możliwe jest także dokonanie rozróżnienia pomiędzy poszczególnymi typami analizowanych tłuszczów zwierzęcych (Evershed 2008; Copley i in. 2003).

Każdorazowy wybór metod analitycznych powinien być dostosowany do rodzaju poszukiwanej substancji, warunków środowiskowych, celów danego projektu oraz jego możliwości finansowych. Znajomość i zrozumienie możliwości i ograniczeń danych metod jest kluczowa dla selekcji próbek ceramicznych i interpretacji rezultatów, a tym samym przeprowadzenia satysfakcjonujących badań. Warto nadmienić, że najbardziej optymalne efekty

uzyskuje się dzięki zespoleniu wyników oznaczeń z rezultatami kompleksowych analiz materiałów archeobotanicznych i archeozoologicznych, a także badań izotopowych.

## LITERATURA

- Barker, A. 2010. Archaeological protein residues: new data for conservation science. *Ethnobiology Letters* 1: 58–65.
- Barker, A., Venables, B., Stevens, S.M., Seeley, K.W., Wang, P., Wolverton, S. 2012. An optimized approach for protein residue extraction and identification from ceramics after cooking. *Journal of Archaeological Method and Theory* 19(3): 407–439.
- Barker, A., Dombrosky, J., Venables, B., Wolverton, S. 2018. Taphonomy and negative results: An integrated approach to ceramic-bound protein residue analysis. *Journal of Archaeological Science* 94: 32–43.
- Barnard, H., Ambrose, S.H., Beehr, D.E., Forster, M.D., Lanehart, R.E., Malainey, M.E., Yohe Li, R.M. 2007. Mixed results of seven methods for organic residue analysis applied to one vessel with the residue of a known food-stuff. *Journal of Archaeological Science* 34(1): 28–37.
- Barnard, H., Eerkens, J.W. 2017. Assessing vessel function by organic residue analysis, (w:) A.M.W. Hunt (red.), *The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis*. Oxford, 625–650.
- Bartkowiak, M., Sobkowiak-Tabaka, I. 2015. Analiza zbioru ceramiki neolitycznej, (w:) A. Marciniak, I. Sobkowiak-Tabaka, M. Bartkowiak, M. Lisowski (red.), *Kopydłowo, stanowisko 6. Osady neolityczne z pogranicza Kujaw i Wielkopolski* (Ocalone Dziedzictwo Archeologiczne 6). Poznań-Pętkowice, 67–131.
- Berstan, R., Stott, A.W., Minnitt, S., Ramsey, C.B., Hedges, R.E.M., Evershed, R.P. 2008. Direct dating of pottery from its organic residues: new precision using compound-specific carbon isotopes. *Antiquity* 82(317): 702–713.
- Berthelot, M. 1906. *Traité pratique de l'analyse des gaz*. Paris.
- Brown, T.A., Brown, K. 2011. *Biomolecular archaeology: an introduction*. Oxford.
- Budja, M., Ogrinc, N. 2018. Archaeology of Lipids—Discovering Organic Food Residues in Prehistoric Vessels, w: K. Mateja, Miškec, A., Lazar, T., Nemeček, N., [...] (red.), *Preteklost pod mikroskopom: naravoslovne raziskave v muzeju*. Ljubljana, 145–153.
- Casanova, E., Knowles, T.D., Bayliss, A., Dunne, J., Barański, M.Z., Denaire, A., [...] Evershed, R.P. 2020. Accurate compound-specific  $^{14}\text{C}$  dating of archaeological pottery vessels. *Nature* 580(7804): 506–510.
- Charters, S., Evershed, R.P., Blinkhorn, P.W., Denham, V. 1995. Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics. *Archaeometry* 37(1): 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: 91–101.
- Condamine, J., Formenti, F., Metais, M.O., Michel, M., Blond, P. 1976. The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae. *Archaeometry* 18: 195–201.
- 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 of the United States of America* 100(4): 1524–1529.
- Copley, M.S., Hansel, F.A., Sadr, K., Evershed, R.P. 2004. Organic residue evidence for the processing of marine animal products in pottery vessels from the pre-colonial archaeological site of Kasteelberg D east, South Africa. *South African Journal of Science* 100(5–6): 279–283.
- Copley, M.S.R., Berstan, S.N. Dudd, G. Docherty, A.J. Mukherjee, V. Straker, S. Payne, Evershed, R.P. 2003. Direct chemical evidence for widespread dairying in Prehistoric Britain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100(4): 1524–1529.
- Copley, M.S., Berstan, R., Straker, V., Payne, S. Evershed, R.P. 2005. Dairying in antiquity I, Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age. *Journal of Archaeological Science* 32: 485–503.
- Correa-Ascencio, M., Evershed, R. P. 2014. High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods* 6 (5): 1330–1340.
- Craig, O., Mulville, J., Pearson, M.P., Sokol, R., Gelsthorpe, K., Stacey, R., Collins, M. 2000. Detecting milk proteins in ancient pots. *Nature* 408(6810): 312–312.
- Craig, O.E., Taylor, G., Mulville, J., Collins, M.J., Parker Pearson, M. 2005. The identification of prehistoric dairying activities in the Western Isles of Scotland: an integrated biomolecular approach. *Journal of Archaeological Science* 32: 91–103.
- 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: 135–152.
- Craig, O.E., Collins, M. J. 2002. The removal of protein from mineral surfaces: implications for residue analysis of archaeological materials. *Journal of Archaeological Science* 29(10): 1077–1082.
- Cramp, L., Evershed, R.P. 2013. Reconstructing aquatic resource exploitation in human Prehistory using lipid biomarkers and stable isotopes, (w:) T.E. Cerling (red.), *Treatise on geochemistry: archaeology and anthropology*. Oxford, 319–339.

- Dobrzańska, H., Langer J.J., Pietrzak, S., Szmoniewski, B.S. 2005. Naczynie z dziegiem z wczesnośredniowiecznej osady w Igołomi, pow. Kraków, (w:) K. Wasylińska, M. Lityńska-Zajac, A. Bieniek (red.), *Roślinne ślady człowieka*. Botanical Guidebooks 28. Kraków, 231–246.
- Drieu, L., Rageot, M., Wales, N., Stern, B., Lundy, J., Zerrer, M., [...] & Craig, O.E. 2020. Is it possible to identify ancient wine production using biomolecular approaches? *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 6(1): 16–29.
- Dunne, J., Evershed, R.P., Salque, M., Cramp, L., Bruni, S., Ryan, K., Biagetti, S., di Lernia, S. 2012. First dairying in green Saharan Africa in the fifth millennium BC. *Nature* 48 6(7403): 390–394.
- Echeverría, J., Planella, M.T., Niemeyer, H.M. 2014. Nicotine in residues of smoking pipes and other artifacts of the smoking complex from an Early Ceramic period archaeological site in central Chile. *Journal of Archaeological Science* 44: 55–60.
- Eusebio, M.S. 2019. State of Organic Residue Analysis in Southeast Asia: Plant Biomolecules as Archaeobotanical Evidence. *Advancing Southeast Asian Archaeology* 2: 61–70.
- Evans, K., Heron, C. 1993. Glue, disinfectant and chewing gum: natural products chemistry in archaeology. *Chemistry & Industry* 12: 446–449.
- Evans, J., Hills, H.E. 1982. Dietetic information by chemical analysis of Danish Neolithic pot sherds: a progress report, (w:) A. Aspinall, S.E. Warren (red.), *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*. Bradford, 224–228.
- Evershed, R.P. 1993. Biomolecular archaeology and lipids. *World Archaeology* 25(1): 74–93.
- Evershed, R.P. 2008a. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50(6): 895–924.
- Evershed, R.P. 2008b. Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40(1): 26–47.
- 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(10): 1339–1342.
- Evershed, R.P., Heron, C., Goad, L.J. 1991. Epicuticular wax components preserved in potsherds as chemical indicators of leafy vegetables in ancient diets. *Antiquity* 65(248): 540–544.
- Evershed, R.P., Arnot, K.I., Collister, J., Eglinton, G., Charters, S. 1994. Application of isotope ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin. *The Analyst* 119: 909–914.
- Evershed, R.P., Payne, S., Sherratt, A.G., Copley, M.S., Coolidge, J., Urem-Kotsu, D., [...] Burton, M.M. 2008. Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding. *Nature* 455(7212): 528–531.
- Evershed, R.P., Copley, M.S., Dickson, L., Hansel, F.A. 2008. Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50(1): 110–113.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Anderson-Stojanovic, V.R., Gebhard, E.R. 2003. New chemical evidence for the use of combed ware pottery vessels as beehives in Ancient Greece. *Journal of Archaeological Science* 30(1): 1–12.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Copley, M.S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S.A. Crossman, Z. 2002. Chemistry of archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research* 35(8): 660–668.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Charters, S., Mottram, H., Stott, A.W., Raven, A., [...] Bland, H.A. 1999. Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* 354(1379): 19–31.
- Evershed, R.P., Charters, S. 1995. Simulating the degradation of animal fats in archaeological ceramics, (w:) J.O. Grimalt, C. Dorronsoro (red.), *Organic geochemistry: developments and applications to energy, climate, environment and human history*. San Sebastian, 697–698.
- Evershed, R.P., Payne, S., Sherratt, A.G., Copley, M.S., Coolidge, J., Urem-Kotsu, D., Kotsakis, K., Ozdogan, M., Ozdogan, A.E., Nieuwenhuys, O., Akkermans, P., Bailey, D., Andeescu, R.R., Campbell, S., Farid, S., Hodder, I., Yalman, N., Ozbasaran, M., Bicaici, E., Garfinkel, Y., Levy, T., Burton, M.M. 2008. Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding. *Nature* 455(7212): 528–531.
- Evershed, R.P., Vaughan, S.J., Dudd, S.N., Soles, J.S. 1997. Fuel for thought? Beeswax in lamps and conical cups from late Minoan Crete. *Antiquity* 71(274): 979–985.
- Farrell, T.F.G., Jordan, P., Taché, K., Lucquin, A., Gibbs, K., Jorge, A., Britton, K., Craig, O.E., Knecht, R. 2014. Specialized processing of aquatic resources in prehistoric Alaskan pottery? A lipid-residue analysis of ceramic sherds from the Thule-Period site of Nunalleq, Alaska. *Arctic Anthropology* 51(1): 86–100.
- Forbes, R.J. 1936. Note on a lump of asphalt from Ur. *Journal of Institution of Petroleum Technologists* 22: 180.
- Gabasio, M., Evin, J., Arnal, G.B., Andrieux, P. 1986. Origins of carbon in potsherds. *Radiocarbon* 28(2A): 711–718.
- Gangl, J. 1936. Report giving the results of examination of various materials from Maadi, (w:) O. Menghin, M. Ame (red.), *The Excavations of the Egyptian University in the Neolithic Site at Maadi*, Second Preliminary Report (Season 1932). Cairo.
- Garnier, N., Richardin, P., Cheynier, V., Regert, M. 2003. Characterization of thermally assisted hydrolysis and methylation products of polyphenols from modern and archaeological vine derivatives using gas

- chromatography–mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 493(2): 137–157.
- Garnier, N., Valamoti, S.M. 2016. Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Northern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany. *Journal of Archaeological Science* 74: 195–206.
- Gerbault, P., Roffet-Salque, M., Evershed, R.P., Thomas, M.G. 2013. How long have adult humans been consuming milk?. *IUBMB life* 65(12): 983–990.
- Grüss, J. 1933. Über Milchresten der Hallsattzeit und andere Funde. *Forschungen und Fortschritte* 9: 105–106.
- Guasch-Jané, M.R., Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuela-Raventós, R.M. 2004. Liquid chromatography with mass spectrometry in tandem mode applied for the identification of wine markers in residues from ancient Egyptian vessels. *Analytical Chemistry* 76(6): 1672–1677.
- Gunstone, F.D. 2004. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. Oxford.
- Hackford, J.E., Lawson, S., Spielmann, P.E. 1931. On an Asphalt Ring from Ur of the Chaldees. *Journal of Institution of Petroleum Technologists*: 738–740.
- Hansel, F.A., Evershed, R.P. 2009. Formation of dihydroxy acids from Z-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 50(40): 5562–5564.
- Hendy, J., Colanese, A.C., Franz, I., Fernandes, R., Fischer, R., Orton, D., [...] Rosenstock, E. 2018. Ancient proteins from ceramic vessels at Çatalhöyük West reveal the hidden cuisine of early farmers. *Nature Communications* 9(1): 1–10.
- Henrickson, E.F., McDonald, M.M. 1983. Ceramic form and function: an ethnographic search and an archeological application. *American Anthropologist* 85(3): 630–643.
- Heron, C., Evershed, R.P. 1993. The analysis of organic residues and the study of pottery use. *Archaeological Method and Theory* 5: 247–284.
- Isaksson, S., Karlsson, C., Eriksson, T. 2010. Ergosterol (5, 7, 22-ergostatrien-3 $\beta$ -ol) as a potential biomarker for alcohol fermentation in lipid residues from prehistoric pottery. *Journal of Archaeological Science* 37(12): 3263–3268.
- Kaplan, J., Paredes Umaña, F., Hurst, W.J., Sun, D., Stanley, B., Barba Pingarrón, L., Obregon Cardona, M. 2017. Cacao residues in vessels from Chocó, an early Maya polity in the southern Guatemalan piedmont, determined by semi-quantitative testing and high-performance liquid chromatography. *Journal of Archaeological Science: Reports* 13: 526–534.
- Knights, B.A., Dickson, C.A., Dickson, J.H., Breeze, D.J. 1983. Evidence concerning the Roman military diet at Bearsden, Scotland, in the 2nd century AD. *Journal of Archaeological Science* 10(2): 139–152.
- Krueger, M., Bajcev, O., Whelton, H., Evershed, R. 2020. Organic residue analysis and the use of pottery from the Neolithic settlements of Drenovac and Motel Slatina, (w:) S. Peric (red.), *The Neolithic in the Middle Morava Valley* 3. Belgrade.
- Kubiak-Martens, L. 1999. The plant food component of the diet at the Late Mesolithic (Ertebølle) settlement at Tybrind Vig, Denmark. *Vegetation History and Archaeobotany* 8: 117–127.
- Kubiak-Martens, L., Brinkkemper, O., Oudemans, T.F. 2015. What's for dinner? Processed food in the coastal area of the northern Netherlands in the Late Neolithic. *Vegetation History and Archaeobotany* 24(1): 47–62.
- Kubiak-Martens, L., Langer, J.J. 2008. Predynastic beer brewing as suggested by botanical and physiochemical evidence from Tell el-Farkha, Eastern Delta, (w:) B. Midant-Reynes, Y. Tristant with the collaborations of J. Rowland, S. Hendrickx (red.), *Egypt at its Origins* 2. *Orientalia Lovaniensia Analecta* 172, 427–441.
- Lucas, A., Harris, J.R. 1962. *Ancient Egyptian Materials and Industries*. London.
- Marlar, R.A., Leonard, B.L., Billman, B.R., Lambert, P.M., Marlar, J.E. 2000. Biochemical evidence of cannibalism at a prehistoric Puebloan site in southwestern Colorado. *Nature* 407(6800): 74–78.
- McGovern, P.E., Michel, R.H. 1996. The analytical and archaeological challenge of detecting ancient wine: two cases from the Ancient Near East, (w:) P.E. McGovern, S.J. Fleming, S.H. Katz (red.), *The Origins and Ancient History of Wine*. Langhorne, 57–65.
- Mills, J., White, R. 1989. The identity of the resins from the late Bronze Age Shipwreck at Ulu Burun (Kas). *Archaeometry* 31: 37–44.
- Mitchell, P.D., Stern, E., Tepper, Y. 2008. Dysentery in the crusader kingdom of Jerusalem: an ELISA analysis of two medieval latrines in the city of Acre (Israel). *Journal of Archaeological Science* 35(7): 1849–1853.
- Mottram, H.R., Dudd, S.N., Lawrence, G.J., Stott, A.W., Evershed, R.P. 1999. New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the classification of degraded animal fats preserved in archaeological pottery. *Journal of Chromatography A* 833(2): 209–221.
- Mukherjee, A.J., Copley, M.S., Berstan, R., Clark, K.A., Evershed, R.P. 2005. Interpretation of  $\delta^{13}\text{C}$  values of fatty acids in relation to animal husbandry, food processing and consumption in prehistory, (w:) J. Mulville, A. Outram (red.), *The zooarchaeology of milk and fats*. Oxford, 77–93.
- Oudemans, T.M.F. 2007. Applying organic Residue Analysis in Ceramic Studies in Archaeology – A Functional Approach. *Leiden Journal of Pottery Studies* 23: 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: 197–227.
- Oudemans, T.F.M., Kubiak-Martens, L. 2014. Mixed food dishes in corded ware ceramics. Botanical and chemical study of charred organic residues. A mosaic of habitation at Zeewijk (the Netherlands). Late Neolithic behavioural variability in a dynamic landscape. *Nederlandse Archeologische Rapporten* 47: 143–165.
- Oudemans, T.F.M., Kubiak-Martens, L. 2012. Botanical and chemical characterisation of charred organic residues in ceramics, (w:) B. Smit, O. Brinkkemper, J.P. Kleijne, R.C.G.M. Lauwerier, E.M. Theunissen (red.), *A Kaleidoscope of Gathering at Keinsmerbrug (the Netherlands). Late Neolithic Behavioural Variability in a Dynamic Landscape*, Amersfoort. *Nederlandse Archeologische Rapporten* 43, 107–130.
- Oudemans, T., Eijkel, G.B., Boon, J. 2007. Identifying biomolecular origins of solid organic residues preserved in Iron Age Pottery using DTMS and MVA. *Journal of Archaeological Science* 34(2): 173–193.
- Oudemans, T.F.M., Kubiak-Martens, L. 2013. Broad-spectrum cooking: botanical and chemical evidence in Late Neolithic Pottery. A matter of life and death at Mienakker (the Netherlands): late Neolithic behavioural variability in a dynamic landscape. (*Nederlandse Archeologische Rapporten* 45) Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed. Amersfoort, 119–146.
- Palumbo, M., Tushingham, S., Anderson, U., McNutt, C.H. 2011. *The Biomolecular Archaeology of the Black Drink: Alkaloid Residue Analysis of Ilex vomitoria on Experimental Vessels and Applications for Prehistoric Specimens. Paper presented at the 2011 Southeastern Archaeological Conference*. Jacksonville, Florida.
- Pavelka, J., Smejda, L., Hynek, R., 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: 25–35.
- Pecci, A., Giorgi, G., Salvini, L., Ontiveros, M.Á.C. 2013. Identifying wine markers in ceramics and plasters using gas chromatography-mass spectrometry. Experimental and archaeological materials. *Journal of Archaeological Science* 40(1): 109–115.
- Pepe, C., Dizabo, P., Scribe P., Dagaut, J., Filiaux, J., Saliot, A. 1989. Les marqueurs biogéochimiques. Application à l'archéométrie. *Revue d'Archéométrie* 13.
- Pepe, C., Dizabo, P. 1990. Étude d'une fosse du 13ème siècle par les marqueurs biogéochimiques: chantier archéologique du Louvre (Paris). *Archéo Sciences. Revue d'Archéométrie* 14(1): 23–28.
- Pietrzak, S. 2010. *Zastosowanie i technologie wytwarzania dziegiu przez społeczeństwa międzyrzecza Dniepru i Łaby od VI do II tysiąclecia BC*. Poznań.
- Pietrzak, S. 2015. Badania archeometryczne substancji organicznych z fragmentów naczyń ceramicznych, (w:) A. Marciniak, I. Sobkowiak-Tabaka, M. Bartkowiak, M. Lisowski (red.), *Kopydłowo, stanowisko 6. Osady neolityczne z pogranicza Kujaw i Wielkopolski (Ocalone Dziedzictwo Archeologiczne 6)*. Poznań-Pękowo, 143–156.
- Pietrzak, S., Langer, J.J. 2012. Badania archeometryczne substancji smolistycznych na stanowisku 6 w Marwicach, (w:) A. Różański, S. Pietrzak (red.), *Studia i materiały nad najdawniejszymi dziejami Równiny Gorzowskiej. Wczesne Średniowiecze (Poznańskie Studia Archeologiczne V)*, Poznań, 70–116.
- Pollard, A.M., Batt, C.M., Stern, B., Young, S.M., Young, S.M.M. 2007. *Analytical chemistry in archaeology*. Cambridge.
- Raemaekers, D.C., Kubiak-Martens, L., Oudemans, T.F. 2013. New food in old pots—charred organic residues in Early Neolithic ceramic vessels from Swifterbant, the Netherlands (4300–4000 cal BC). *Archäologisches Korrespondenzblatt* 43(3): 315–334.
- Rageot, M., Pêche-Quilichini, K., Py, V., Filippi, J.J., Fernandez, X., Regert, M. 2015. Exploitation of Beehive Products, Plant Exudates and Tars in Corsica During the Early Iron Age. *Archaeometry* 58(2): 315–332.
- Rageot, M., Mötsch, A., Schorer, B., Bardel, D., Winkler, A., Sacchetti, F., [...] Spiteri, C. 2019. New insights into Early Celtic consumption practices: Organic residue analyses of local and imported pottery from Vix-Mont Lassois. *PloS One* 14(6): 1–19.
- 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* 40: 267–285.
- Reber, E.A., Kerr, M.T. 2012. The persistence of caffeine in experimentally produced black drink residues. *Journal of Archaeological Science* 39(7): 2312–2319.
- Regert, M., Colinart, S., Degrand, L., 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): 549–569.
- Roffet-Salque, M., Evershed, R. 2015. Shifting pottery use and animal management at Kopydłowo (Poland) traced through lipid residue analyses of pottery vessels, (w:) A. Marciniak, I. Sobkowiak-Tabaka, M. Bartkowiak, M. Lisowski (red.), *Kopydłowo, stanowisko 6. Osady neolityczne z pogranicza Kujaw i Wielkopolski (Ocalone Dziedzictwo Archeologiczne 6)*. Poznań-Pękowo, 133–143.
- Roffet-Salque, M., Dunne, J., Altoft, D.T., Casanova, E., Cramp, L.J., Smyth, J., [...], Evershed, R.P. 2017. From the inside out: Upscaling organic residue analyses of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science: Reports* 16: 627–640.
- Roffet-Salque, M., Regert, M., Evershed, R.P., Outram, A.K., Cramp, L.J.E., Decavallas, O., Dunne, J., Gerbault, P., Mileto, S., Mirabaud, S., Pääkkönen, M., Smyth, J., Šoberl, L., Whelton, H. L., Alday-Ruiz, A., Asplund, H., Bartkowiak, M., Bayer-Niemeier, E., Belhouchet, L.,

- Bernardini, F., Budja, M., Cooney, G., Cubas, M., Danaher, E.M., Diniz, M., Domboróczy, L., Fabri, C., González-Urquijo, J.E., Guilaine, J., Hachi, S., Hartwell B.N., Hofmann, D., Hohle, I., Ibáñez, J.J., Karul, N., Kherbouche, F., Kiely, J., Kotsakis, K., Lueth, F., Mallory, J.P., Manen, C., Marciniak, A., Maurice-Chabard, B., Mc Gonigle, M.A., Mulazzani, S., Özdoğan, M., Perić, O.S., Perić, S.R., Petrasch, J., Pétrequin, A.M., Pétrequin, P., Poensgen, U., Joshua Pollard, C., Poplin, F., Radi, G., Stadler, P., Stäuble, H., Tasić, N., Urem-Kotsou, D., Vuković, J.B., Walsh, F., Whittle, A., Wolfram, S., Zapata-Peña, L., Zoughlami, J. 2015. Widespread exploitation of the honeybee by early Neolithic farmers. *Nature* 527: 226–230.
- Rottländer, R.C.A., Hartke, I. 1982. New result of food identification by fat analysis, (w:) A. Aspinall and S. E. Warren (red.), *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*. Bradford, 218–221.
- Rye, O.S. 1981. *Pottery technology: principles and reconstruction*. Washington.
- Salque, M., Bogucki, P.I., Pyzel, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Grygiel, R., Szmyt, M., Evershed, R.P. 2013. Earliest evidence for cheese making in the sixth millennium BC in northern Europe. *Nature* 493(7433): 522–525.
- Samuel, D. 1996. Archaeology of ancient Egyptian beer. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 54(1): 3–12.
- Skibo, J.M. 1992. *Pottery Function: A Use-Alteration Perspective*. New York.
- Skibo, J.M. 2013. *Understanding Pottery Function*. New York.
- Šoberl, L., Gašparič, A.Ž., Budja, M., Evershed, R.P. 2008. Early herding practices revealed through organic residue analysis of pottery from the early Neolithic rock shelter of Mala Triglavca, Slovenia. *Documenta Praehistorica* 35: 253–260.
- Smith, R.K., Stacey, R.J., Bergström, E., Thomas-Oates, J. 2018. Detection of opium alkaloids in a Cypriot base-ring juglet. *Analyst* 143(21): 5127–5136.
- Steele, V. J. 2013. Organic residues in archaeology: the highs and lows of recent research, (w:) R.A. Armitage, J.H. Burton (red.), *Archaeological Chemistry VIII*. New Orleans, 89–108.
- Stern, B., Heron, C., Serpico, M., Bourriau, J. 2000. A comparison of methods for establishing fatty acid concentration gradients across potsherds: a case study using Late Bronze Age Canaanite amphorae. *Archaeometry* 42(2): 399–414.
- Stern, B., Heron, C., Tellefsen, T., Serpico, M. 2008. New investigations into the Uluburun resin cargo. *Journal of Archaeological Science* 35: 2188–2203.
- Stokar, W., von 1938. Prehistoric organic remains. *Antiquity* 12: 82–6.
- Taché, K., Jaffe, Y., Craig, O.E., Lucquin, A., Zhou, J., Wang, H., ... & Flad, R.K. 2021. What do “barbarians” eat? Integrating ceramic use-wear and residue analysis in the study of food and society at the margins of Bronze Age China. *Plos one* 16(4), e0250819.
- Teodor, E.D., Badea, G.I., Alecu, A., Calu, L., Radu, G.L. 2014. Interdisciplinary study on pottery experimentally impregnated with wine. *Chemical Papers* 68(8): 1022–1029.
- Tite, M.S. 2008. Ceramic production, provenance and use – a review. *Archaeometry* 50(2): 216–231.
- Valamoti, S.M., Garnier, N. 2013. Prehistoric wine-making at Dikili Tash (Nouthern Greece): Integrating residue analysis and archaeobotany. *Journal of Archaeological Science* 74: 195–206.
- Washburn, D.K., Washburn, W.N., Shipkova, P.A., Pelley-mounter, M.A. 2014. Chemical analysis of cacao residues in archaeological ceramics from North America: considerations of contamination, sample size and systematic controls. *Journal of Archaeological Science* 50: 191–207.
- Whelton, H.L., Roffet-Salque, M., Kotsakis, K., Urem-Kotsou, D., Evershed, R.P. 2018. Strong bias towards carcass product processing at Neolithic settlements in northern Greece revealed through absorbed lipid residues of archaeological pottery. *Quaternary International* 496: 127–139.
- Woods, A.J. 1986. Form, fabric, and function: Some observations on the cooking pot in antiquity, (w:) *Technology and style: proceedings of a symposium on ceramic history and archaeology at the 87th annual meeting of the American Ceramic Society, 6 May 1985, Cincinnati 2*. Westerville, 157–172.
- Zhang, T., Xu, S., Li, Y., Wen, R., Yang, G. 2018. Orthogonal optimization of extraction and analysis for red wine residues in simulated and archaeological materials using LC/MS and HPLC methods. *Microchemical Journal* 142: 175–180.

