

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ ОБЪЕКТОВ
КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ

УДК 902.034, 904, 543.272.7, 543.383, 543.544.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ НА КЕРАМИКЕ
СО ДНА КЕРЧЕНСКОЙ БУХТЫ

© 2022 г. В. М. Пожидаев^{1,*}, С. В. Ольховский², Е. Ю. Терещенко^{1,3,4}, Е. Б. Яцишина^{1,3}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Институт археологии РАН, Москва, Россия

³ НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА, Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: pojidaev2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 15.07.2022 г.

Представлены результаты изучения серии образцов органических материалов, сохранившихся на внутренней поверхности древних керамических сосудов, найденных на дне Керченской бухты в ходе подводных археологических раскопок. С помощью метода газовой хроматографии–масс-спектрометрии установлен состав органических соединений и идентифицировано содержимое сосудов: в пяти выявлены следы оливкового масла, в девяти – следы рыбных продуктов, в 32 – следы вина (17 – из красных сортов винограда, 15 – из белых сортов), в одном – следы терпентинового масла. В шести сосудах обнаружены следы и вина, и жирных кислот, что, вероятно, можно считать признаком переиспользования тары. Полученные результаты являются ценным источником данных об ассортименте и географии товарных поставок в древности.

DOI: 10.56304/S1992722322050144

ВВЕДЕНИЕ

В 2014 г. при обследовании проектируемой трассы Крымского моста на дне Керченской бухты у мыса Ак-Бурун найдено крупное скопление фрагментов керамических изделий, датированных преимущественно VI в. до н.э.–V в. н.э. В результате подводных раскопок 2015–2017 гг., выполненных экспедицией Института археологии РАН, из моря были извлечены около 70000 археологических предметов – преимущественно тарная, кухонная, столовая и строительная керамика, светильники, лутерии, терракота [1]. Установлено, что эти предметы относятся к культурному слою порта Пантикапея, первоначально отложились на дне Генуэзской гавани Керчи и были перемещены к мысу Ак-Бурун в ходе дноуглубительных работ. При перемещении этот культурный слой был поврежден и перемешан, но сохранил свое научное значение, так как содержит множество предметов высокой степени сохранности, демонстрирующих широкий спектр керамического импорта Пантикапея на протяжении всей его истории. Ввиду продолжительного нахождения этих предметов в консервирующем слое донных отложений на многих из них сохранились остатки органических веществ, вероятно,

содержавшихся в них продуктов или гидроизоляционных покрытий.

Для большинства форм амфорной тары к настоящему времени разработаны детальные типологии, определены районы и периоды производства, но убедительно установить тип содержавшихся в них продуктов удается редко: после длительного пребывания в толще земли органические остатки обычно не сохраняются. Зачастую не удается даже установить, подвергался ли сосуд осмолу для повышения гидроизоляционных свойств.

Обнаружение крупной серии разновременной и разнотипной амфорной тары с остатками содержавшихся в ней продуктов, привезенной в Пантикапей из целого ряда производственных центров Средиземноморья и Малой Азии, позволит получить уникальные данные о составе боспорского импорта.

Тарная керамика в Средиземноморье и Причерноморье главным образом использовалась для перевозки вина, растительных масел, рыбных соусов, нефти и продуктов ее переработки [2–6]. В качестве гидроизоляционного покрытия внутренней поверхности тары использовались термически обработанные смолы [7–14], обычно сосновые (Pinaceae), о чем свидетельствуют их био-

маркеры — дегидроабиетиновая, 7-гидрокси-дегидроабиетиновая и 7-оксодегидроабиетиновая кислоты [9, 10].

Несомненно, в Средиземноморье и Причерноморье вино являлось одним из основных предметов торговли. Древнейшие следы вина в амфорах относятся к 5400–5000 гг. до н.э. [15]. Многочисленные исследования по определению биомаркеров винных остатков показали, что к ним относятся винная, оксibenзойная, сиреневая и янтарная кислоты [14–16]. Сиреневую кислоту предложено считать биомаркером красных вин [17–19].

Не менее важными товарами для региона являлись растительное (главным образом оливковое) масло и рыбный соус (гарум) [25]. Для идентификации жировых или масляных органических остатков используют отношения насыщенных жирных кислот в триацилглицеридах [21–25], обычно — отношение содержания пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) [25–27].

Таким образом, содержимое амфорной тары возможно идентифицировать благодаря характерным биомаркерам.

Целью настоящего исследования являются определение состава органических остатков, сохранившихся на сосудах со дна Керченской бухты, и идентификация видов продуктов, которые в них хранились.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты. Из крупного массива фрагментированных керамических сосудов со следами органических остатков отобрали серию из 53 образцов, преимущественно с внутренней поверхности донцев. Описание образцов приведено в табл. 1.

Для последовательной проверки различных гипотез для каждого вида остатков выполняли специализированную пробоподготовку. Все использованные растворители и реактивы имели квалификацию “х. ч.” или “для ВЭЖХ”.

Определение наличия углеводов нефти и воска. К навеске ~200 мг порошкообразного образца добавляли 0.5 мл *n*-гексана. Экстракцию проводили на ультразвуковой бане в течение 60 мин при 60°C. Полученную взвесь центрифугировали (4000 об./мин, 10 мин). Жидкость над осадком отделяли, растворитель удаляли током азота до сухого остатка и растворяли в 200 мкл гексана.

Определение остатков других органических веществ. К навеске ~200 мг порошкообразного образца добавляли 0.5 мл 2%-ного раствора серной кислоты в метаноле и нагревали с обратным холодильником в течение 3 ч. По окончании нагревания реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 5 мл диэтилового эфира, 3 мл воды и встряхивали в течение 5 мин. Слои

разделяли, отделяли верхний эфирный слой. Эфир удаляли током азота до сухого остатка и растворяли в 200 мкл метилтретбутилового эфира.

Анализ проводили с помощью метода газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ/МС) на хроматографе HP-6890, оснащенный масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies MSD 5975. Условия хроматографирования: колонка капиллярная HP-5ms длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Начальная температура колонки 80°C (выдержка 5 мин); программирование температуры от 80 до 280°C со скоростью 5°C/мин. Выдержка при конечной температуре 10 мин. Газ-носитель — гелий, 1 мл/мин, деление потока 1:10. Температура испарителя — 280°C, интерфейса детектора — 280°C. Объем пробы 1 мкл. Детектирование проводили с помощью метода ионизации электронным ударом в режиме сканирования по полному ионному току в диапазоне 50–900 *m/z*. Скорость сканирования — 1.76 скан/с, энергия ионизации — 70 эВ, температура квадруполя и источника ионов — 150 и 230°C.

Идентификацию соединений осуществляли с использованием масс-спектров базы данных NIST/EPA/NIH mass spectral library 2014.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В гексановых экстрактах всей изученной серии образцов углеводороды алканового ряда не обнаружены, следовательно, в этих сосудах нефтепродукты и воски не содержались.

Результаты идентификации других выявленных соединений приведены в табл. 2–5.

В составе всех изученных образцов обнаружены дегидроабиетиновая и 7-оксодегидроабиетиновая смоляные кислоты (биомаркеры сосновой смолы), а также алкил-замещенные фенантроны, преимущественно ретен — продукты ее термической дегградации [9, 10].

В одном образце (РА-114), в отличие от всей остальной серии, кроме биомаркеров сосновой смолы обнаружены следовые количества (в сумме около 0.15%): α - и β -пинена, 3-карена, камфена, мирцена, лимонена, цимол терпинеола, борнеола и сесквитерпена — основные компоненты терпентинового масла, получаемого при перегонке хвойной смолы. Отметим, что в древности терпентиновое масло использовалось в медицине и как растворитель.

В 38 образцах обнаружены (табл. 2–4) винная, оксibenзойная, сиреневая и янтарная кислоты, являющиеся характерными маркерами вина. Эти соединения отсутствуют в хвойной смоле, растительных маслах и животных жирах, что позволяет сделать вывод об использовании этих сосудов для хранения вина.

Таблица 1. Описание образцов. Пробы отобраны преимущественно из внутренней поверхности донцев сосудов

| Образец | Шифр образца | Регион производства и датировка |
|---------|-----------------------|--|
| 1 | ПРА-1 | Синопа, IV–V вв. н.э. |
| 2 | ПРА-22 | Крит, 2-я четверть VI–первая половина VII вв. н.э. |
| 3 | ПРА-28 | Понт, 2-я четверть VI–VII вв. н.э. |
| 4 | КС-7 | Синопа, 350–340 гг. до н.э. |
| 5 | КС-17 | Менда, IV в. до н.э. |
| 6–7 | КС-21,22 | Кос, IV–II вв. до н.э. |
| 8 | КС-30 | неопределенные центр и дата |
| 9 | КС-37 | предположительно Кос, IV–II вв. до н.э. |
| 10 | КС-41 | Кос, IV в. до н.э. |
| 11 | КС-15 | Синопа, последняя четверть IV в. до н.э. |
| 12 | КС-5 | Геракля, середина IV в. до н.э. |
| 13 | КС-13 | Геракля, конец IV–1-я четверть III вв. до н.э. |
| 14 | КС-33 | Синопа, около 362 г. до н.э. |
| 15 | КС-34 | Геракля, II в. н.э. |
| 16 | КС-40 | Родос, II в. до н.э. |
| 17 | КС-6 | Геракля, середина IV в. до н.э. |
| 18 | РА-11 | Эгеида, II–IV вв. н.э. |
| 19–21 | РА-14, 26, 27 | Геракля, 2-я пол. I в. до н.э.–1-я треть II в. н.э. |
| 22 | РА-28 | Геракля, I–II вв. н.э. |
| 23 | РА-47 | Геракля, I в. до н.э.–II вв. н.э. |
| 24 | РА-49 | Геракля, сер. I в. до н.э.–1-я треть II в. н.э. |
| 25–30 | РА-52,67,89,90,94,130 | Боспор, II–III вв. н.э. |
| 31 | РА-53 | Эгеида, II–IV вв. н.э. |
| 32–37 | РА-63,70,71,73,95,96 | Колхида, I в. до н.э.–II в. н.э. |
| 38–39 | РА-65,74 | Синопа, I в. до н.э.–II в. н.э. |
| 40 | РА-85 | Геракля, III в. н.э. |
| 41 | РА-86 | Геракля, I в. до н.э.–II в. н.э. |
| 42–43 | РА-88, 104 | Эгеида, I–III вв. н.э. |
| 44 | РА-97 | Геракля, I в. до н.э.–II в. н.э. |
| 45 | РА-99 | Геракля, I в. до н.э.–первая треть II вв. н.э. |
| 46 | РА-113 | Геракля, 2-я пол. I в. до н.э.–первая треть II в. н.э. |
| 47 | РА-114 | Геракля, I в. до н.э.–II в. н.э. |
| 48 | РА-116 | Понт, II–III вв. н.э. |
| 49 | РА-117 | Геракля, III в. н.э. |
| 50–51 | РА-118 | Эгеида, II–IV вв. н.э. |
| 52 | РА-132 | Геракля, I–II вв. н.э. |
| 53 | РА-139 | Геракля, 2-я четверть I–III вв. н.э. |

В 23 образцах изучаемой серии идентифицирована сиреневая кислота, содержание которой достигает 0.5% (табл. 2, 4). В 15 других образцах (табл. 3) сиреневая кислота не обнаружена, либо ее содержание не превышает 0.07%. Так как сиреневая кислота считается биомаркером красного вина, можно предположить, что в 23 амфорах

(табл. 2, 4) хранилось красное вино, а в 15 – белое (табл. 3).

Помимо биомаркеров вина в исследованных образцах обнаружены насыщенные жирные кислоты: тетрадекановая (миристиновая), гексадекановая (пальмитиновая), октадекановая (стеариновая), а также дикарбоновая нонадиовая (азела-

Таблица 2. Состав основных соединений в образцах с идентифицированными маркерами вина из красных сортов винограда

| Образец | Соединение | Шифр образца | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | PA-65 | PA-71 | PA-86 | PA-89 | PA-94 | PA-95 | PA-96 | PA-97 | PA-99 | PA-113 | PA-117 | PA-14 | PA-27 | PA-28 | PA-49 | PA-67 | PA-139 |
| 1 | Янтарная кислота | | | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | | | | 0.04 | | | | 0.02 | | |
| 2 | Винная кислота | 0.88 | 0.05 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.08 | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.07 | 0.13 | 0.06 | 0.12 | 0.07 | 0.04 | 0.12 |
| 3 | 4-Оксibenзойная кислота | 0.63 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.10 | 0.06 | 0.10 | 0.23 | 0.15 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.08 | 0.04 | 0.12 |
| 4 | Азелаиновая кислота | | | 0.02 | 0.02 | | 0.02 | 0.07 | 0.15 | 0.14 | | 0.07 | 0.22 | 0.08 | 0.16 | 0.06 | 0.06 | |
| 5 | Сиреневая кислота | 0.20 | 0.38 | 0.45 | 0.21 | 0.15 | 0.18 | 0.16 | 0.21 | 0.40 | 0.15 | 0.12 | 0.32 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.14 | 0.14 |
| 6 | Миристиновая кислота | – | 0.03 | 0.01 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.07 | 0.10 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.02 |
| 7 | Пальмитиновая кислота | 0.6 | 1.5 | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.4 | 0.9 | 4.1 | 0.6 | 0.4 | 4.8 | 2.3 | 1.6 | 0.4 | 1.1 | 2.2 |
| 8 | 3,6-Диметил-фенантрин | 0.9 | 1.9 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 3.0 | 2.7 | 2.4 | 1.5 | 3.5 | 2.3 | 1.4 | 1.9 | 1.4 | 0.5 | 1.6 | 2.3 |
| 9 | 10,18-Биснор-абисапенаген | 5.4 | 3.8 | 1.3 | 4.5 | 6.2 | 4.8 | 2.5 | 2.0 | 7.9 | 3.5 | 2.6 | 5.3 | 6.6 | 3.7 | 2.4 | 5.6 | 6.7 |
| 10 | Стеариновая кислота | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.11 | 0.1 | 0.3 | 1.4 | 0.3 | 0.4 | 1.9 | 0.8 | 0.6 | 0.1 | 0.3 | 1.0 |
| 11 | 2,3,5-Триметил-фенантрин | 0.8 | 1.0 | 0.5 | 0.4 | 2.7 | 1.3 | 0.5 | 0.6 | 0.9 | 0.5 | 0.5 | 1.2 | 1.7 | 0.7 | 0.5 | 0.4 | 0.8 |
| 12 | Реген | 5.8 | 15.7 | 11.1 | 5.7 | 21.2 | 16.2 | 14.4 | 5.8 | 19.7 | 19.4 | 8.1 | 16.0 | 15.1 | 6.8 | 11.1 | 12.4 | 16.6 |
| 13 | 8-Изопропил, 1,3-диметил-фенантрин | 13.1 | 5.3 | 1.2 | 4.8 | 5.3 | 2.7 | 2.8 | 1.7 | 5.2 | 13.2 | 2.5 | 4.60 | 2.91 | 4.44 | 1.23 | 2.7 | 10.5 |
| 14 | 1-Фенантрин-карбоновая кислота | 11.3 | 8.1 | 4.3 | 3.1 | 6.9 | 8.1 | 9.1 | 6.7 | 4.2 | 7.2 | 7.4 | 3.8 | 13.2 | 10.4 | 4.3 | 6.1 | 6.6 |
| 15 | Дегидроабетиновая кислота | 17.2 | 30.4 | 7.9 | 12.8 | 29.4 | 38.6 | 22.7 | 24.4 | 7.8 | 10.0 | 13.9 | 12.6 | 23.1 | 27.4 | 7.9 | 31.2 | 15.5 |
| 16 | 7-Оксодегид-роабетиновая кислота | 2.4 | 4.8 | 1.3 | 2.5 | 1.2 | 4.3 | 8.7 | 4.1 | 2.3 | 5.2 | 6.7 | 2.8 | 10.3 | 6.1 | 1.3 | 2.0 | 3.7 |
| | Сумма жирных кислот | 1.1 | 2.0 | 0.5 | 0.7 | 0.9 | 0.5 | 0.6 | 1.4 | 5.6 | 1.0 | 0.9 | 7.0 | 0.6 | 2.4 | 0.5 | 1.6 | 3.3 |

Таблица 3. Состав основных соединений в образцах с идентифицированными маркерами вина из белых сортов винограда

| Образец | Соединение | Шифр образца | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|-----------------------------------|--------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | | КС-5 | КС-6 | КС-33 | КС-37 | ППА-1 | ППА-22 | ППА-28 | РА-26 | РА-47 | РА-52 | РА-53 | РА-63 | РА-70 | РА-118 | РА-132 |
| 1 | Янтарная кислота | | | | 0.05 | 0.02 | 0.11 | 1.64 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.01 |
| 2 | Винная кислота | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.39 | 0.07 | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.01 |
| 3 | 4-Оксибензойная кислота | 0.19 | 0.14 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.19 | 0.09 | 0.12 | 0.01 | 0.01 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.01 |
| 4 | Азелаиновая кислота | 0.08 | 0.07 | 0.02 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.08 | 0.08 | | 0.6 | 0.03 | 0.01 | | |
| 5 | Сиреневая кислота | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.05 | 0.02 | | 0.03 | 0.05 | | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.07 |
| 6 | Миристиновая кислота | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.07 | 0.10 | 0.05 | 2.65 | 0.02 | 0.06 | 0.06 | 0.05 |
| 7 | Пальмитиновая кислота | 0.10 | 0.08 | 0.09 | 0.38 | 0.10 | 0.71 | 0.75 | 0.39 | 0.63 | 0.80 | 10.47 | 0.28 | 0.09 | 0.98 | 0.35 |
| 8 | 3,6-Диметилфенантрен | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 1.5 | 1.3 | 1.2 | 2.2 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.1 | 1.7 | 1.5 | 2.0 | 2.1 |
| 9 | 10,18-Биснор-абиетапентаен | 2.2 | 2.3 | 1.9 | 8.4 | 2.5 | 2.0 | 5.3 | 2.2 | 2.8 | 7.6 | 3.3 | 3.7 | 3.2 | 5.6 | 5.4 |
| 10 | Стеариновая кислота | 0.5 | 0.3 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 3.9 | 0.2 | 0.7 | 0.3 | 0.7 |
| 11 | 2,3,5-Триметил-фенантрен | 0.6 | 0.2 | 0.4 | 1.2 | 0.3 | 1.1 | 1.5 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 2.9 | 1.1 | 0.8 | 0.8 | 0.9 |
| 12 | Ретен | 20.1 | 12.3 | 6.5 | 27.4 | 13.1 | 22.5 | 13.1 | 12.6 | 15.1 | 12.7 | 6.9 | 20.3 | 14.5 | 11.9 | 14.9 |
| 13 | 8-Изопропил, 1,3-диметилфенантрен | 0.9 | 1.6 | 0.9 | 7.7 | 4.5 | 3.5 | 10.8 | 3.0 | 3.1 | 3.3 | 1.7 | 2.8 | 3.3 | 2.4 | 3.7 |
| 14 | 1-Фенантренкарбоновая кислота | 19.0 | 18.8 | 20.4 | 6.8 | 11.7 | 6.6 | 8.4 | 10.4 | 4.8 | 4.9 | 8.3 | 2.7 | 4.3 | 8.4 | 4.4 |
| 15 | Дегидроабиетиновая кислота | 38.1 | 46.8 | 47.5 | 22.0 | 54.4 | 47.3 | 28.9 | 19.3 | 12.0 | 24.7 | 17.5 | 8.2 | 6.0 | 26.6 | 30.8 |
| 16 | 7-Оксодегидро-абиетиновая кислота | 21.5 | 19.8 | 11.6 | 6.6 | 5.9 | 7.1 | 1.6 | 7.7 | 4.7 | 1.5 | 6.0 | 2.0 | 0.7 | 5.2 | 2.3 |
| | Сумма жирных кислот | 0.71 | 0.4 | 0.2 | 1.0 | 0.39 | 1.6 | 1.7 | 1.0 | 1.4 | 1.6 | 15.0 | 0.5 | 0.8 | 1.4 | 1.1 |

Таблица 4. Состав основных соединений в образцах с выявленным присутствием следов вина и рыбных продуктов (предположительно, переиспользованные сосуды)

| Образец | Соединение | Шифр образца | | | | | |
|---------|-----------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | РА-14 | РА-27 | РА-28 | РА-71 | РА-99 | РА-139 |
| 1 | Янтарная кислота | | | | | | |
| 2 | Винная кислота | 0.13 | 0.06 | 0.12 | 0.05 | 0.15 | 0.23 |
| 3 | 4-Оксибензойная кислота | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.02 | 0.10 | 0.05 |
| 4 | Азелаиновая кислота | 0.22 | 0.08 | 0.16 | | 0.14 | |
| 5 | Сиреневая кислота | 0.32 | 0.13 | 0.12 | 0.38 | 0.40 | 0.14 |
| 6 | Миристиновая кислота | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.02 |
| 7 | Пальмитиновая кислота | 4.8 | 2.3 | 1.6 | 1.5 | 4.1 | 2.2 |
| 8 | 3,6-Диметилфенантрен | 1.4 | 1.9 | 2.8 | 2.6 | 2.9 | 2.3 |
| 9 | 10,18-Биснор-абиетапентаен | 5.3 | 6.6 | 3.7 | 3.8 | 7.9 | 6.7 |
| 10 | Стеариновая кислота | 1.9 | 0.8 | 0.6 | 0.5 | 1.4 | 1.0 |
| 11 | 2,3,5-Триметил-фенантрен | 0.9 | 1.7 | 0.8 | 1.0 | 0.9 | 0.8 |
| 12 | Ретен | 16.0 | 15.7 | 6.8 | 15.7 | 19.7 | 16.6 |
| 13 | 8-Изопропил, 1,3-диметилфенантрен | 4.6 | 7.5 | 4.4 | 5.3 | 5.2 | 10.5 |
| 14 | 1-Фенантренкарбоновая кислота | 3.8 | 5.1 | 10.4 | 8.1 | 4.2 | 6.6 |
| 15 | Дегидроабиетиновая кислота | 12.6 | 12.8 | 27.4 | 30.4 | 7.8 | 15.5 |
| 16 | 7-Оксодегидро-абиетиновая кислота | 2.8 | 3.1 | 6.1 | 4.8 | 3.7 | 3.7 |
| | Сумма жирных кислот | 7.0 | 3.2 | 2.4 | 2.0 | 5.6 | 3.3 |
| | P/S | 2.5 | 2.9 | 2.7 | 3.0 | 2.9 | 2.2 |

Таблица 5. Состав основных соединений в образцах с идентифицированными маркерами растительного масла/рыбного соуса

| Образец | Соединение | Шифр образца | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----------------------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | КС-7 | КС-15 | КС-21 | КС-40 | РА-11 | РА-53 | РА-73 | РА-74 | РА-88 | РА-90 | РА-104 | РА-116 | РА-120 | РА-130 |
| 1 | Янтарная кислота | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | Винная кислота | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 4-Оксибензойная кислота | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | Азелаиновая кислота | 2.4 | 3.6 | 1.3 | 2.4 | | 0.6 | | | | | 0.4 | 2.2 | | 0.4 |
| 5 | Сиреневая кислота | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | Миристиновая кислота | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 2.5 | 2.6 | 0.3 | 0.5 | 1.8 | 0.7 | 0.5 | 1.2 | 0.5 | 0.02 |
| 7 | Пальмитиновая кислота | 9.3 | 4.9 | 4.2 | 12.9 | 32.2 | 10.5 | 1.8 | 3.1 | 13.8 | 1.4 | 6.3 | 10.7 | 5.6 | 4.9 |
| 8 | 3,6-диметилфенантрен | | | 2.2 | | 1.2 | | | | | | | | | 2.6 |
| 9 | 10,18-Биснорабиета-пентаен | | 6.8 | 4.0 | 8.7 | 5.5 | 3.3 | 2.9 | 7.6 | 5.5 | 8.2 | 3.9 | 6.2 | 1.9 | 6.7 |
| 10 | Стеариновая кислота | 1.8 | 1.1 | 0.9 | 2.5 | 12.4 | 3.9 | 0.7 | 1.0 | 4.5 | 0.5 | 2.3 | 4.2 | 1.9 | 1.0 |
| 11 | Триметилфенантрен | | 0.7 | 1.7 | | | | 7.3 | | | 1.2 | | | | 1.6 |
| 12 | Ретен | 11.0 | 16.3 | 12.9 | 20.7 | 5.4 | 6.9 | 7.27 | 11.5 | 2.9 | 2.1 | 6.9 | 3.0 | 2.2 | 15.1 |
| 13 | Изопропил, диметилфенантрен | 6.7 | 6.2 | 3.8 | 7.4 | 1.1 | | | 2.1 | | 3.1 | 1.2 | | | 8.9 |
| 14 | 1-Фенантренкарбоновая кислота | 14.6 | 13.6 | 6.9 | 7.3 | 2.7 | 8.3 | 6.3 | 7.9 | 4.8 | 7.9 | 6.9 | 3.9 | 1.8 | 6.5 |
| 15 | Дегидроабиетиновая кислота | 32.5 | 23.1 | 42.1 | 24.2 | 6.7 | 17.5 | 16.9 | 16.7 | 12.2 | 33.7 | 20.0 | 8.4 | 5.6 | 2.3 |
| 16 | 7-Оксодегидроабиетиновая кислота | 16.8 | 12.1 | 7.3 | 8.2 | 1.6 | 6.0 | 4.6 | 8.4 | 3.6 | 3.4 | 6.6 | 3.0 | 1.7 | 3.7 |
| | Сумма жирных кислот | 8.9 | 10.1 | 7.0 | 18.0 | 47.1 | 15.0 | 2.5 | 4.4 | 20.1 | 2.6 | 9.2 | 18.3 | 8.0 | 6.4 |
| | P/S | 5.1 | 4.5 | 4.8 | 5.1 | 2.6 | 2.7 | 2.7 | 3.0 | 3.1 | 2.9 | 2.7 | 2.6 | 2.9 | 5.0 |

Таблица 6. Составы жирных кислот современных животных жиров и растительных масел

| Животные и растительные продукты | Состав жирных кислот*, % | | | | | |
|----------------------------------|--|------------|-----------|---------|-----------|-----------|
| | A:N (A – число углеродных атомов; N – число ненасыщенных связей) | | | | | |
| | 14:0 | 16:0 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | P/S |
| Говядина | 3.0 ± 0.9 | 27 ± 5 | 24 ± 6 | 38 ± 10 | 3.7 ± 2.0 | 1.1 ± 0.2 |
| Баранина | 2.9 ± 1.1 | 27 ± 11 | 26 ± 6 | 36 ± 13 | 4.8 ± 2.5 | 1.0 ± 0.3 |
| Свинина | 1.4 ± 0.7 | 27 ± 3 | 16 ± 5 | 43 ± 10 | 7.5 ± 3.2 | 1.9 ± 0.3 |
| Рыба | 3.0 ± 1.0 | 12 ± 4 | 2.0 ± 1.0 | 31 ± 4 | 37 ± 6 | 3.0 ± 0.5 |
| Подсолнечное масло | 0.02 ± 0.01 | 8.2 ± 1.8 | 2.9 ± 0.8 | 34 ± 9 | 57 ± 11 | 2.9 ± 0.2 |
| Оливковое масло | 0.01 ± 0.01 | 11.5 ± 1.8 | 2.5 ± 1.0 | 80 ± 15 | 8.2 ± 4.1 | 5.1 ± 1.3 |
| Кукурузное масло | 0.03 ± 0.01 | 12.0 ± 1.1 | 1.7 ± 1.2 | 31 ± 3 | 54 ± 5 | 5.5 ± 1.6 |
| Арахисовое масло | 0.1 ± 0.1 | 9.5 ± 0.9 | 2.3 ± 0.7 | 45 ± 6 | 31 ± 6 | 4.1 ± 0.6 |

* 14:0 – миристиновая кислота; 16:0 – пальмитиновая кислота; 18:0 – стеариновая кислота; 18:1 – олеиновая кислота; 18:2 – линолевая кислота; P/S – соотношение пальмитиновой и стеариновой кислот.

иновая). Суммарное количество жирных кислот в разных образцах различается. Жирные кислоты в составе сложных эфиров глицерина (ацилглицериды) присутствуют практически во всех животных и/или растительных продуктах, в том числе в винах и смолах хвойных пород деревьев. При этом их содержание значительно варьируется: в растительных маслах оно составляет до 100%, в животных жирах – около 80%, в смолах хвойных деревьев и винах – не более нескольких процентов.

Анализируя результаты определения суммарного содержания “жировых” остатков, можно прийти к следующим выводам.

Образцы, содержащие биомаркеры вина и низкий процент жирных кислот (0.25–1.7%), по видимому, принадлежат сосудам, в которых хранилось виноградное вино.

Образцы, в которых винные маркеры не обнаружены, а сумма жирных кислот достигает 47% (6.3–47.1%), относятся к сосудам, в которых хранились продукты с высоким содержанием ацилглицеридов (животные жиры, растительные масла).

Образцы с высоким содержанием жирных кислот (табл. 5) по величине отношения пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) можно подразделить на две группы:

– группа I (пять образцов: KC-7, KC-15, KC-21, KC-40, PA-130) – с отношением P/S 4.8–5.1;

– группа II (девять образцов: PA-11, PA-53, PA-73, PA-74, PA-88, PA-90, PA-104, PA-116, PA-120) – с отношением P/S 2.6–3.1.

Составы жирных кислот различных животных жиров и растительных масел приведены в табл. 6 [28, 29]. Из нее следует, что отношение содержания пальмитиновой и стеариновой кислот (P/S) в животных продуктах составляет 1–2, в рыбных продуктах – 2.5–3.5, в растительных маслах – 3–6. Миристиновая кислота (14:0) содержится толь-

ко в продуктах животного происхождения, в растительных маслах она присутствует в малых количествах (менее 0.1%).

В образцах группы I содержание миристиновой кислоты не превышает 0.02%, а значения P/S находятся в диапазоне 4.8–5.1 (табл. 5). Сопоставляя эти результаты с данными из табл. 6, можно сделать вывод, что в сосудах этой группы хранилось оливковое масло.

Жировые остатки образцов группы II содержат более выраженные количества миристиновой кислоты (0.48–2.65%). Поскольку значения P/S находятся в диапазоне 2.6–3.1 (табл. 5), эти образцы относятся к сосудам, содержащим продукты животного происхождения (вероятно, рыбный соус гарум).

Присутствие в составе шести изученных образцов и “винных” маркеров и значительного количества жирных кислот (2.0–7.0%, табл. 4) можно объяснить практикой переиспользования сосудов для хранения иного типа продуктов, например в амфорах из-под вина могли хранить масло или рыбный соус.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования серии из 53 образцов органических соединений методом ГХ/МС установили типы продуктов, которые содержались в соответствующих сосудах:

– в одном сосуде присутствуют следы терпентинового масла;

– в пяти сосудах присутствуют следы оливкового масла;

– в девяти сосудах присутствуют следы рыбных продуктов (вероятно, соуса);

– в 38 сосудах присутствуют следы вина (в 23 – из красных сортов винограда, в 15 – из белых);

– в шести сосудах обнаружены следы переиспользования – вероятно, в амфоры из-под вина поместили рыбный соус.

Доказательное определение типов продуктов и их сопоставление с хорошо разработанной классификацией районов и периодов производства амфорной тары предоставляют исследователям новые возможности для изучения состава боспорского импорта из целого ряда полисов Средиземноморья и Южного Причерноморья.

Авторы выражают благодарность А.В. Смокотиной (КФУ им. В.И. Вернадского, Симферополь) за идентификацию керамических сосудов и М.А. Никитину (ИА РАН, Москва) за отбор серии проб.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ольховский С.В.* // Таврические студии. № 12. Симферополь. 2017. С. 118.
2. *Ломтадзе Г.А., Пожидаев В.М., Толстиков В.П.* // Древности Боспора. 2017. Т. 21. С. 1.
3. *Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Ретивов В.М. и др.* // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 9. С. 712. <https://doi.org/10.1134/S0044450218090128>
4. *Ляпушкин И.И.* // Славяно-русские поселения IX–XII вв. на Дону и Тамани. М.: МИА 1941. С. 6.
5. *Плетнева С.А.* // Керамика и стекло древней Тму-таракани. М.: БАМ, 1963. С. 52.
6. *Кострин К.В.* // Советская археология. 1967. № 1. С. 285.
7. *Stacey R., Cartwright C., Tanimoto S.* // The British Museum “Technical Research Bulletin”. 2010. V. 4. P. 19.
8. *Colombini M.P., Giachi G., Modugno F. et al.* // *Geoarchaeol. Bioarchaeol. Studies* 2002. V. 3. P. 157.
9. *Pastorova I., van der Berg K.J., Boon J.J. et al.* // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1997. V. 43. P. 41.
10. *Colombini M.P., Giachi G., Modugno F. et al.* // *Archaeometry*. 2003. V. 45. P. 649.
11. *Evershed R.P.* // *Archaeometry*. 2008. V. 50. P. 895.
12. *Beck C.W., Smart C.J., Ossenkop D.J.* // *Archeological chemistry IV* / Ed. Allen R.O. American Chemical Society, 2004. P. 369.
13. *Formenti F., Hensard A., Tchernia A.* // *Archaeonautica*. 1978. V. 2. P. 95.
14. *Formenti F., Duthel J.M.* // *The Origins and Ancient History of Wine* / Eds. McGovern P.E. et al. Gordon and Breach, Langhorne, 1996. P. 79.
15. *McGovern P.* *Ancient Wine: the Search for the Origins of Viniculture*. Oxford: Princeton University Press, 2003. 392 p.
16. *Michel R.H., McGovern P.E., Badler V.R.* // *Anal. Chem.* 1993. V. 65. P. 408A.
17. *Guasch-Jané M.R., Ibero Gómez M., Andrés-Lacueva C. et al.* // *Anal. Chem.* 2004. V. 76 (6). P. 1672.
18. *Guasch-Jané M.R., Ibero Gómez M., Andrés-Lacueva C. et al.* // *J. Archaeol. Sci.* 2006. V. 33. P. 1075.
19. *Barnard H., Dooley A.N., Areshian G. et al.* // *J. Archaeol. Sci.* 2011. 38. P. 977.
20. *Condamine J., Formenti F., Metais M.O. et al.* // *Archaeometry*. 1976. № 18. P. 195.
21. *Evershed R.P., Dudd S.N., Lockhean M.J. et al.* // *Handbook of archaeological sciences*. 2001. P. 331.
22. *Evershed R.P., Mottram H.R., Dudd S.N. et al.* // *Naturwissenschaften*. 1997. V. 82. P. 402.
23. *Evershed R.P., Heron C., Charters S. et al.* // *Proceedings of the British Academy*. 1992. V. 77. P. 187.
24. *Patrick M., Dekoning A.J., Smith A.B.* // *Archaeometry*. 1985. V. 27. P. 231.
25. *Evershed R.P., Dudd S.N., Copley M.S. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 660.
26. *Colombini M.P., Modugno F., Ribechini E.* // *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* / Eds. Colombini M.P., Modugno F. Chichester: Wiley, 2009. P. 191.
27. *Bonaduce I., Andreotti A.* // *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* / Eds. Colombini M.P., Modugno F. Chichester: Wiley, 2009. P. 310.
28. *Пожидаев В.М., Сергеева Я.Э., Офицеров Е.Н. и др.* // *Бутлер. сообщения*. 2018. Т. 56. № 11. С. 47.
29. *Горяев М.И., Евдакова Н.А.* *Справочник по хроматографии органических кислот*. Алма-Ата: Наука, 1977. 561 с.