

MATERIALANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON RÜCKSTÄNDEN AN 'EPHESISCHEN' FRÜHBYZANTINISCHEN AMPHORISKOI

An den Innenseiten der ephesischen frühbyzantinischen Amphoriskoi finden sich regelmäßig hellbraune bis schwarze Auskleidungen (Abb. 1). Sie weisen an den Gefäßwänden Dicken von 1–5 mm auf, im Fuß befinden sich meist größere Mengen dieser harzartigen Massen. Vereinzelt finden sich in dem Material Einschlüsse von Pflanzenresten, die bisher jedoch nicht identifiziert werden konnten. Da es sich bei den Auskleidungen offensichtlich um organisches Material handelt, das möglicherweise Hinweise auf den Inhalt der Gefäße liefern kann, wurden chemische Untersuchungen durchgeführt. Bei der Probennahme zeigte sich, daß einige Proben bereits deutliche Spuren einer Verwitterung aufwiesen. Neben kompakten, glasartigen und schwarzen Auskleidungen fanden sich in einigen Fällen auch hellbraune, poröse und sehr locker an der Gefäßinnenwand anhaftende Pulver, die bereits bei geringer Erschütterung abfielen. In vielen Gefäßen waren nur noch Spuren einer ursprünglichen Auskleidung sichtbar.

Die komplexe Struktur vieler organischer Materialien, naturbedingte Unterschiede ihrer Zusammensetzung, chemische Veränderungen aufgrund diverser Umwelteinflüsse¹ sowie die geringen Probenmengen, die für derartige Untersuchungen üblicherweise zur Verfügung gestellt werden können, repräsentieren für moderne analytische Methoden im Bereich der Archäometrie eine große Herausforderung. Erste systematische analytische Untersuchungen von Naturharzen



Abb. 1: Organische Reste in einem der untersuchten Gefäße

in den Bereichen der Kunst und der Archäologie stammen von MILLS und WHITE². Arbeiten über die chemische Zusammensetzung und die Identifizierung von archäologischen Harzen bzw. Pechen und Teeren finden sich unter anderem bei den Arbeitsgruppen SAUTER – JORDIS – WURST³ und GRÜNBERG – GRAETSCH – BAUMER – KOLLER⁴. Während beispielsweise in den letzten Jahrzehnten Bernsteinharze intensiv untersucht wurden⁵ und man hier bereits in der Lage ist, geographi-

¹ VAN DER DOELEN 1999.

² J. S. MILLS – R. WHITE, *Natural Resins of Art and Archaeology, their Sources, Chemistry, and Identification*, *Studies in Conservation* 22, 1977, 12–31; J. S. MILLS – R. WHITE, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworths (1987).

³ E. W. H. HAYEK, *Chromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung von rezenten archäologischen Schwelpechen* (unpubl. Diplomarbeit, TU Wien 1988); W. MOCHE, *Archäometrische Untersuchungen von Schwelteeren* (unpubl. Diplomarbeit, TU Wien 1988); F. SAUTER – U. JORDIS – F. WURST, *Neue chemische Untersuchungen zur Frage der "Harzüberzüge" auf prähistorischer Keramik*, *Veröffentlichungen der Österreichischen Arbeitsgemeinschaft für Ur- und Frühgeschichte XIII/XIV, Forschungen in Stillfried* 4 (1980) 147–161.

⁴ GRÜNBERG – GRAETSCH – BAUMER – KOLLER 1999.

⁵ J. KOLLER – B. BAUMER – U. BAUMER, *Die Untersuchung von Bernstein, Bernsteinölen und Bernsteinlacken*, *Metal-la* 1997, 85–102; M. TAUBER, *Analytische Methoden zur Identifizierung von Inhaltsstoffen Baltischen Bernsteins* (unpubl. Dissertation, TU Braunschweig 2000).

sche Zuordnungen zu treffen⁶, sind andere Gruppen von Naturharzen und ihre Verwendung in Kunst und Archäologie noch weitgehend unerforscht.

Für die Untersuchung von geringen Mengen komplexer Naturstoffgemische eignet sich vor allem die Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS), ein Verfahren, das die Stoffgemische in ihre Einzelkomponenten zerlegen und diese anschließend mittels Detektoren identifizieren kann. Eine allgemeinverständliche Darstellung des Prinzips, die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode, sowie ein Vergleich mit weiteren archäometrischen Untersuchungsmethoden finden sich in einem Beitrag von RUTHENBERG⁷.

Die Untersuchungen wurden mit einem Gaschromatographen des Typs 6890 N (Hewlett-Packard) mit gekoppeltem 5973N Massenspektrometer (Hewlett-Packard) durchgeführt. Als Säule diente eine 30 m HP-5MS Säule (Agilent) (5% Phenylmethylpolysiloxan; 0,25 mm ID; 0,25 µm Filmdicke). Die Trennung erfolgte temperaturprogrammiert entsprechend folgender Parameter: Injektion: 1 µl, Injektionstemperatur 250°C, Splitmodus, Ofentemperatur 55°C (2min), Heizrate 15°C/min auf 300°C, konstanter Fluß 1,5 ml He 5.0/min, Transfer Line 340°C, Ionenquelle 230°C, MS 150°C.

Zur Untersuchung gelangten 17 Proben aus den *‘ephesischen’ frühbyzantinischen Amphoriskoi*⁸, drei aus den *‘ephesischen’ frühbyzantinischen Ampullen*⁹ und eine aus einer *frühbyzantinischen Ampulle*.¹⁰ Ca. 1 mg Probe wurde in 100 µl i-Octan bei Raumtemperatur gelöst und der fallweise vorhandene unlösliche Rückstand (anorganisches Material) abzentrifugiert. Auf eine Derivatisierung der Proben wurde bewußt verzichtet, da dadurch charakteristische Merkmale des Harzes verloren gehen (siehe später).

Bei der Analyse zeigte sich, daß alle untersuchten Proben eine weitgehend identische Zusammensetzung aufweisen. Unterschiede ergeben sich fallweise in der quantitativen Auswertung. Abb. 2 zeigt das Chromatogramm einer Probe aus dem Gefäß mit der InvNr. HAF/89/32¹¹. Es können vorwiegend diterpenoide Verbindungen des Abietantyps sowie dessen Oxidations- und Derivatisierungsprodukte detektiert werden. Hauptkomponenten bilden Reten und Methyldehydroabietat. Die nachgewiesenen Moleküle bestehen aus dem Grundbaustein Isopren und variieren in ihren Größen zwischen C₁₀- und C₃₀-Molekülen, die unter dem Begriff Terpene zusammengefaßt werden. Während der Verarbeitung des Harzes (siehe später) unterliegen die Moleküle Isomerisierungs-, Decarboxylierungs- und teilweise auch Aromatisierungsreaktionen, was zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten führen kann. Aufgrund ihrer chemischen Struktur zeigen Terpene eine große Empfindlichkeit gegenüber Autooxidationsprozessen¹². Dabei bilden sich durch Reaktion mit Luftsauerstoff Oxidationsprodukte wie z. B. 15-Hydroxymethyldehydroabietat oder 7-Oxomethyldehydroabietat, wie sie in den Proben nachgewiesen werden konnten. Aus Alkoholen und Carbonylen bilden sich unter Ringöffnung Carboxylverbindungen, was in weiterer Folge zu einem Aufbrechen der Molekülstrukturen und damit zu einem Materialverlust führt. Ein Vergleich mit den in der Literatur publizierten Untersuchungen an archäologischen Harzen, Teeren und Pechen sowie mit eigenen Vergleichsmessungen von Baumharzen zeigt, daß es sich bei den vorliegenden Proben um Kolophonium, ein Schwelpech von Pinus- bzw. Kiefernharzen handelt.

Um neben dem Auskleidungsmaterial auch einen möglicherweise ursprünglich vorhandenen Gefäßinhalt wie z. B. Öl nachweisen zu können, wurde von den 21 Proben jeweils ca. 1 mg in

⁶ C. W. BECK, The Provenience Analysis of Amber, in P. E. MCGOVERN, Science in Archaeology: a Review, AJA 99, 1995, 125–27.

⁷ K. RUTHENBERG, Untersuchung von Teer und Pech: Archäologische Fragestellungen – archäometrische Möglichkeiten, ActaPraehistA 23, 1991, 97–102.

⁸ METAXAS, im vorliegenden Band, KatNr. 218. 229. 232. 236. 238 sowie nicht in den Katalog aufgenommene Stücke: HAF/88/37. HAF/89/35. HAF/89/95. HAF/89/58. HAF/88/29 (3x). SE 19/2/70. 04/01/64 (2x). Bei zwei weiteren Proben fehlt die Inventarnummer, sie wurden jedoch als Amphoriskoi klassifiziert.

⁹ METAXAS, im vorliegenden Band, KatNr. 179. 191. 201.

¹⁰ METAXAS, im vorliegenden Band, KatNr. 119.

¹¹ METAXAS, im vorliegenden Band, KatNr. 238.

¹² VAN DER DOELEN 1999.

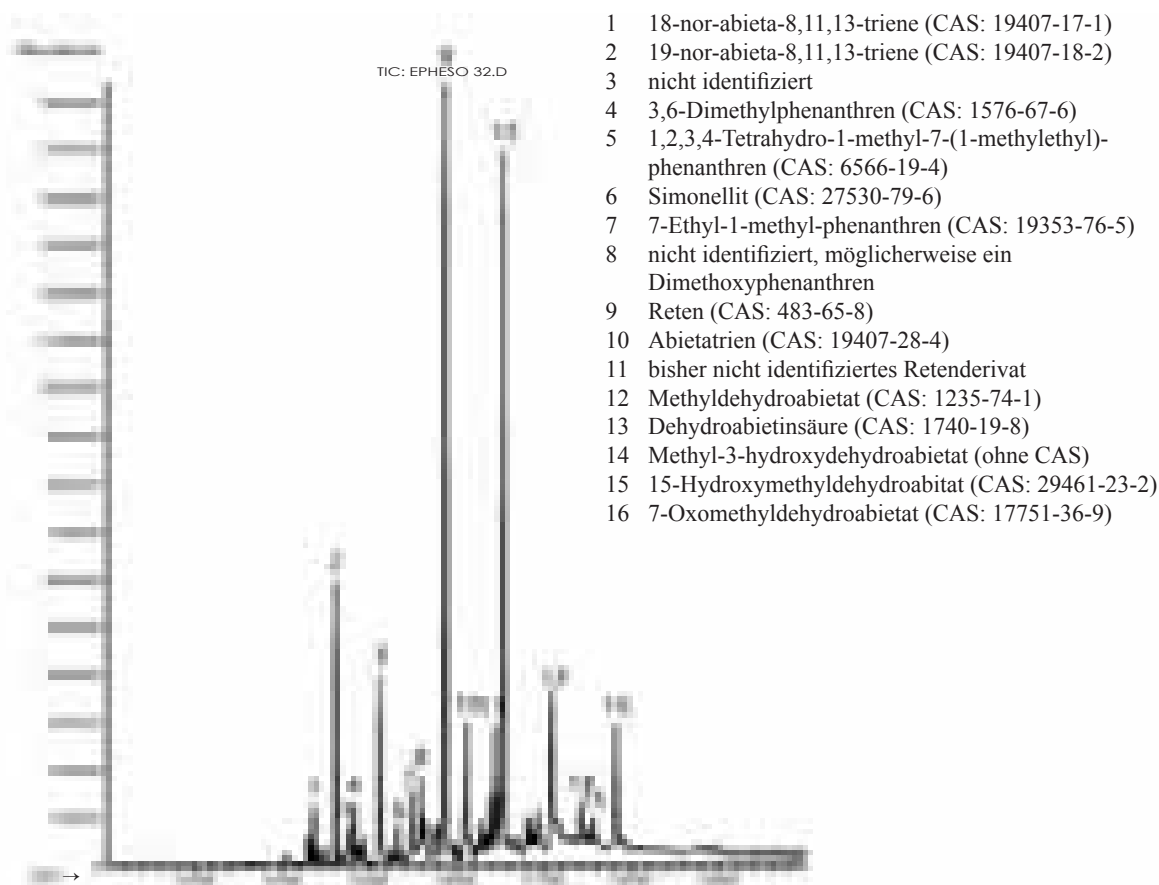


Abb. 2: Ausschnitt aus einem Gaschromatogramm des i-Octan Extrakts einer Probe aus dem Gefäß mit der Inv Nr. HAF 89/32. CAS: „Chemical Abstracts Service“. Nummernsystem, das eine eindeutige Identifizierung der teilweise nur mit „Trivialnamen“ versehenen komplexen Molekülstrukturen erleichtert.

100 µl Methanol gelöst und 50 µl des Extrakts mit 20 µl Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) 1 Stunde bei 55°C derivatisiert. Anschließend wurde 1 µl der Lösung unter den zuvor beschriebenen Bedingungen analysiert. Die Auswertung der Chromatogramme zeigte jedoch keine Hinweise auf vorhandene Fettsäuren bzw. deren Degradationsprodukte. Da unglasierte Keramik für Öl undurchlässig ist und dadurch für eine Verwendung als Behälter keine weiteren Dichtungsmaterialien erforderlich wären, ist ihre Benutzung als Ölbehältnis sehr unwahrscheinlich. Das Fehlen dieser Substanzen in der Analyse schließt jedoch ein ursprüngliches Vorhandensein von Ölen in den Gefäßen nicht aus. Durch eine jahrhundertlange Lagerung im Boden kann es zu einer Zersetzung der langkettigen Fettsäuremoleküle in niedermolekulare, leichtflüchtige Verbindungen kommen.

Auch wenn bei den vorliegenden Proben keine Spuren eines ursprünglichen Inhalts nachgewiesen werden konnten, lassen sich dennoch aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Auskleidungsmaterials Aussagen über dessen Herstellungstechnologie treffen. Zu diesem Zweck scheint es angebracht, die unterschiedlichen Herstellungstechnologien der Antike kurz vorzustellen:

Obwohl ein Gebrauch von Teeren und Pechen seit dem Mesolithikum belegt ist, fehlen, abgesehen von vereinzeltten Keramikfunden¹³, bislang eindeutige Bodenfunde zu ihrer Herstellungstechnologie¹⁴. Der erste archäologische Nachweis einer Teerproduktion gelang bisher erst für das

¹³ JAUCH 1994.

¹⁴ D. KURZWEIL – A. TOTTENHAUPT, Das 1. Symposium zum Thema „Holzteer“ vom 16.–17.6.1990 im Museumsdorf Düppel, Berlin, ActaPraehistA 23, 1991, 8.

7. Jh. n. Chr. in slawischen Gebieten¹⁵. Während die Verwendung von Harzen in medizinischen und technologischen Bereichen in der antiken Literatur vielfach Erwähnung findet¹⁶, kann bei der Herstellungstechnologie in der Antike nur auf die Arbeiten von Theophrast (371–287 v. Chr.) und Plinius dem Älteren (23/24–79 n. Chr.) zurückgegriffen werden. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Auswertung dieser Schriftquellen vor allem durch terminologische Unschärfen und Übersetzungsfehler. Da sich darüber hinaus Plinius teilweise darauf beschränkte, bereits publizierte Literatur zusammenzufassen und dadurch aufgrund mangelnder Sachkenntnis viele Informationen unkritisch weiter gab, ist der Aussagewert seiner Ausführungen stark umstritten, was in einigen Widersprüchen seiner Arbeit Niederschlag findet¹⁷.

Zur Herstellung von Pech aus dem Balsam harzführender Bäume (vorwiegend Kiefern-, Pinien-, Fichten- und Föhrenarten) fanden in der Vergangenheit unterschiedliche Methoden Anwendung. Theophrast beschreibt in seiner *historia plantarum*¹⁸ detailliert den Aufbau eines modifizierten Kohlenmeilers zur Pechgewinnung, wie er in Makedonien üblich war. Holzscheite werden dicht zu einem Holzstoß gestapelt und anschließend mit Erde oder Lehm abgedeckt. Durch eine Öffnung entzündet man das Holz und verschließt danach die Öffnung mit Holz und Erde. Durch eine Regulierung der Luftzufuhr wird eine partielle Verbrennung des Holzes ermöglicht, während der andere Teil unter Abgabe von Teer verkohlt. Am Boden des Meilers befindet sich eine Rinne, die dem Teer das Abrinnen ermöglichen soll. Die zuerst ausfließende Flüssigkeit, der Vorlauf, ist stark wasserhaltig. Aus dem dickflüssigen Teer gewinnt man das Pech durch Kochen unter Zusatz von Essig. Varianten fand dieses Verfahren in der Verwendung von Hangmeilern, die ein Abfließen des Teeres erleichtern sollten und in der Verwendung von Grubenmeilern, bei denen in eine kegelförmige Vertiefung Holz geschlichtet wurde und an deren tiefster Stelle sich ein Auffanggefäß befand¹⁹.

Plinius erwähnt in seiner *naturalis historia* die Schwelung von Holz in aus Lehm gebauten Schwelöfen²⁰, wobei das kleingehackte Holz durch ein außen angelegtes Feuer erhitzt wird. Dadurch werden die im Ofen befindlichen Holzscheite der trockenen Destillation²¹ unterzogen, wobei sich neben gasförmigen Produkten auch Teer bildet, der in Gefäßen gesammelt wird.

Eine weitere Variante bildet die sog. Doppeltopfmethode²², bei der das gewonnene Pech durch ein speziell perforiertes (Keramik)gefäß in ein darunter stehendes Gefäß abtropfen kann. Entsprechende Funde sind bekannt aus dem römischen Tasgetium (Eschenz/Schweiz)²³, den Gebieten Mecklenburg-Vorpommerns, Sachsens, Tschechiens, der Slowakei oder Polens²⁴. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Verfahren zur Holzteergewinnung findet sich bei KURZWEIL – TODTENHAUPT²⁵.

Eine Alternative zu den oben beschriebenen Verfahren zur Schwelung von Holz bildet die Gewinnung von Pech aus dem reinen Baumharz, wie es ebenfalls bei Plinius erwähnt wird²⁶. Die

¹⁵ VOSS 1991, 21.

¹⁶ Dioscurid. de materia medica 1, 71 (Übers. M. AUFMESSER 2002); Plin. nat. hist. 24, 38; Scribonius Largus, compositiones medicamentorum 137 (Übers. G. HELMREICH 1887).

¹⁷ A. LOCHER, Antike Texte zur Holzteergewinnung, ActaPraehistA 23, 1991, 111–115.

¹⁸ Theophr. hist. plantarum 9, 3 (Übers. K. SPRENGEL 1822).

¹⁹ KURZWEIL – TODTENHAUPT 1991.

²⁰ Plin. nat. hist. 16, 52–53.

²¹ Bei dem Begriff „trockene Destillation“ handelt es sich nicht um einen Vorgang der Destillation im allgemein verwendeten Sinn, sondern um eine Pyrolyse. Vielfach treten dabei chemische Umwandlungen der ursprünglichen Substanz auf.

²² KURZWEIL – TODTENHAUPT 1991; VOSS 1991.

²³ JAUCH 1994.

²⁴ K. SCHLEICHER, Zur Pechsiederei bei den Slawen, Archäologie und Heimatgeschichte 1, 1986, 44–49; R. VOSS, Zur Technologie der Teer- und Pechgewinnung bei den Slawen in Mecklenburg. Mit Rekonstruktionsversuch, Archäologie und Heimatgeschichte 3, 1988, 44–48; VOSS 1991.

²⁵ KURZWEIL – TODTENHAUPT 1991.

²⁶ Plin. nat. hist. 16, 54.

Schwelung erfolgt dabei in mit heißen Steinen gefüllten Holzwannen. Das Harz für diese heute ebenfalls noch häufig angewandte Methode stammt aus einer Lebendharzung vorwiegend von Pinus-Arten. Die Gewinnung erfolgt durch V-förmige Einschnitte an den Stämmen und Sammeln des aus den schizogenen Exkretgängen des Holzes ausfließenden Rohbalsams. Der gewonnene Balsam wird anschließend destilliert, wobei sich Wasser und Terpentin verflüchtigen und das Pech (= Kolophonium) zurückbleibt. Im flüssigen Rückstand läßt man die Verunreinigungen absetzen und schöpft den klaren Rückstand ab. Die Bezeichnung Kolophonium leitet sich von der lydischen Stadt Kolophon ab, dem heutigen Değirmendere, nahe Ephesos gelegen, in der – wie bereits Plinius²⁷ erwähnt – seit dem Altertum dieses Harz verarbeitet wurde.

Neben Kolophonium scheinen in der Antike auch andere Harze als Auskleidungsmaterial von Amphoren Verwendung gefunden zu haben. So konnten z. B. MILLS – WHITE²⁸ in bronzezeitlichen Amphoren Chios-Terpentin, ein Harz des Pistazienbaumes, nachweisen.

Umgangssprachlich, aber auch in der archäologischen Fachliteratur finden sich bei den Begriffen Harz, Pech und Teer fallweise synonyme – und daher falsche – Verwendungen. Es scheint wichtig zu sein, darauf hinzuweisen, daß unter dem Begriff Harz immer der z. B. aus Rindenverletzungen ausfließende Balsam verstanden wird. Teer bezeichnet hingegen das durch zersetzende thermische Behandlung organischer Naturstoffe gewonnene, flüssige bis halbfeste Produkt, während unter dem Begriff Pech der unmittelbar zurückbleibende, schmelzbare Rückstand bei einer Teerdestillation verstanden wird. Unter Berücksichtigung der damals verwendeten Methoden kann im vorliegenden Fall nicht streng zwischen Teer und Pech differenziert werden, eine Unterscheidung zu Harz ist aber auf jeden Fall angebracht. Kolophonium bezeichnet das Pech, das bei der trockenen Destillation von Baumharzen (vorw. Kiefernharz) gewonnen wird bzw. zurückbleibt²⁹. Daraus folgt, daß es sich bei dem untersuchten Auskleidungsmaterial nicht um Harze sondern um Pech handelt. Neben dem Fehlen der flüchtigen Bestandteile des Balsams sind Pech durch das Vorliegen zahlreicher Zersetzungsprodukte charakterisiert. Entsprechend der Holzart enthalten sie zahlreiche organische Verbindungen, die eine Unterscheidung ermöglichen.

Die Verwendung von Harzen gilt schon seit dem Paläolithikum als wahrscheinlich und ab dem Mesolithikum als gesichert. In Form von Schwelpechen fanden sie vorwiegend Nutzung als Klebe- und Dichtungsmaterial³⁰. Im Altertum wurden Harzpeche unter anderem zur Balsamierung³¹, als Dichtungsmaterial im Haus-³² und Schiffsbau³³, zum Harzen von Wein³⁴ bzw. der Fässer³⁵, aufgrund ihrer antiseptischen Wirkung als Medizin³⁶, als Rostschutzanstrich³⁷, als

²⁷ Plin. nat. hist. 14, 123.

²⁸ J. S. MILLS – R. WHITE, The Identity of the Resins from the Late Bronze Age Shipwreck at Ulu Burun (Kas), *Archaeometry* 31, 1989, 37–44.

²⁹ BECK – SMART – OSSENKOP 1989.

³⁰ G. OETTEL, Die mittelalterliche Pechsiederei im Südosten der DDR, *Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege* 33, 1986, 227–287; GRÜNBERG – GRAETSCH – BAUMER – KOLLER 1999; J. FRÖHLICH – C. HAMETNER – F. SAUTER – A. GRAF, Identifizierung von Betulin in prähistorischen Pechfunden, *Berliner Beiträge zur Archäometrie* 16, 1999, 241–250.

³¹ Plin. nat. hist. 16, 52; U. WESER – Y. KAUP – H. ETSPULER – J. KOLLER – U. BAUMER, Embalming in the Old Kingdom of Pharaonic Egypt, *Analytical Chemistry* 70 (8), 1998, 511A–516A.

³² Plin. nat. hist. 36, 166.

³³ Plin. nat. hist. 16, 52; N. ROBINSON – R. P. EVERSHERD – W. J. HIGGS – K. JERMAN – G. EGLINTON, Proof of a Pine Wood Origin for Pitch from Tudor (Mary Rose) and Etruscan Shipwrecks: Application of Analytical Organic Chemistry in Archaeology, *Analyst* 112, 1987, 637–644; R. GIANNO, Archaeological Resins from Shipwrecks of the Coasts of Saipan and Thailand, *MASCA Research Papers in Science and Archaeology* 7, 1990, 59–67.

³⁴ Plin. nat. hist. 16, 54; 14, 124–129.

³⁵ Plin. nat. hist. 14, 127.

³⁶ Plin. nat. hist. 24, 38; H. HAGER – P. H. LIST – L. HÖRHAMMER, *Handbuch der Pharmazeutischen Praxis* (1980) Bd 2, 904; Bd 6, 737–746.

³⁷ Plin. nat. hist. 34, 99.

Dichtungsmaterial von Amphoren³⁸ aber auch zum Enthaaren von Männerkörpern³⁹ verwendet. Eine Zusammenfassung der in der antiken Literatur angeführten Verwendungsarten findet sich bei KROLL⁴⁰.

Das Vorliegen von methylierten Harzsäuren in den untersuchten Proben deutet auf die Gewinnung des Pechs durch Schwelung von Holz hin⁴¹. Beim Schwelprozeß wird Methanol (Holzalkohol) freigesetzt, der mit den Carboxylgruppen der Harzsäuren zu Methylsäureestern derivatisiert. Da in Pech, das durch Schwelung von durch Harzung gewonnenem Balsam, diese Methylgruppen nicht nachgewiesen werden können, kann geschlossen werden, daß im vorliegenden Fall das Pech durch Schwelung von Holz gewonnen wurde. Obwohl EGENBERG et al.⁴² aufgrund eigener Untersuchungen die Ansicht vertreten, daß das Fehlen von Methylsäureestern nicht zwingend eine Schwelung von durch Harzung gewonnenem Balsam bedingt, kann dennoch geschlossen werden, daß der positive Nachweis dieser funktionellen Gruppen als Beweis für die trockene Destillation von Holz interpretiert werden kann.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|--|---|
| BECK – SMART – OSSENKOP 1989 | C. W. BECK – C. J. SMART – D. OSSENKOP, Residues and Linings in Ancient Mediterranean Transport Amphoras, <i>Archaeological Chemistry</i> IV, 1989, 369–380. |
| GRÜNBERG – GRAETSCH – BAUMER – KOLLER 1999 | J. M. GRÜNBERG – H. GRAETSCH – U. BAUMER – J. KOLLER, Untersuchung der mittelpaläolithischen „Harzreste“ von Königsau, Ldkr. Aschersleben-Staßfurt, <i>Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte</i> 81, 1999, 7–38. |
| JAUCH 1994 | V. JAUCH, Eine römische Teersiederei im antiken Tasgetium-Eschenz, <i>Archäologie der Schweiz</i> 17, 1994, 111–119. |
| KURZWEIL – TODTENHAUPT 1991 | D. KURZWEIL – A. TODTENHAUPT, Technologie der Holzteergewinnung, <i>ActaPraehistA</i> 23, 1991, 63–91. |
| VAN DER DOELEN 1999 | G. A. VAN DER DOELEN, Molecular Studies of Fresh and Aged Triterpenoid Varnishes (unpubl. Dissertation, Universität Amsterdam 1999). |
| VOSS 1991 | R. VOSS, Slawische Teersiedekeramik in Mecklenburg und Vorpommern, <i>ActaPraehistA</i> 23, 1991, 21–25. |

Robert LINKE – Sabine STANEK

³⁸ BECK – SMART – OSSENKOP 1989; C. W. BECK – C. BORROMEO, Ancient Pine Pitch: Technological Perspectives from a Hellenistic Shipwreck, *MASCA Research Papers in Science and Archaeology* 7, 1990, 51–58; RHEIDT, Die Stadtgrabung, Teil 2: Die byzantinische Wohnstadt, *AvP* XV/2 (1991) 213; M. D. PETIT-DOMINGUEZ – J. MARTINEZ-MAGANTO, MCF Fast Derivatization Procedure for the Identification of Resinous Deposit Components from the Inner Walls of Roman Age Amphorae by GC-MS, *Talanta* 51, 2000, 727–734.

³⁹ Plin. nat. hist. 14, 123.

⁴⁰ RE XIX,1, s.v. Pech (E. SCHRAMM) col. 1–5.

⁴¹ C. W. BECK – E. C. STOUT – J. BINGHAM – J. LUCAS, Central European Pine Tar Technologies, *Ancient Biomolecules* 2, 1999, 281–293.

⁴² I. M. EGENBERG – J. GLASTRUP, Composition of Kiln-Produced Tar, in: J. BRIDGLAND, (Hrsg.), ICOM Committee for Conservation, 12th Triennial Meeting, Lyon 29.8.–3.9.1999, Vol. II (1999) 862–867.