

# Caratterizzazione di resine vegetali in reperti archeologici

di Maria Perla Colombini, Francesca Modugno ed Erika Ribechini

Le resine vegetali sono state da sempre utilizzate per una varietà di applicazioni. La caratterizzazione chimica di tali sostanze in reperti archeologici può fornire preziose informazioni sulle tecniche artigianali, sulle attività quotidiane e sugli scambi commerciali nell'antichità. La loro identificazione si basa sul riconoscimento di specifici marker molecolari, mediante procedure analitiche frequentemente basate su gas cromatografia-spettrometria di massa (Gc-MS). Si riportano i risultati più significativi ottenuti nella caratterizzazione di alcuni campioni di balsami di mummificazione e di materiale impermeabilizzante di anfore.

L'identificazione dei materiali costitutivi di oggetti di interesse archeologico fornisce informazioni preziose sulle attività umane che si svolgevano centinaia o migliaia di anni fa, sulle tecnologie del passato e sull'uso cui erano preposti i manufatti [1]. Tra i materiali organici naturali usati in antichità, le resine vegetali si riscontrano in un'ampia gamma di oggetti archeologici e artistici: la versatilità del loro impiego come agenti idrorepellenti, adesivi, sigillanti e vernici [2, 3] è dovuta alle loro particolari proprietà chimico-fisiche. Le resine hanno trovato impiego anche come materiali per la profumazione degli ambienti tramite la loro combustione (incensi) e, per le loro proprietà aromatizzanti, antisettiche e antiossidanti, spesso erano addizionate a vini [4]. Nell'antico Egitto le resine vegetali, insieme con altri composti organici naturali quali cere, gomme, oli e bitumi, erano usate per preparare balsami di mummificazione [5-7]. Inoltre le stesse sono state, e sono tuttora, ampiamente impiegate in campo artistico come vernici pittoriche e come leganti, cioè materiali nei quali disperdere il pigmento prima della stesura. La trasformazione delle resine in materiali peciosi o catramosi ha permesso il loro impiego come adesivi per riparare vasellame rotto, come sigillanti di anfore, come impermeabilizzanti di reti da pesca e di imbarcazioni [8, 9]. Il catrame vegetale, ottenuto fin dall'antichità a partire da resine o legno resinoso, era chiamato anche "p*ix li- quida*". Una delle metodiche più usate per ottenerlo, come riporta Teofrasto in *Historia Plantarum*, era quella di bruciare il

M.P. Colombini, Dip. di Scienze dell'Ambiente e del Territorio - Università di Milano Bicocca - P.zza della Scienza, 1 - 20126 Milano; F. Modugno, E. Ribechini, Dip. di Chimica e Chimica Industriale - Università di Pisa - Via Risorgimento, 35 - 56126 Pisa.  
mariaperla.colombini@unimib.it

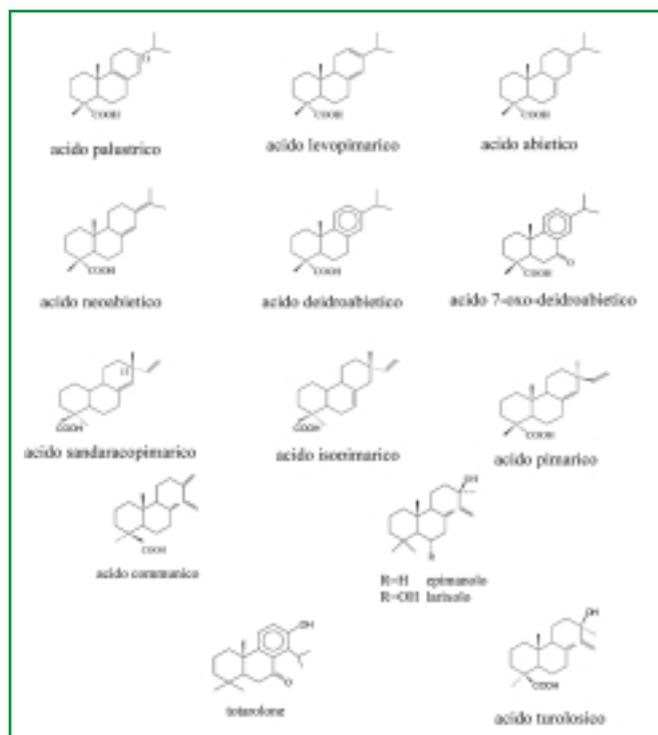


Figura 1 - Strutture dei composti caratteristici delle resine diterpenoidi

legno in buche scavate nel terreno, per ottenere una combustione incompleta, e successivamente raccogliere in fossette di scolo la materia resinosa che usciva. Il catrame vegetale così ottenuto poteva poi essere sottoposto a una sorta di distillazione per ricavare una sostanza ancora più densa e viscosa: la pece [1]. Le resine vegetali sono sostanze ad elevata viscosità, semisolide o solide e insolubili in acqua, che si formano nei cosiddetti canali resiniferi di alcuni alberi. Molte varietà di piante essudano spontaneamente tali sostanze come prodotto del loro metabolismo, utilizzandole per proteggersi dall'eccessiva perdita di acqua e dagli attacchi da parte di microrganismi.

La caratterizzazione chimica di questi materiali in oggetti archeologici e artistici è finalizzata allo scopo di identificare l'origine botanica e risalire alla zona geografica di produzione, capire quale fosse l'utilizzo dell'oggetto e ricostruire metodi di preparazione e antiche tecniche artigianali. Generalmente l'identificazione dei materiali di origine vegetale è basata sulla "chemiotassonomia", ovvero sulla presenza nel campione di uno o più composti specifici (biomarker molecolari) che permettono di risalire all'origine botanica. Tale approccio presenta aspetti di particolare complessità in campo archeologico, ed in alcuni casi risulta di limitata efficacia in quanto raramente i componenti caratteristici dei materiali contemporanei si conservano nel corso del tempo.

La composizione dei materiali organici costitutivi di oggetti antichi non si mantiene infatti inalterata nei secoli, ma può mutare durante l'essiccamento e l'invecchiamento, oppure può aver subito alterazioni durante la loro manipolazione prima dell'uso [1, 4, 10]. Ai fini della caratterizzazione e dello studio di questi materiali, è quindi necessario individuare composti specifici che siano stabili nel corso dell'invecchiamento, assieme a marker molecolari capaci di rivelare degradazioni sia di origine antropica (per esempio dovuti a trattamenti termici prima dell'uso) sia naturale (ossidazioni, fotossidazioni e degradazioni batteriche).

In questa nota vengono affrontate alcune problematiche connesse alla caratterizzazione di materiale resinoso rinvenuto in reperti archeologici relativi a balsami di mummie e al rivestimento interno di anfore, che sono state risolte tramite l'impiego di procedure analitiche basate su gas cromatografia-spettrometria di massa.

## Le resine vegetali

Chimicamente le resine vegetali sono miscele complesse di mono-, sesqui-, di- e triterpeni, caratterizzati rispettivamente da 10, 15, 20 e 30 atomi di carbonio per molecola, con gruppi funzionali alcolici, carbossilici e carbonilici [11]. La composizione delle resine naturali è molto complessa e varia a seconda del genere e della specie vegetale da cui la resina è estratta; inoltre, la natura del suolo e il tipo di clima possono indurre significative differenze di composizione anche all'interno delle resine prodotte da una stessa specie. Generalmente, composti della classe dei monoterpeni e dei sesquiterpeni sono presenti nella maggior parte delle resine, mentre i di- e triterpeni non si trovano mai insieme nella stessa resina: ciò permette di suddividere le resine terpenoidi in due grandi classi [12]. I monoterpeni e i sesquiterpeni sono di limitata utilità nell'identificazione e classificazione delle resine invecchiate: la maggior parte di essi sono comuni a più generi ed inoltre, a causa della loro elevata volatilità, si riscontrano raramente in campioni antichi, e con quantità relative estremamente diverse da quelle caratteristiche della resina nativa, a meno che il materiale in cui essi sono contenuti non sia stato conservato in condizioni del tutto particolari. Al contrario, tra i diterpeni e triterpeni sono stati individuati dei componenti caratteristici che permettono di identificare l'origine botanica della resina a livello di genere ed in alcuni casi di specie [12].

### Resine diterpenoidi

Le resine diterpenoidi utilizzate in area mediterranea nell'arte e nell'artigianato sono ottenute principalmente da piante degli ordini delle leguminose e delle conifere. Delle conifere fanno parte le *Pinaceae* e le *Cupressaceae*. La famiglia delle *Pinaceae* include i generi *Pinus*, *Abies* (da cui si ricavava la trementina di Strasburgo) e *Larix* (da cui si ricavava la trementina veneta), che producono resine spesso indicate con il termine generico "colofonia". Le resine diterpenoidi sono formate da miscele di composti tricyclici (abietani e pimarani) e composti bicyclici (labdani). Tra le resine di *Pinaceae* più utilizzate in area mediterranea troviamo quelle di pino, soprattutto nella preparazione di protettivi superficiali, sigillanti, impermeabilizzanti; miscelate a resine più costose, le resine di pino sono state impiegate anche per la preparazioni di vernici da utilizzare in campo artistico. Tra le resine ottenute dal genere *Larix*, particolarmente nota è la trementina veneta (da *Larix*

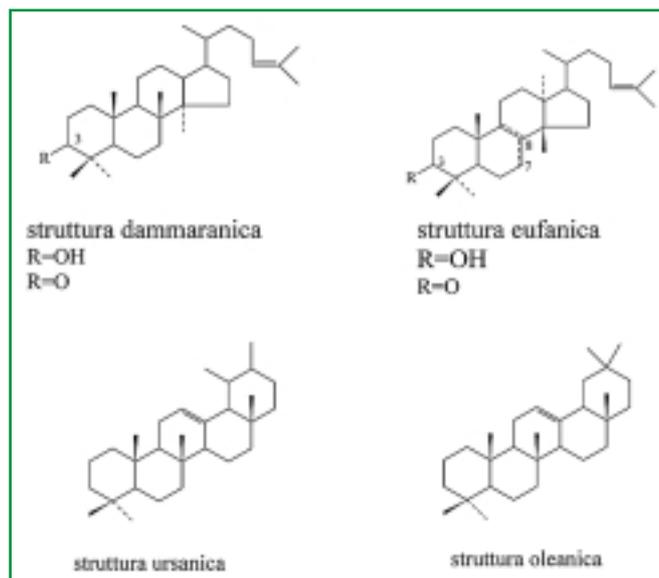


Figura 2 - Strutture dei composti caratteristici costituenti le resine triterpenoidi

*decidua*), spesso menzionata in antiche ricette per vernici, dalla cui distillazione si otteneva l'essenza di trementina e, come residuo, colofonia [11].

I diterpenoidi tricyclici, prevalenti nelle resine essudate dalla famiglia delle *Pinaceae*, sono essenzialmente acidi carbossilici a struttura abietadienica e pimaradienica. In resine archeologiche della famiglia delle *Pinaceae* sono stati rilevati come diterpenoidi principali l'acido deidroabietico e l'acido 7-oxo-deidroabietico, prodotti di degradazione degli acidi abietadienici, facilmente degradabili a causa della presenza di un doppio legame coniugato. In realtà l'acido deidroabietico si trova, anche se in minori proporzioni, già nelle resine fresche e la sua quantità tende ad aumentare nel corso del tempo.

I diterpenoidi labdanici possiedono solo due anelli e i rimanenti atomi di carbonio formano una catena lineare laterale, che spesso contiene un doppio legame coniugato, il quale è molto reattivo e rapidamente porta a reazioni di polimerizzazione. Quindi, diterpenoidi a struttura labdanica raramente vengono rivelati in campioni di materiale resinoso antico [11]. Tra le resine prodotte dalla famiglia delle *Cupressaceae*, una delle più note è la sandracca (dalla specie *Tetraclinis articulata*), per il suo uso come vernice. La *Tetraclinis articulata*, da cui si ricava la resina sandracca, è una conifera che cresce nel sud della Spagna e nel nord dell'Africa. Le resine della famiglia delle *Cupressaceae* differiscono marcatamente nella composizione chimica da quelle delle *Pinaceae* in quanto sono assenti gli acidi abietadienici [13]. I componenti principali della sandracca sono gli acidi pimaradienici e l'acido comunico (a struttura labdanica), indicato come il componente più abbondante nella resina fresca, che rapidamente polimerizza a dare acido policomunico [12]. In Figura 1 sono riportate le strutture molecolari di alcuni componenti caratteristici delle resine diterpenoidi.

### Resine triterpenoidi

Del gruppo delle resine triterpenoidi fanno parte la resina mastice (estratta dal genere *Pistacia*), le resine della famiglia delle *Burseraceae* tra cui mirra (genere *Commiphora*), elemi (generi *Canarium* e *Bursera*), olibano o franchincenso (gene-



- estrazione del residuo, dopo aggiunta di HCl 10 M fino a netta acidità, con tre aliquote di 0,5 ml di etere dietilico per ottenere la frazione contenente i composti acidi;
- derivatizzazione delle frazioni neutra e acida: prelevare un'aliquota di estratto organico, aggiungere una quantità nota di standard di procedura (acido tridecanoico, C13), portare a secco, aggiungere 20 µl di BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetammide) e scaldare per 5 minuti a 60 °C. Quindi, aggiungere 0,2 ml di isotano e scaldare a 60 °C per 30 minuti. Dopo raffreddamento, aggiungere una quantità nota di standard interno (esadecano, ED) e iniettare 2 µl di soluzione nel sistema Gc-Ms [GC mod. 5890 Series II-Hewlett Packard (Usa), equipaggiato con un iniettore "on-column" e un rivelatore a spettrometria di massa a quadrupolo (HP mod. 5971A); TraceGC-Thermoquest (Usa), equipaggiato con un iniettore Ptv (Programmed Temperature Vaporizing) e un rivelatore a spettrometria di massa con analizzatore a trappola ionica Finnigan-PolarisQ].

Lo stadio preliminare di idrolisi basica permette di suddividere i composti costituenti le resine in due frazioni, acida e neutra, la cui analisi separata semplifica l'interpretazione dei cromatogrammi. Inoltre, lo stadio di idrolisi basica permette di solubilizzare efficacemente il materiale resinoso insieme a lipidi e cere eventualmente presenti nel campione. I trigliceridi, costituenti primari dei lipidi, vengono in queste condizioni sperimentali quantitativamente idrolizzati ad acidi, analizzabili insieme agli acidi terpenici, mentre gli esteri delle cere (ceridi) sono idrolizzati solo parzialmente ad alcoli e acidi. Nelle condizioni di saponificazione adottate, l'idrolisi degli esteri metilici, più stabili, è trascurabile.

Se la verifica di procedure complesse come quella mostrata può essere effettuata tramite l'impiego di materiali puri, l'individuazione di marker molecolari per il riconoscimento delle resine in campioni archeologici deve essere condotta necessariamente su materiali sottoposti a trattamenti di invecchiamento artificiale. La caratterizzazione di stesure di riferimento

preparate presso il Laboratorio Scientifico dell'Opificio delle Pietre Dure [30] e sottoposte ad opportuni protocolli di invecchiamento accelerato (irraggiamento con radiazione Uv, esposizione combinata ad inquinanti ambientali NOx, SOx e Uv) e di resine invecchiate naturalmente (25 anni in condizioni ambientali controllate) ha permesso di evidenziare alcuni marker molecolari stabili per l'identificazione dell'origine botanica della resina (Tabella 1).

È stato, inoltre, possibile osservare una drastica diminuzione delle specie terpeniche libere a causa del processo di polimerizzazione e reticolazione delle superfici resinose esposte all'aria. Nelle resine applicate in forma di film sottile i componenti mono- e sesquiterpenoidi sono risultati assenti dopo solo sei mesi di essiccamento.

### Caratterizzazione di materiali resinosi in campioni archeologici

#### Balsami di mummificazione

L'analisi chimica di campioni di balsami di mummificazione [5-7, 19, 31, 32] fornisce un contributo importante alla ricostruzione dei procedimenti e all'identificazione dei materiali impiegati nell'antico Egitto nella pratica di mummificazione dei corpi: materiali costituiti principalmente da resine vegetali.

Nelle Figure 4 e 5 sono mostrati i cromatogrammi della frazione neutra e acida del balsamo di mummificazione della mummia di Merneith del VII secolo a.C. che è stata rinvenuta nella tomba di Bakenrenef durante una campagna di scavo a Saqqara (Egitto) condotta da Edda Bresciani del Dipartimento di Scienze del Mondo Antico dell'Università di Pisa. Secondo le descrizioni degli archeologi, la mummia appariva in ottimo stato di conservazione e il balsamo di mummificazione si presentava come una massa solida che riempiva completamente l'intera cavità toracica. L'analisi mediante Gc-Ms ha mostrato:

1) nella frazione neutra, la presenza di monoterpeni, sesquiterpeni e triterpeni; in quest'ultima classe di composti sono stati identificati nor-β-amirone, nor-oleanone, epossidrossidammarenone, aldeide oleanonica e idrossidammarenone. Inoltre è stata evidenziata la presenza di alcoli lineari a catena lunga (Ah24, Ah26, Ah28, Ah30 e Ah32) e di tracce di idrocarburi lineari a catena lunga con prevalenza di numero dispari di atomi di carbonio (23-29 atomi di carbonio);

2) nella frazione acida, la presenza dei seguenti acidi triterpenoidi: moronico, oleanonico, isomasticadienonico e masticadienonico. Inoltre sono state individuate quantità piuttosto elevate di acido palmitico, idrossipalmitico, oleico, stearico e acidi a catena lunga lineare (Ac22, Ac24, Ac26, Ac28).

I triterpenoidi determinati sono da mettere in relazione

**Tabella 1 - Marker molecolari individuati nelle stesure di riferimento contenenti resine invecchiate**

Resina	Marker molecolare	
	frazione neutra	frazione acida
Resine di <i>Pinaceae</i> , colofonia		acidi deidroabietico, 7-oxo-deidroabietico e dideidroabietico
Sandracca		acidi pimaradienici, totarolone, acido agatico
Mastiche	nor-oleanone	acidi moronico, masticadienonico e isomasticadienonico
Dammar	nor-α-amirone, epossidrossidammarenolo	acidi shoreico e ursonico

**Tabella 2 - Resine vegetali quali ingredienti di balsami per la mummificazione**

Campione	Resine vegetali identificate	Rif.
Mummia egiziana del periodo faraonico (3.000 a.C.)	Pece derivante da <i>Pinaceae</i>	[6]
Mummia egiziana VII sec. a.C.	Resina mastice del genere <i>Pistacia</i>	[5]
Mummia egiziana 750-400 a.C.	Resina di <i>Pinaceae</i>	[28]
Mummia egiziana del periodo tolemaico (II sec. a.C.)	Resina mirra	[35]
Mummia egiziana del periodo romano (I-II sec. d.C.)	Resina di <i>Pinaceae</i>	[7]
Mummia di Lione (periodo tolemaico)	Resina di <i>Pinaceae</i>	[32, 33]

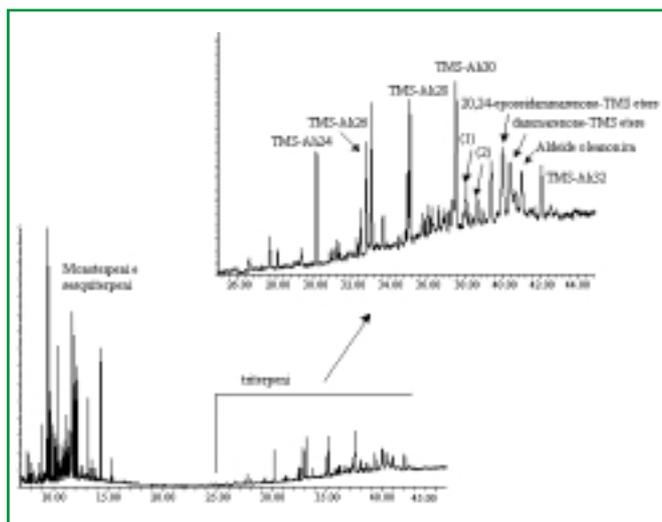


Figura 4 - Cromatogramma relativo alla frazione neutra del campione del balsamo della mummia di Merneith, dove TMS-Ahn indica il derivato silanico dell'alcol avente n atomi di carbonio, (1) il nor- $\beta$ -amirone e (2) il nor-oleanone

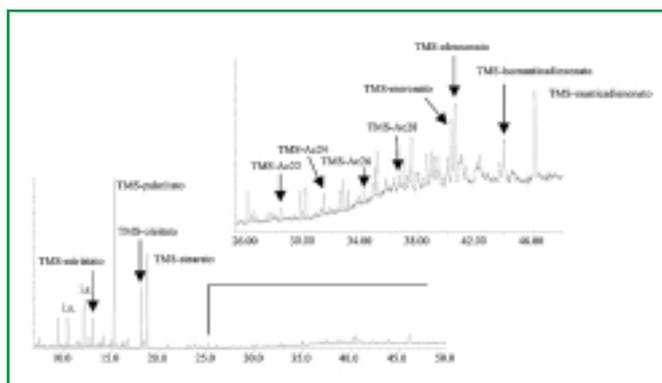


Figura 5 - Cromatogramma relativo alla frazione acida del campione del balsamo della mummia di Merneith, dove TMS-Acn indica il derivato silanico dell'acido avente n atomi di carbonio

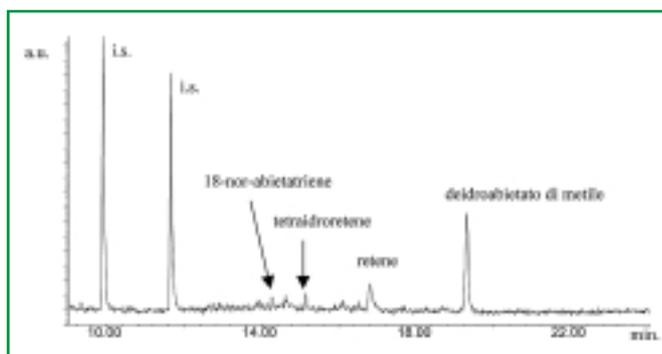


Figura 6 - Cromatogramma relativo alla frazione neutra di un campione del rivestimento interno di anfora egiziana del II sec. a.C.

con la presenza di resina mastice; mentre la presenza di alcoli lineari a catena lunga e di alcani con numero dispari di atomi di carbonio suggerisce l'impiego di cera d'api nel balsamo di mummificazione [33]. Inoltre l'abbondanza di acidi grassi porta ad ipotizzare anche la presenza di un ulteriore materiale lipidico, di origine vegetale o animale. Nella componente

resinosa sono presenti alcuni composti quali i monoterpeni, i sesquiterpeni, l'aldeide oleanonica e idrossidammarenone che solitamente vengono rilevati solo in resine fresche: le condizioni di conservazione della mummia che per secoli è rimasta in un ambiente povero di ossigeno, al riparo dalla luce e in condizioni di temperatura e umidità naturalmente controllate, hanno rallentato i processi ossidativi che rapidamente hanno luogo nelle stesure di resina applicate in film sottile.

L'impiego della resina mastice porta ad evidenziare gli scambi commerciali che nel VII sec. a.C. il popolo egiziano intratteneva con gli abitanti dell'isola di Chios e al tempo stesso, data la preziosità di questo materiale, indica che la Signora di Merneith apparteneva ad un alto rango sociale.

In funzione delle tradizioni artigiane dei mummificatori e delle possibilità economiche della famiglia del defunto, una varietà di sostanze potevano essere addizionate ai balsami, nei quali le sostanze resinose erano frequentemente i componenti principali [34]. La Tabella 2 riassume alcuni casi, riportati in letteratura, relativi all'identificazione di resine vegetali in campioni di balsami di mummificazione mediante analisi chimica.

### Materiali impermeabilizzanti

Molti degli oggetti in ceramica e terracotta rinvenuti negli scavi archeologici erano utilizzati o per la cottura dei cibi o per il trasporto e lo stoccaggio di vino, olio, derrate alimentari: ciò comportava la necessità di rendere le superfici interne impermeabili ai liquidi tramite l'applicazione di prodotti a base di resine naturali.

L'area archeologica del porto antico di San Rossore (Pisa) offre la possibilità di indagare appieno sulle problematiche di impermeabilizzazione dato l'altissimo numero di anfore rinvenute di diversa provenienza mediterranea. La caratterizzazione del rivestimento interno delle anfore che dovevano verosimilmente far parte del carico della cosiddetta nave Ellenistica (II secolo a.C., di origine punica) [36] ha mostrato, nella frazione neutra, la presenza di 18-nor-abietatriene, 19-nor-abietatetraene, 19-nor-abietatriene, tetraidroretene, retene e deidroabietato di metile e, nella frazione acida, acido dideidroabietico, acido deidroabietico, acido abietico e acido 7-oxo-deidroabietico. L'insieme di tutti i risultati ha portato a concludere che:

- la presenza di acidi abietici a vario grado di ossidazione caratterizza il materiale come resina essudata da alberi della famiglia delle *Pinaceae*;
- la presenza di composti aromatizzati neutri, di cui il retene rappresenta lo stadio finale di trasformazione, denuncia processi di deidrogenazione, decarbosilazione e aromatizzazione subiti dal materiale durante un trattamento termico, servito verosimilmente a ridurre la resina a materiale peccioso [1, 4, 11, 31];
- la presenza dell'estere metilico dell'acido deidroabietico suggerisce che il materiale sia stato prodotto mediante pirolisi di legno ricco di resina, piuttosto che ottenuto da un vigoroso riscaldamento della resina stessa; infatti, nel processo di pirolisi del legno si sviluppano elevate quantità di metanolo che reagendo con l'acido deidroabietico può facilmente formare l'estere corrispondente [4, 11].

La tecnologia di produzione del materiale impermeabilizzante, basata sull'uso di peci derivanti dalla pirolizzazione di legno resinoso di pino, appare diffusa in tutto il mediterraneo come mostrano vari risultati ottenuti analizzando campioni provenienti da altri siti archeologici in cui appare la presenza di re-

tene e deidroabietato di metile [36]: in Figura 6 è riportato il cromatogramma relativo ad un campione prelevato dal materiale impermeabilizzante di un'anfora egiziana del II secolo a.C. proveniente dal sito archeologico di Medinet Madi [37].

## Conclusioni

Con l'invecchiamento, nelle resine triterpenoidi si osserva una notevole diminuzione dei terpenoidi liberi con formazione di prodotti di ossidazione quali l'epossidammarenone. La presenza nei campioni di balsamo di mummificazione della mummia di Merneith del nor-oleanone e degli acidi moronico, oleanonico, masticadienonico e isomasticadienonico, sebbene in proporzioni diverse rispetto a quelle della resina fresca, permette l'identificazione della resina mastice.

Nelle resine diterpenoidi le profonde modificazioni chimiche subite dalle resine durante l'invecchiamento, o in seguito a trattamenti termici, portano alla scomparsa quasi totale degli acidi abietadienici e alla formazione di acido deidroabietico ed acido 7-oxo-deidroabietico. La presenza di prodotti di decarbossilazione e deidrogenazione, come il retene, indica che la resina è stata sottoposta a forti riscaldamenti, mentre la presenza di deidroabietato di metile è indice di una pece prodotta a caldo a partire da legno resinoso di piante della famiglia delle *Pinaceae*.

Concludendo, l'analisi mediante gas cromatografia-spettrometria di massa di resine in campioni prelevati da oggetti archeologici permette in molti casi l'identificazione dell'origine botanica della resina a livello di genere; inoltre, l'identificazione di specie terpeniche ossidate e di prodotti di trasformazione termica permette di evidenziare le manipolazioni condotte sui materiali prima dell'uso e di suffragare ipotesi archeologiche su antiche tecniche artigianali.

## Bibliografia

- [1] A.M. Pollard, C. Heron, *Archaeological Chemistry*, RCS Paperbacks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996, 239-264.
- [2] S. Charters *et al.*, *Archaeometry*, 1993, **35**, 91.
- [3] C. Heron *et al.*, *Archaeometry*, 1995, **37**, 363.
- [4] N. Robinson *et al.*, *Analyst*, 1987, **112**, 637.
- [5] M.P. Colombini *et al.*, *Studies in Conservation*, 2000, **45**, 19.
- [6] U. Weser *et al.*, *Analytical Chemistry*, 1998, **70**, 511A.
- [7] M.L. Proefke *et al.*, *Analytical Chemistry*, 1992, **64**, 105A.
- [8] M. Reunanen *et al.*, *Holzforschung*, 1989, **43**, 33.
- [9] S.N. Dudd, R.P. Evershed, *Tetrahedron Letters*, 1999, **40**, 359.
- [10] M.P. Colombini *et al.*, *Microchemical Journal*, 2000, **67**, 385.
- [11] J.S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum*

Objects, 2<sup>nd</sup> Ed., Butterworths-Heinemann, London, 1994.

- [12] J.S. Mills, R. White, *Studies in Conservation*, 1977, **22**, 12.
- [13] C. Yuan-Lang *et al.*, *Acta Chemica Scandinavica*, 1962, **16**, 1291.
- [14] J. Koeller *et al.*, *Arbeitsheft*, 1997, **81**, 347.
- [15] W. Winkler *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, **32**, 59.
- [16] E.L. Ghisalberti, I.M. Godfrey, *Studies in Conservation*, 1998, **43**, 215.
- [17] E.R. De la Rie, *Studies in Conservation*, 1988, **33**, 53.
- [18] G.A. Van der Doelen *et al.*, *Studies in Conservation*, 1998, **43**, 249.
- [19] M.L. Proefke *et al.*, *Analytical Chemistry*, 1992, **64**, 105.
- [20] G.A. Van der Doelen *et al.*, *Journal of Chromatography A*, 1998, **809**, 21.
- [21] K.B. Anderson, R. E. Winans, *Analytical Chemistry*, 1991, **63**, 2901.
- [22] G. Chiavari *et al.*, *Cromatographia*, 1995, **41**, 273.
- [23] K.J. Van der Berg *et al.*, *Journal of Mass Spectrometry*, 2000, **35**, 512.
- [24] J. Glastrup, *Studies in Conservation*, 1995, **40**, 65.
- [25] E.W.H. Hayek *et al.*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1991, **340**, 153.
- [26] P.F. Van Bergen *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 1997, **38**, 8409.
- [27] J.S. Mills, R. White, *Archaeometry*, 1989, **31**, 37.
- [28] M.P. Colombini, F. Modugno, in *Atti del congresso Art 99-6<sup>th</sup> International Conference on Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostic and Conservation of Cultural and Environmental Heritage* AIPnD e I.C.R. Roma, 1999, 1163.
- [29] M.P. Colombini *et al.*, in *Atmospheric Diagnostics and Tropospheric Chemistry*, E. Schmidt (Ed.), Verlag, Berlino, 2001, 199.
- [30] G. Lanterna *et al.*, in *Atti 2<sup>nd</sup> International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [31] M. Serpico, R. White in *Ancient Egyptian Materials and Technology*, P. Nicholson, I. Shaw (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 2000, 430.
- [32] J. Connan, D. Dessort, *C.R. Académie des. Sciences de Paris Serie II*, 1991, **312**, 1445.
- [33] C. Heron *et al.*, *Naturwissenschaften*, 1994, **81**, 266.
- [34] A. Tchaplà *et al.*, in *Encyclopédie Religieuse de l'Univers Végétal -Croyances Phytoreligieuses de l'Égypte Ancienne*, Vol. 1, S.H. Aufrère (Ed.), Université Paul Valéry-Montpellier III, 1999, 445.
- [35] E.A. Coughlin, *Paleopathology Newsletter*, 1977, **17**, 7.
- [36] M.P. Colombini *et al.*, *Atti del I Congresso Nazionale di Chimica dei Beni Culturali "Scienza ed Arte"*, 2002 in press.
- [37] M.P. Colombini *et al.*, *Atti del 33<sup>rd</sup> International Symposium on Archaeometry*, Vrije University, 2002, Amsterdam, 70.