

Analyses et détermination par spectrométrie de masse de résidus de fond de pot, découverts dans les fouilles archéologiques de la place Camille Jullian à Bordeaux

Françoise BENOIST

16 rue de Carros, 33000 Bordeaux

Les Anciens utilisaient la résine de Conifères sur tout le pourtour Méditerranéen. Les Conifères, représentés par 7 familles : Pinacées (Abiétacées), Taxodiacées, Cupressacées, Taxacées, Céphalotaxacées, Araucariacées, Podocarpacees, sont un groupe botanique très ancien ; 2000 espèces ont été recensées au Jurassique mais l'estimation des espèces vivantes actuelles ne dépasse pas 600. Ces espèces sont ligneuses et se présentent sous les formes d'arbres de grande taille, parfois en arbustes ou arbrisseaux dont les tissus renferment des cellules produisant des oléorésines d'où leurs noms de résineux.

Des traces de résines ont pu être observées sur des outils, sur des cols d'amphores, sur des fonds de bateaux. Des résidus plus ou moins importants ont été découverts dans des fonds de pots en céramiques. Cela s'explique par les propriétés de la résine. Après évaporation des produits légers (monoterpènes), il ne reste que la colophane qui se ramollit vers 60°, d'où son emploi pour étanchéifier (mettre à l'abri de l'air, de l'eau les denrées alimentaires dans leur stockage et transport).

La colophane a également des vertus médicinales, elle soulage les maladies des bronches.

Le pin maritime existait à l'état endémique dans les régions des Landes et de Gironde, sur environ 1/12° de la surface de l'occupation actuel, uniquement dans les parties non marécageuses. Ce n'est qu'après un aménagement du sol par drainage sous Napoléon III et un ensemencement, que la forêt des Landes et de Gascogne est telle que nous la connaissons aujourd'hui.

Les fouilles Archéologiques de la Place Camille Jullian à Bordeaux ont mis à jour des pots avec des résidus, et une étude par spectrométrie de masse (SM) couplée à la chromatographie phase gazeuse (GC) a été envisagée.

Matériels et méthodes

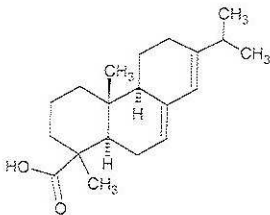
Les acides résiniques sont des composés très polaires et peu volatils donc peu analysables en GC. Le diazométhane permet de les mettre sous forme d'esters méthyliques. Pour le traitement des échantillons, 2 mg de produit sont dissous dans 2 cm³ d'hexane puis méthyliés au diazométhane

Deux échantillons de pots ont ainsi été comparés à de la colophane de pin maritime obtenue industriellement traités et passés dans les mêmes conditions d'appareillage.

La composition de la colophane en SM-GC présente deux groupes d'acides :

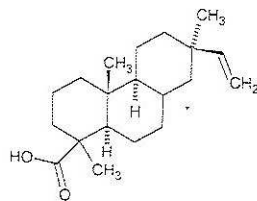
-groupe abiétique:

ex : acide abiétique



-groupe pimarique:

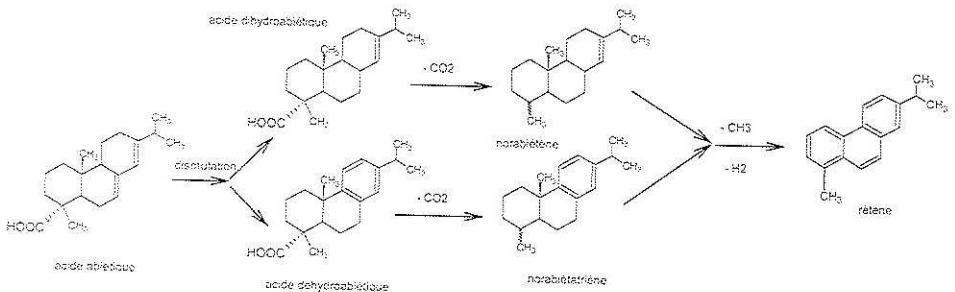
ex : acide pimarique



Ces acides sont connus pour leur dégradation au cours du temps. Ils se transforment en hydrocarbures diterpéniques par décarboxylation, puis en par déméthylation, puis en dérivés aromatiques par déshydrogénation.

Pour les acides types pimariques ce sera le pimenthrène.

Pour l'acide abiétique on arrivera au rétène :



Nous utiliserons comme appareillage un spectromètre de masse VG-16F à 70 eV couplé en ligne à un chromatographe équipé d'une colonne capillaire : HP-HP (Hewlett-Packard), phase : polyméthylsiloxane, longueur: 50 m x 0,35 mm

-T° injecteur : 280 °; T° détecteur : 220°

- programmation de température : 150°/4°minute/300°

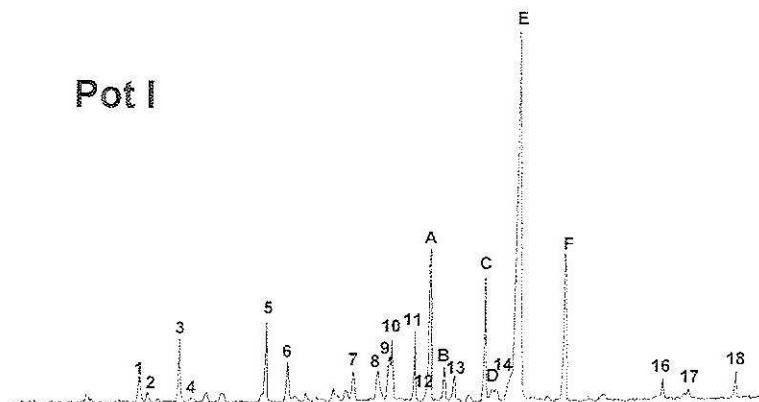
L'acquisition et le traitement des données seront faites sur P.C. en utilisant comme logiciel " Shrader Système".

Résultats et conclusions

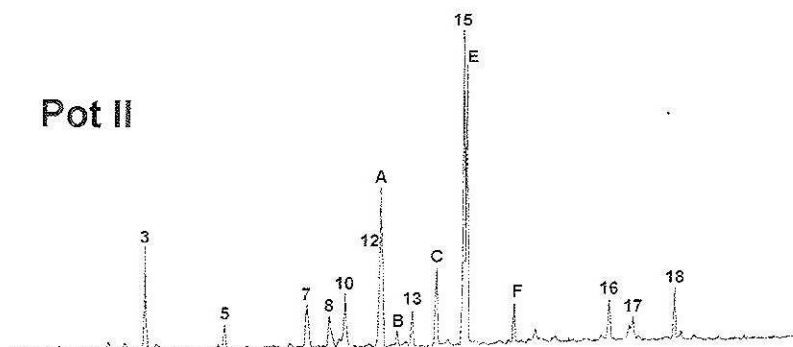
Dans les chromatogrammes assez différents les pics ont pu être identifiés par SM.

PIC	NATURE	FORMULE	MASSE	P.1 TEMPS	P.2 TEMPS
1	18-norabiétatriène	C19 H28	256	13:36	
2	19-norabiétatétraène	C19 H26	256	13:44	
3	19-norabiétatriène	C19 H28	256	14:19	13:59
4	Phénanthrène diméthyle	C16 H14	206	14:36	14:16
5	Tétrahydrorétène	C18 H22	238	15:57	15:38
6	Octadécénoate	C19 H36	296	16:21	
7	NI			17:34	17:20
8	NI			18:01	17:48
9	Me.pimaradiénoate	C21 H32 O2	316	18:16	
10	Rétène	C18 H18	234	18:22	18:07
11	Me.isopimaradiénoate	C26 H32 O2	316	18:48	
12	Déhydroabiétane	C20 H30	270	19:01	18:48
A	Me.pimarate	C21 H32 O2	316	19:09	18:48
B	Me.sandaracopimarate	C21 H32 O2	316	19:26	19:15
13	Me.abiétanoate	C21 H36 O2	320	19:44	19:35
C	Me.isopimarate	C21 H32 O2	316	20:15	20:05
D	Me.palustrate+me.levo.	C21 H32 O2	316	20:27	
14	Me-de-déhydroabiétane	C21 H28 O2	312	20:45	
15	Me.abiétanoate	C21 H36 O2	320		20:46
E	Me.déhydroabiétate	C21 H30 O2	314	21:12	20:54
F	Me.abiétate	C21 H32 O2	316	22:03	21:54
G	Me.néoabiétate	C21 H32 O2	316		
16	NI				
17	NI				
18	Me.oxodéhydroabiétate	C21 H28 O3	328	25:17	25:17

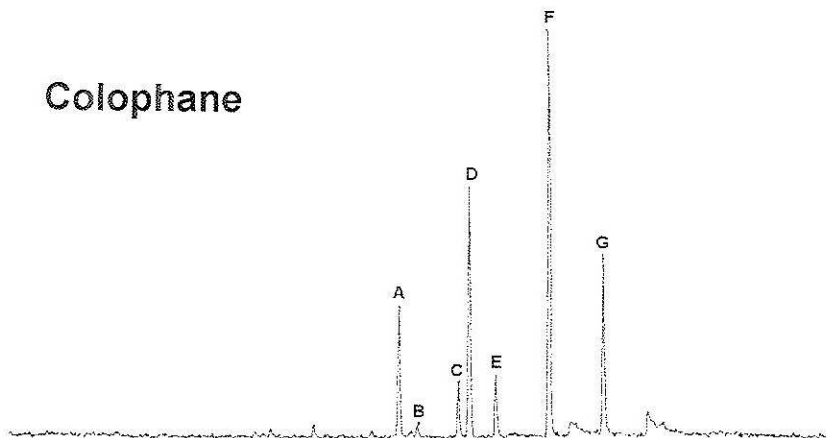
Pot I



Pot II



Colophane



La GC-SM des 2 pots montre par leurs spectres de masse, qu'ils contiennent des acides résiniques : acides abiétiques (pics E, F, G) et acides pimariques (pics A, B, C, D), acides qui sont essentiellement dans la colophane de référence. La présence des produits de déshydrogénation (pic E), le déhydroabiétate de méthyle et l'acide abiétique hydrogéné (pic 15) dans le pot II, qui contient également des hydrocarbures (pics 3, 5, 12) dérivant des

acides résiniques. La présence de rétène (pic 1) et de diméthylphénantrène (pic 4) qui représente l'ultime dégradation des acides de types abiétiques et de type pimariques.

La dégradation du pot I est plus importante que le pot II.

Références

- BOURGEOIS (G.), 1989. - Une application de la Spectrométrie de Masse dans le domaine Archéologique : l'identification et la détection des Biomarqueurs - *Archéologie en Aquitaine* 6 : 153.
- DAVID (R.), 1993. - L'assainissement des Landes de Gascogne et leur mise en valeur par le boisement - *La vie des Sciences, comptes rendus, S.G.* 10 (3) : 235-239.
- DEBAZAC (E.F.), 1977. - Manuel des conifères - *Ecole Normale du Génie Rural, des eaux et forêts, Centre de Nancy*. - Louis Jean Gap Ed. :172 pp.
- PHILIP (R.P.), 1985. - Fossil Fuel Biomarkers : Application and Spectra - Elsevier Ed. : 294pp.
- TRANCHANT (J.), 1982. - Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. - Masson Ed. : 504pp.
- ZINKEL & RUSSEL, 1989. - Naval Stores Production , Chemistry. - Utilisation Ed. : 261-330.