

ANALÍTQUES REALITZADES ALS RESIDUS TROBATS A L'INTERIOR DE PIPES DEL JACIMENT ARQUEOLÒGIC DEL MERCAT DEL BORN

En aquest treball s'exposen els resultats obtinguts de les analítiques realitzades als residus que s'han extret de diverses pipes de ceràmica i caolí procedents del jaciment del mercat del Born, com també la problemàtica que hi ha per detectar tabac o drogues en mostres d'aquestes característiques. Es van sotmetre les mostres a les diferents tècniques analítiques que ens

van semblar més adequades per la naturalesa dels residus trobats dins les pipes. Primer es van fer observacions al microscopi estereoscopi per tal d'escollir la part de mostra més adequada per realitzar les diferents analítiques. Tot seguit es van fer anàlisis de fitòlits per tal de trobar indicadors de les possibles espècies vegetals que s'haurien fumats. La GC-

FID i la GC-MS es van fer per tractar d'identificar els indicadors químics propis de cada droga que es podria haver fumada.

Paraules clau: tabac, atropina, tetrahidrocannabinol, cromatografia de gasos-espectrofotometria de masses, pipes.

ANALÍTICAS REALIZADAS A LOS RESIDUOS HALLADOS EN EL INTERIOR DE PIPAS DEL YACIMIENTO ARQUEOLÓGICO DEL MERCADO DEL BORN

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos de las analíticas realizadas en los residuos extraídos de diversas pipas de cerámica y caolín procedentes del yacimiento del mercado del Born, así como la problemática existente para detectar tabaco o drogas en muestras de estas características. Las muestras fueron sometidas a las diferentes técnicas analíticas que nos

parecieron más adecuadas para la naturaleza de los residuos hallados en el interior de las pipas. Primero se realizaron observaciones al microscopio estereoscópico con vistas a escoger la parte de muestra más adecuada para realizar las diferentes analíticas. Seguidamente se hicieron análisis de fitolitos con el propósito de encontrar indicadores de las posibles

especies vegetales que se habrían fumado. La GC-FID y la GC-MS se hicieron para intentar identificar los indicadores químicos propios de cada droga que se podría haber fumado.

Palabras clave: tabaco, atropina, tetrahidrocannabinol, cromatografía de gases-espectrofotometría de masas, pipas.

ANALYSIS CARRIED OUT ON THE RESIDUES FOUND INSIDE THE PIPES FROM THE ARCHAEOLOGICAL SITE OF THE BORN MARKET

In this current work, the results obtained from the analysis carried out on the residues extracted from different ceramic and kaolin pipes from the excavation site of the Born market are presented, as well as the existing problem of detecting tobacco or drugs in samples of these characteristics. The samples underwent different analytical techniques that seem to us to

have been the most adequate because of the nature of the residues found inside the pipes. First, observations were carried out using a stereoscopic microscope to select the most suitable part of the sample to carry out the different analyses. Then, phytolith analysis was made in the aim of finding indicators of the possible plant species that were smoked. GC-FID and GC-MS

tests were made in an attempt to identify the chemical indicators of each drug that may have been smoked.

Keywords: tobacco, atropine, tetrahydrocannabinol, gas chromatography-mass spectrophotometry, pipes.

ANALYSES DES RÉSIDUS TROUVÉS À L'INTÉRIEUR DES PIPES PROVENANT DU GISEMENT ARCHÉOLOGIQUE DU MARCHÉ DU BORN

On présente dans cette étude les résultats des analyses effectuées sur les résidus extraits de diverses pipes de céramique et de kaolin provenant du gisement du marché du Born, ainsi que la problématique existante pour détecter du tabac ou des drogues dans des échantillons de ces caractéristiques. Les échantillons ont été soumis aux différentes techniques d'analyse qui nous ont paru les plus adéquates étant

donné la nature des résidus trouvés dans les pipes. On a d'abord effectué des observations au microscope et au stéréoscope afin de prélever la partie d'échantillon la plus adéquate pour effectuer les analyses. On a ensuite réalisé une analyse de phytolites dans le but de trouver des indicateurs des espèces végétales susceptibles d'avoir été fumées. Une chromatographie gazeuse avec détecteur FID (GC-FID) et une chromatographie avec

spectrométrie de masse (GC-MS) ont été effectuées afin d'essayer d'identifier les indicateurs chimiques propres à chaque drogue susceptible d'avoir été fumée.

Mots clef : tabac, atropine, tétrahydrocannabinol, chromatographie gazeuse -spectrophotométrie de masse, pipes.

1. Introducció

En el jaciment arqueològic del mercat del Born s'hi van trobar diverses pipes de fumar fetes de ceràmica i de caolí, que encara tenien adherides a les parets internes restes de residus procedents dels elements que s'hi havien fumats, per la qual cosa se'n va intentar identificar la naturalesa.

En aquella època era habitual el consum de diverses drogues d'origen vegetal com l'adormidera, el cànem, les solanàcees, el jusquià, la mandràgora i l'estràmoni; de les quals, dues en particular, el cànem i la belladona, es fumaven barrejades amb tabac.

S'han utilitzat diverses tècniques com la determinació de fitòlits, la cromatografia de gasos amb detector de FID (GC-FID), o la cromatografia de gasos amb espectrofotometria de masses (GC-MS) per tractar d'identificar els indicadors químics propis de cada droga, però no s'han aconseguit de detectar a causa de l'avançat estat de carbonització dels residus.

La belladona és una planta herbàcia perenne de la família de les solanàcees. Els seus fruits són baies amb dos compartiments que contenen nombroses llavors al seu interior. La planta té efectes hipnòtics, antiespasmòdics, analgèsics, antiinflamatoris i com a repressora del sistema simpàtic. Els seus principals components són alcaloides tropànics, crumarines i tanins. El nom prové del costum que tenien les dones romanes que prenién belladona amb la finalitat de dilatar les pupil·les per tal de fer-se més desitjables als homes.

El cànem és una planta dioica de la família de les urticàcees. Les seves fulles són alternes a les tiges superiors i oposades a la base. Les llavors de les flors femenines són la part de la planta més utilitzada. Els seus principals components són alcaloides (cannabinol i àcid cannabidiòlic entre d'altres), olis volàtils (terpens i sesquiterpens) i resines (colina, trigonelina i tanins). La planta té efectes sedants antidepressius, estimulants del sistema nerviós, reductors de la pressió intraocular, afrodisíacs i

antibiòtics. El *kifs* s'obté barrejant fulles i flors del cànem, assecades i finament triturades, amb una quantitat igual de tabac negre; i normalment es fuma en pipa.

El tabac és una planta herbàcia de la família de les solanàcees. Les seves fulles són grans, d'uns dos pams de llarg, són amples i punxegudes. El principi actiu més important del tabac és la nicotina, un alcaloide siropós i incolor. A més a més, també conté d'altres alcaloides, resines, glucòsids i diversos àcids orgànics (cítric, màlic, oxàlic, etc.). Químicament, encendre una cigarreta és iniciar un procés de destil·lació seca que complica encara més les varietats de productes que conté el tabac de fumar o tabac fermentat.

2. Instruments i mètodes

2.1. MICROSCOPI ÒPTIC

Les observacions van ser realitzades mitjançant el microscopi òptic Zuzi 117 a 100x i 400x.

2.2. DETERMINACIÓ DE FITÒLITS

En la determinació de fitòlits la mostra es deixa 30 minuts al bany Maria a 70°C amb 10 ml d'àcid clorhídric a 3 normal i seguidament se centrifuga durant 5 minuts a 3.000 rpm. El residu que en queda es neteja tres cops amb aigua destil·lada utilitzant la centrifuga a 3.000 rpm durant 2 minuts. La matèria orgànica ha estat eliminada amb peròxid d'hidrogen al 30%, escalfant-lo fins als 70°C per tal d'accelerar el procés. El residu es deixa assecar i es torna a pesar per tal de calcular la AIF1.

Per tal de separar els fitòlits de la resta de material, s'ha utilitzat politungstat de sodi a una densitat de 2,4 g/ml. La barreja és dispersada amb l'aparell d'ultrasons i després centrifugada a 3.000 rpm durant 5 minuts, tot seguit es va rebaixant la densitat del líquid fins a obtenir 3 fraccions amb l'ajuda de la centrifuga. Un cop netejades i assecades aquestes fraccions, es pesen i es calcula la AIF2. Aproximadament se n'utilitza un mil·ligram de

* Arqueocat, sl.

** Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada.

*** Universitat de Santiago de Compostel·la. Departament de Medicina Legal.

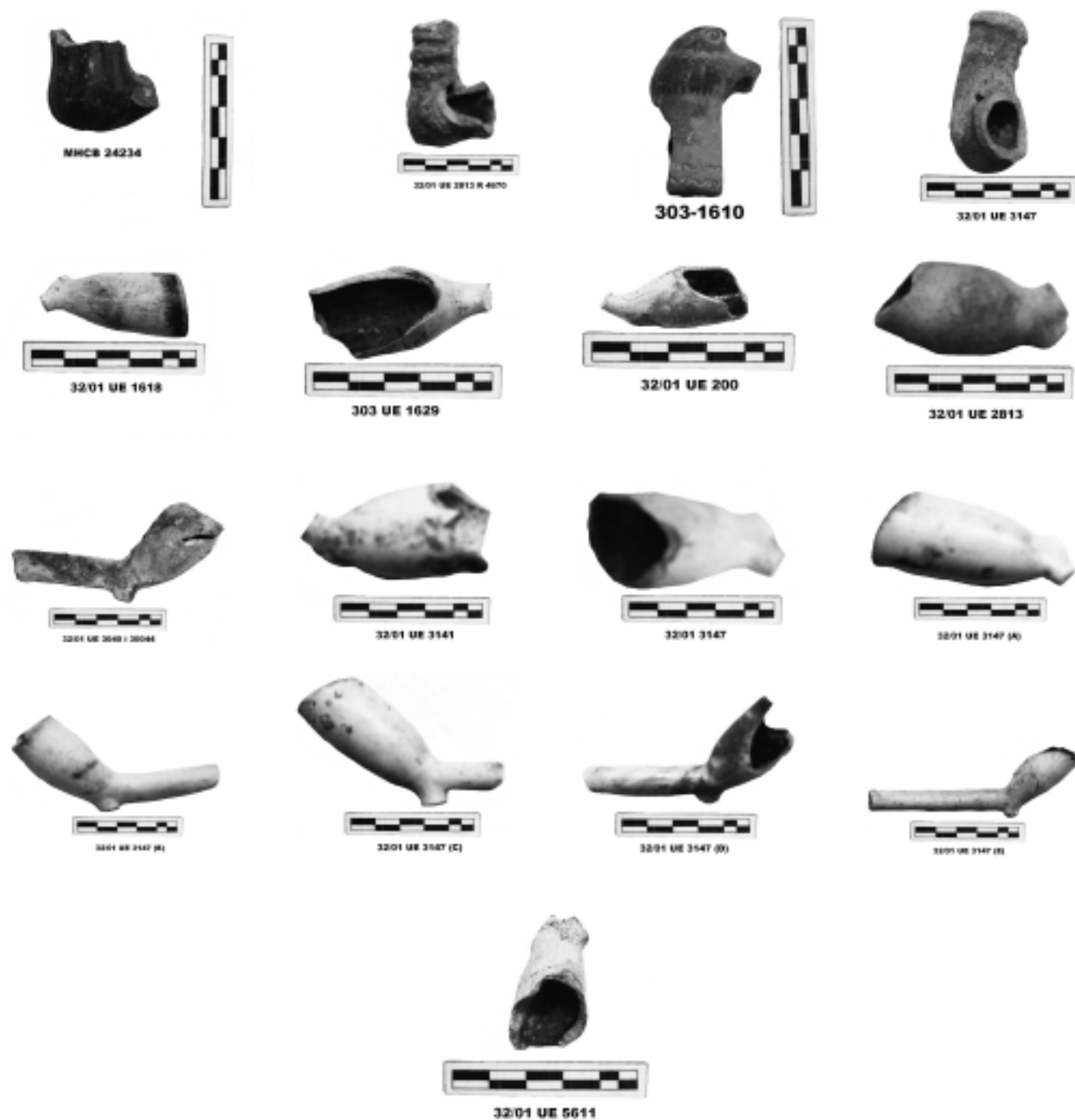


Figura 1
Fotografies realitzades per Montse Gómez de les pipes procedents del jaciment del mercat del Born.

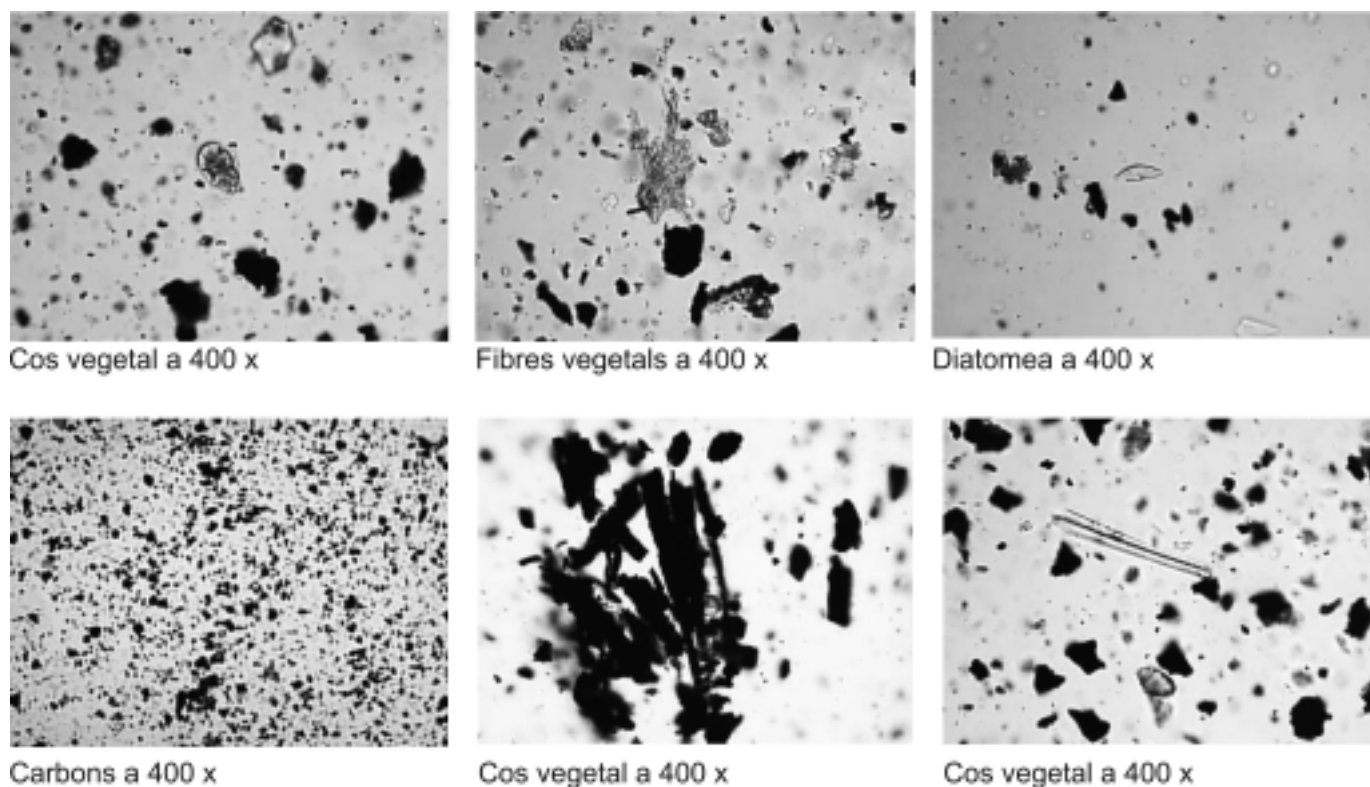


Figura 2
Document gràfic de les preparacions dels residus de les pipes.

cadascuna per a l'observació al microscopi. La identificació dels fitòlits va ser realitzada a 100 i 400 augments comptant camps a l'atzar.

2.3. CROMATOGRAFIA DE GASOS AMB DETECTOR DE FID

La tècnica cromatogràfica es va realitzar amb un KONIK 4000 HRGC. Es va utilitzar un detector de ionització de flama i una columna capil·lar DB5 de 30 m de longitud a

una temperatura de 85 fins a 260°C. Com a gas portador es va emprar l'hidrogen. La calibració va ser efectuada mitjançant una solució patró de nicotina pura de concentració de 4mg/l en heptà.

2.4. CROMATOGRAFIA DE GASOS AMB ESPECTROFOTOMETRIA DE MASSES (GCMS)

La separació cromatogràfica es va realitzar amb una columna de fenilmetilxiloxano al 5% de 30 metres de longitud de 0,33 µm. La temperatura va oscil·lar entre 90 i 270 °C en diferents períodes de temps. Es va emprar la modalitat d'anàlisi en impacte electrònic a 70eV d'energia de ionització amb rang de masses de 50-550. La injecció va ser realitzada per *splitless* i la temperatura del detector va ser de 300 °C.

3. Resultats i discussió

3.1. MICROSCOPI ÒPTIC

En l'observació de les preparacions de microscopia dels residus de les pipes esmentades a continuació s'hi va poder observar la presència de diverses fibres vegetals i moltes restes de cendres; però va ser impossible identificar les espècies vegetals pel seu avançat estat de carbonització.

- Pipa de ceràmica MHCB 24234
- Pipa de ceràmica UE 32-01-2813
- Pipa de ceràmica 303-1610
- Pipa de ceràmica 32-01-3147
- Pipa de caolí 32-01-1618
- Pipa de caolí 303-1629
- Pipa de caolí 32-01-200
- Pipa de caolí 32-01-2813
- Pipa de caolí 32-01-3040 i 32-01-30044
- Pipa de caolí 32-01-3141
- Pipa de caolí 32-01-3147
- Pipa de caolí 32-01-3147 A
- Pipa de caolí 32-01-3147 B
- Pipa de caolí 32-01-3147 C
- Pipa de caolí 32-01-3147 D
- Pipa de caolí 32-01-3147 E
- Pipa de caolí 32-01-5611

3.2. FITÒLITS

Es va fer la determinació de la presència de fitòlits de les mostres de la pipa de caolí 32-01-1618 i de la pipa ceràmica 303-1610. La gran quantitat de cendres que hi ha a les mostres, de tabac cremat per haver estat fumat, ha emmascarat els possibles fitòlits que s'hi podrien haver observat. En fer la AIF1 totes les mostres han deixat un residu resinós i enganxós, probablement com a producte de la combustió del tabac en ser fumat.

3.3. CROMATOGRAFIA DE GASOS AMB DETECTOR DE FID

Per analitzar la presència de nicotina es va escollir el residu de la pipa de ceràmica que porta com a referència

32-01-1044 perquè era més abundant. Tal com es pot comprovar en l'espectre obtingut de l'extracte de la mostra (fig. 3 i fig. 4) no hi ha cap pic que s'identifiqui com a nicotina.

3.4. CROMATOGRAFIA DE GASOS AMB ESPECTROFOTOMETRIA DE MASSES (GCMS)

Els espectres i els cromatogrames resultants (fig.5, fig. 6, fig.7, fig. 8) no donen cap indicatiu de la presència de cànem (THC), belladona (atropina) ni de nicotina.

4. Conclusions

Les tècniques utilitzades es van triar després d'haver fet una exhaustiva recerca bibliogràfica. Es va optar per l'estudi de fitòlits perquè s'havien trobat tricomes típics del cànem en les restes carbonitzades de l'interior de pipes d'època medieval trobades al castell de Cornellà (Juan-Tresserras, 2000: 296). Però en el nostre cas no vam tenir èxit ja que les restes estaven massa carbonitzades.

Tant la nicotina com el THC i l'atropina quan cremen es degraden en un percentatge molt alt (Van der Merwe, 1975: 77-80). Per exemple, la nicotina durant la combustió es destrueix en un 35% i un altre 35% va a parar al fum ambiental, el 22% és inhalat i només en queda un 8% en les restes carbonitzades. A més a més, les restes que queden es degraden amb el temps.

Les tècniques analítiques per detectar aquests tipus de components a molt baixa concentració són la cromatografia de gasos amb detector de FID (Zuo, Zhang, 2004: 36-38) i la cromatografia de gasos amb espectrofotometria de masses (GCMS) (Balanova, Wie, Krämer, 1995: 68-75; Guerra, 2006: 53-61; Rafferty, 2002: 897-907). Així doncs, es van fer els estudis de diferents residus de les pipes mitjançant aquestes tècniques. Ara bé, tot i els nostres esforços no s'ha aconseguit de detectar aquestes drogues.

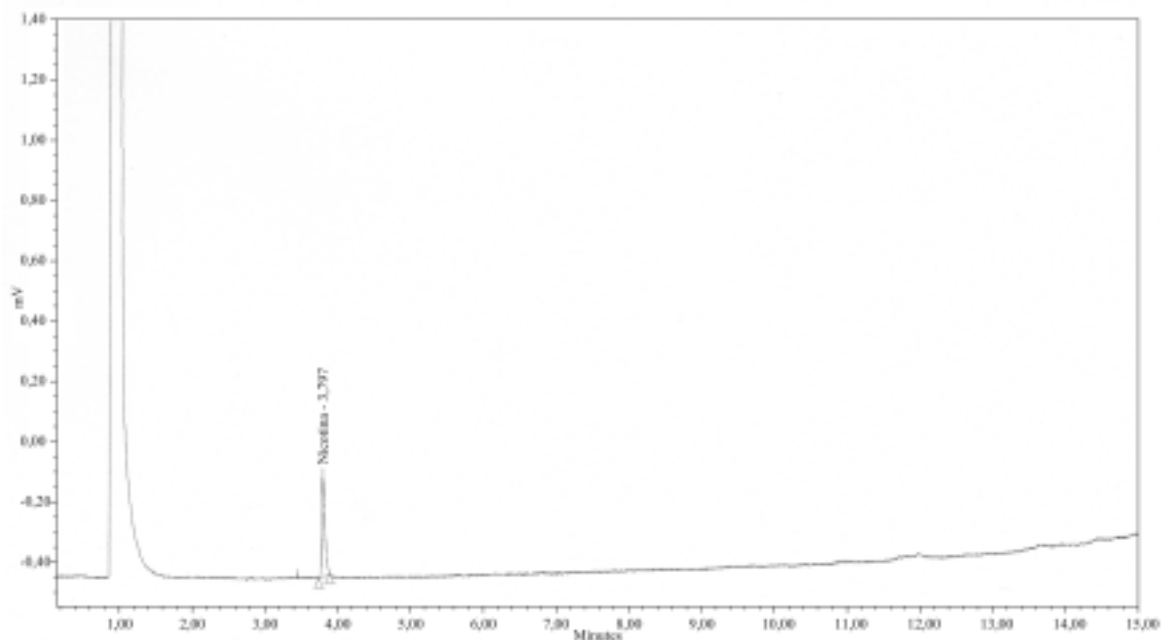


Figura 3
Cromatograma en fase gas d'un patró de nicotina de 40 mg/l. Detector FID.

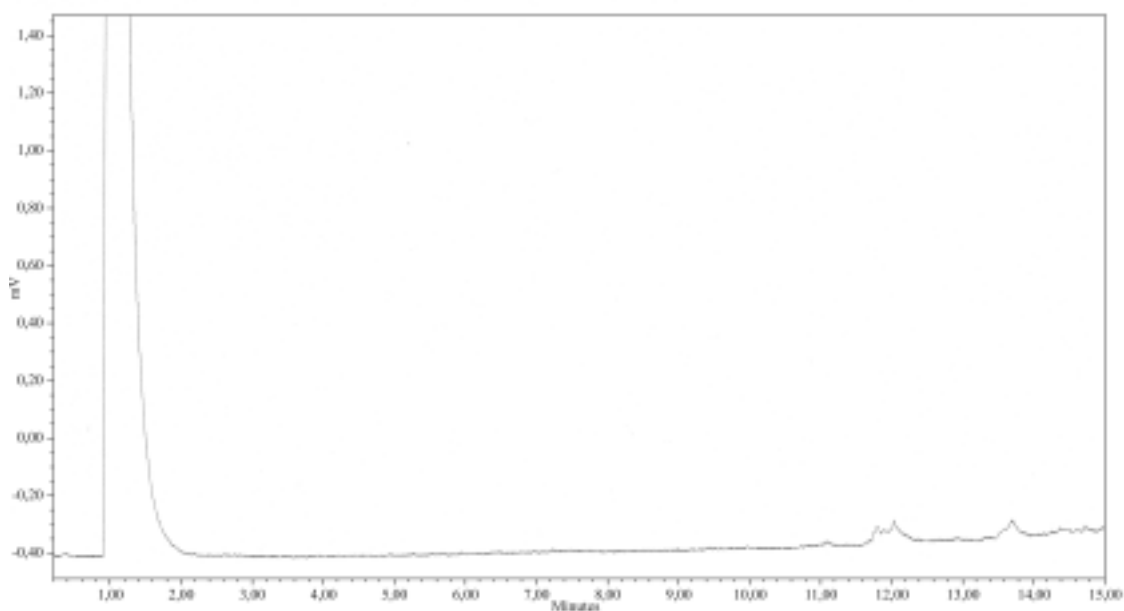
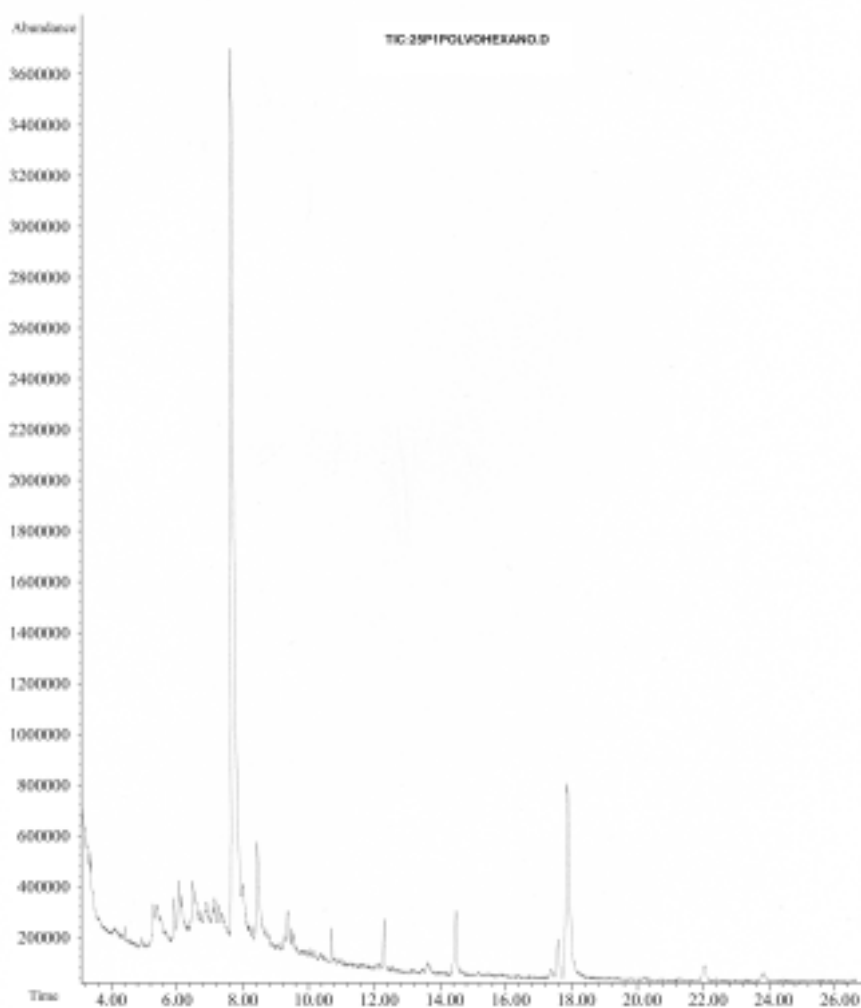


Figura 4
Cromatograma en fase gas d'un extracte preparat per ArqueoCat amb la referència MHCB 24234. Condicions cromatogràfiques idèntiques a les emprades en el cromatograma patró de la nicotina. Detector FID.

Figura 5

Cromatograma resultant de la GCMS
per a l'extracte de la mostra MHCB 24234.

File: C:\MSDCHEM\1\DATA\25P1POLVOHEXANO.D
Operator:
Acquired: 26 Mar 2007 18:09 using AcqMethod ANA
Instrument: masas
Sample Name:
Misc Info:
Vial Number:1



Library Searched: C:\DATABASE\PMW_TOX2.L
Quality: 50
ID: Ajmaline 2AC P1869

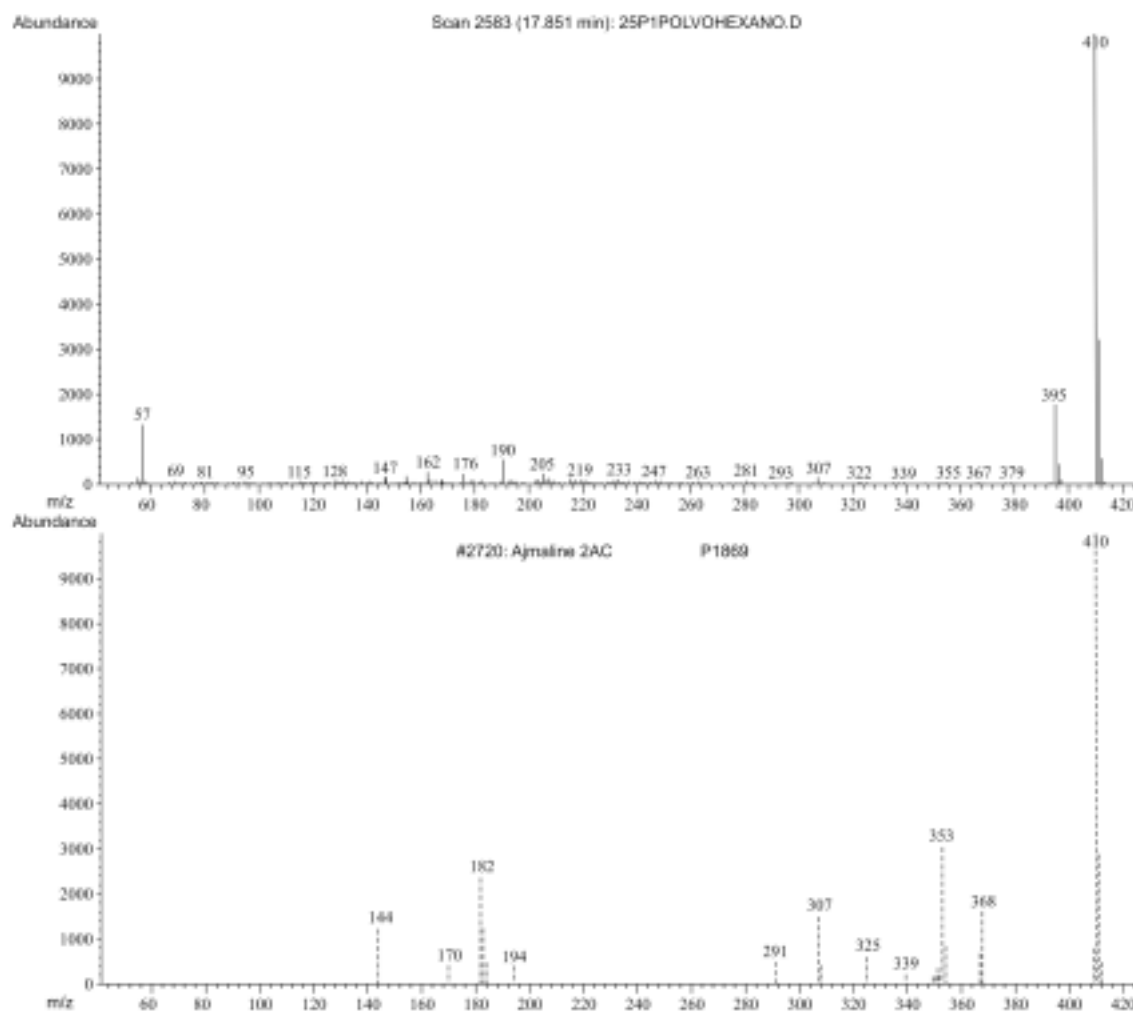
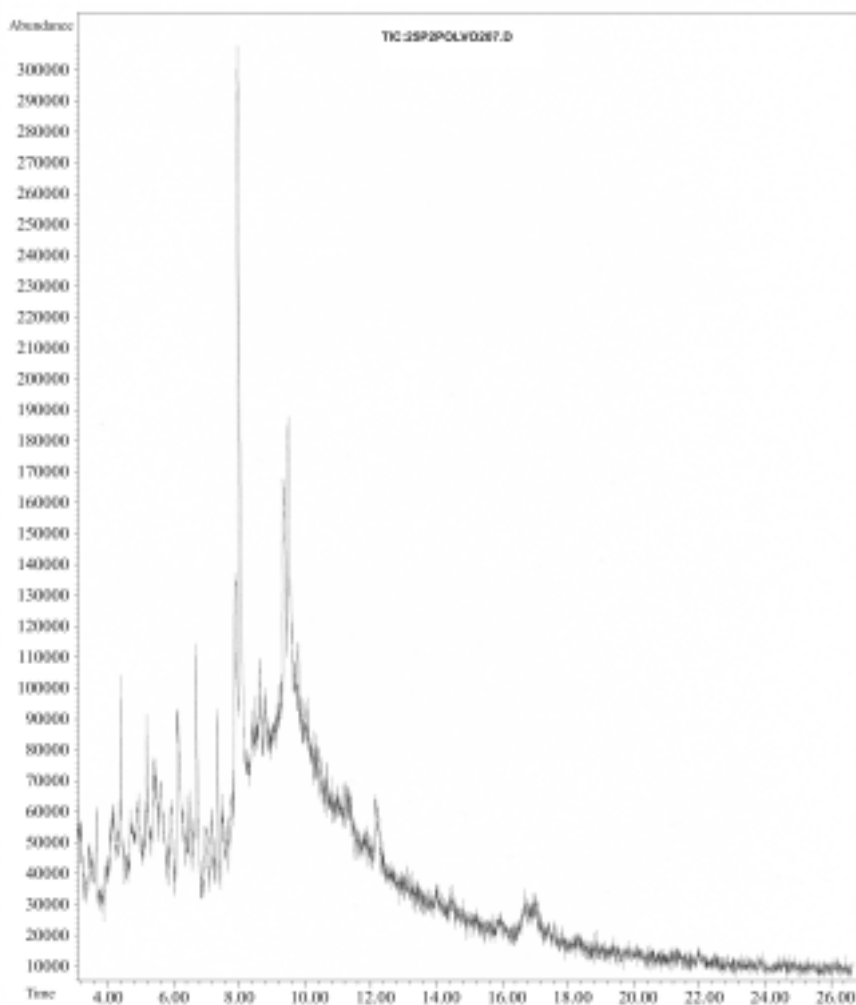


Figura 6
Espectres
resultants de
la GCMS per a
l'extracte de la
mostra MHCB
24234.

Figura 7

Cromatograma resultant de la GCMS
per a l'extracte de la mostra 32/01 UE 3147.

File: C:\MSDCHEM\1\DATA\25P2POLV0207.D
Operator:
Acquired: 19 Mar 2007 11:09 using AcqMethod ANA
Instrument: masas
Sample Name:
Misc Info:
Vial Number:1



Library Searched: C:\DATABASE\PMW_TOX2.L

Quality: 38

ID: Naphthalene

P488

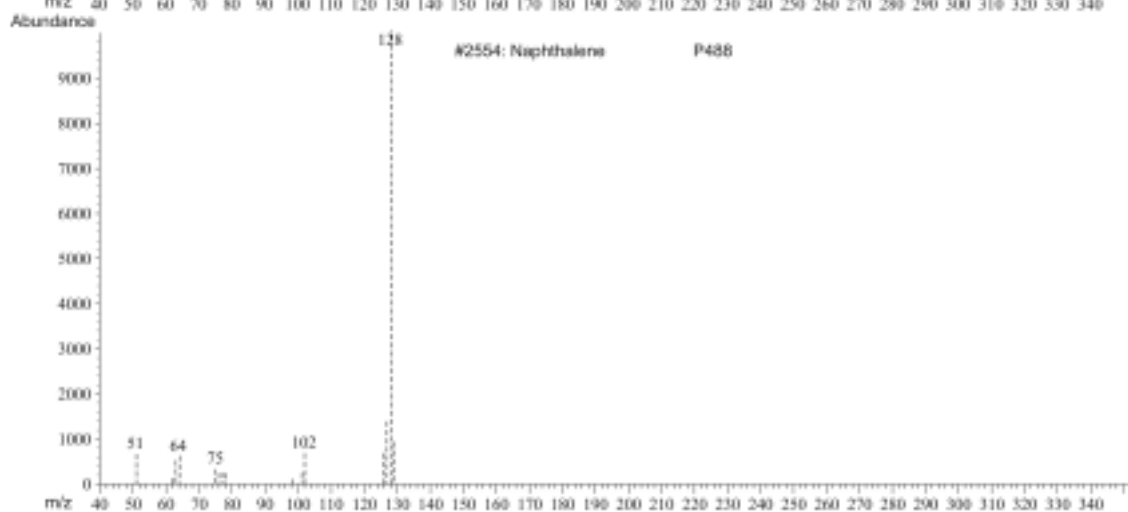
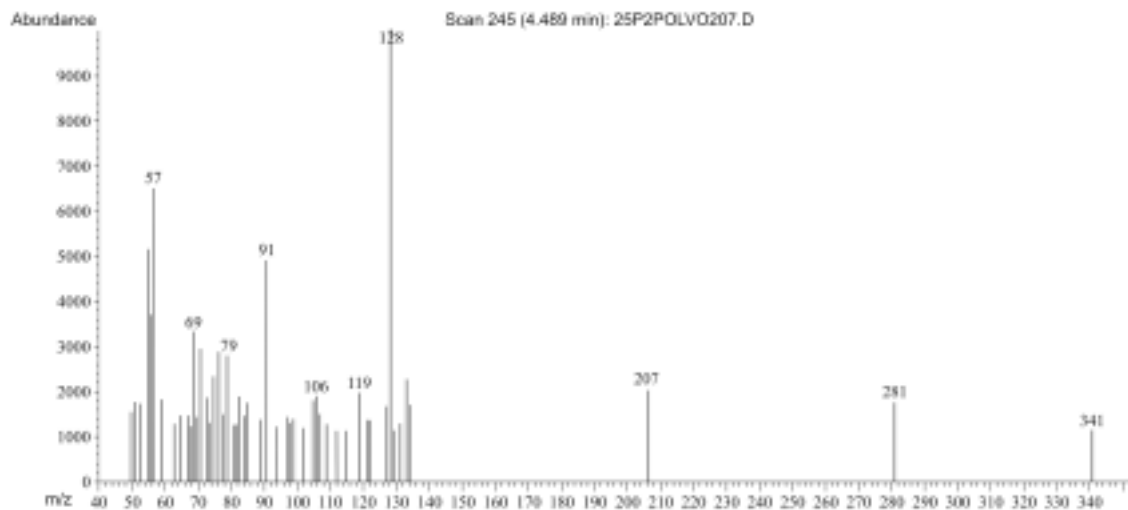


Figura 8

Espectres resultants de la GCMS per a l'extracte de la mostra 32/01 UE 3147.

BIBLIOGRAFIA

ALBERT, R. M. 2000. "Study of ash layers through phytolith analyses from the Middle Paleolithic levels of Kebara and Tabun cave (Israel)", *Thesis dissertation. Dept. of Prehistory, Ancient History and Archaeology* (University of Barcelona, Barcelona), 250.

ALBERT, R. M.; BAR-YOSEF, O.; MEIGNEN, L.; WEINER, S. 2000. "Phytoliths in the Middle Paleolithic deposits of Kebara cave, Mt. Carmel, Israel: Study of the plant materials used for fuel and other purposes", *Journal of Archaeological Science*, 27 (10), pp. 931-947.

ALBERT, R. M.; BAR-YOSEF, O.; MEIGNEN, L.; WEINER, S. 2003. "Phytolith and Mineralogical study of hearths from the Middle Paleolithic Levels of Hayonim cave (Galilee, Israel)", *Journal of Archaeological Science*, 30 (3), pp. 461-480.

ALBERT, R. M.; TSATSKIN, A.; RONEN, A.; LAVI, O.; ESTROFF, L.; LEV-YADUN, S.; WEINER, S. 1999. "Mode of occupation of Tabun Cave, Mt. Carmel, Israel during the Mousterian Period: A study of the sediments and phytoliths", *Journal of Archaeological Science*, 26 (10), pp. 1249-1260.

ALBERT, R. M.; WEINER, S. 2001. "Study of phytoliths in prehistoric ash layers using a quantitative approach", *Phytoliths, Applications in Earth Sciences and Human History*, J. D. M. F. Coline, A.A. Balkema Publishers, pp. 251-266.

BALANOVA, S.; WIE, B.; KRÄMER, M. 1995. "First detection of nicotine in ancient population of Southern China", *Homo*, 46, pp. 68-75.

BRAU, J. L. 1974. *Historia de las drogas*, Barcelona, vol. 2, pp. 91-94, vol. 3, p. 185-189.

ESCOHOTADO, A. 1998. *Historia general de las drogas incluyendo el apéndice fenomenología de las drogas*, Madrid, pp. 357-359.

GUERRA, E. 2006. "Evidencias del consumo de droga durante la prehistoria", *Doyma*, núm. 8, pp. 53-61.

HERMANN, H. 1922. *El microscopio y sus aplicaciones*. Barcelona, pp. 85-237.

JUAN TRESSERRAS, J. 2003. "La arqueología de las drogas en la Península Ibérica. Una síntesis de las recientes investigaciones arqueobotánicas", *Complutum*, núm. 11, pp. 261-274.

PIPERONO, D. R. 1988. *Phytolith Analysis: An Archeological and Geological Perspective*, San Diego.

RAFFERTY, S. M. 2002. "Identification of Nicotine by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Analysis Smoking pipe residue", *Journal of Archeological Science*, 29, pp. 897-907.

VAN DER MERWE, N. 1975. "Cannabis Smoking 10 13th-14th Century Ethiopia: Chemical Evidence", *The Hauge: Mounon*, pp. 77-80.

ZELADA, D.; CAPRILES, J. M. 2000. "La importancia de las plantas psicotrópicas para la economía de intercambio y relaciones de interacción en el altiplano Sur Andino", *Complutum*, núm. 11, pp. 275-284.

ZUO, Y.; ZHANG, L. 2004. "Ultrasonic extraction and capillary gas chromatography determination of nicotine in pharmaceutical formulations", *Analytica Chimica Acta*, 526. [Department of Chemistry and Biochemistry, University of Massachusetts Dartmouth, North Dartmouth], pp. 35-39.

Pàgines consultades:

www.coaldea.com

www.lector.net

www.mind-surf.net

www.psiconautica.org

www.saludalia.com