



HAL
open science

**Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise
(VIe-Ve s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire
alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique
analytique**

Nicolas B. Garnier, Elisabeth Dodinet

► **To cite this version:**

Nicolas B. Garnier, Elisabeth Dodinet. Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise (VIe-Ve s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique. *Archeosciences, revue d'Archéométrie*, 2013. hal-01933862

HAL Id: hal-01933862

<https://hal.science/hal-01933862v1>

Submitted on 24 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nicolas Garnier et Elisabeth Dodinet

Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise (VIe-Ve s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique

Avertissement

Le contenu de ce site relève de la législation française sur la propriété intellectuelle et est la propriété exclusive de l'éditeur.

Les œuvres figurant sur ce site peuvent être consultées et reproduites sur un support papier ou numérique sous réserve qu'elles soient strictement réservées à un usage soit personnel, soit scientifique ou pédagogique excluant toute exploitation commerciale. La reproduction devra obligatoirement mentionner l'éditeur, le nom de la revue, l'auteur et la référence du document.

Toute autre reproduction est interdite sauf accord préalable de l'éditeur, en dehors des cas prévus par la législation en vigueur en France.

revues.org

Revues.org est un portail de revues en sciences humaines et sociales développé par le Cléo, Centre pour l'édition électronique ouverte (CNRS, EHESS, UP, UAPV).

Référence électronique

Nicolas Garnier et Elisabeth Dodinet, « Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise (VIe-Ve s. av. J.-C.). Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique », *ArchéoSciences* [En ligne], 37 | 2013, mis en ligne le 17 avril 2015, consulté le 16 mai 2013. URL : <http://archeosciences.revues.org/3985>

Éditeur : Presses universitaires de Rennes

<http://archeosciences.revues.org>

<http://www.revues.org>

Document accessible en ligne sur : <http://archeosciences.revues.org/3985>

Ce document est le fac-similé de l'édition papier.

Cet article a été téléchargé sur le portail Cairn (<http://www.cairn.info>).



Distribution électronique Cairn pour Presses universitaires de Rennes et pour Revues.org (Centre pour l'édition électronique ouverte)

Article L.111-1 du Code de la propriété intellectuelle.

Une offrande de ciste dans une tombe carthaginoise

(VI^e-V^e s. av. J.-C.)

Une approche interdisciplinaire alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique

*An Offering of Cistus (Rock Rose) found in a Carthaginian Tomb (6th-5th c. BC):
An Interdisciplinary Approach Combining Archaeobotany and Biomolecular Archeology*

Nicolas GARNIER* et Elisabeth DODINET**

Dans les collections du musée Fragonard à Grasse, un bloc de résine noire fortement odorant provenant d'une tombe carthaginoise du VI^e-V^e s. av. J.-C., était étiqueté « labdanum » (résine de ciste), mais sans aucune documentation pour soutenir l'identification. L'absence de macrorestes végétaux obligeait à rechercher chimiquement les marqueurs conservés. Les lacunes et le manque d'exhaustivité de la littérature sur la chimie du genre, issue essentiellement de la parfumerie et de la pharmacognosie, conduisirent à échantillonner différentes résines de *Cistus* spp. La forte présomption, tirée de la littérature antique, de l'utilisation de plusieurs espèces en Méditerranée pour la période et la localisation de la trouvaille dictèrent le choix des espèces candidates analysées à partir de spécimens authentifiés botaniquement. Plus de 300 constituants chimiques, fractionnés suivant leur polarité puis analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), ont été identifiés dans la résine archéologique, relevant essentiellement des sesquiterpènes, diterpènes et cires végétales. La comparaison chimique de sept résines fraîchement récoltées sur différentes espèces permet de définir les marqueurs communs spécifiques au genre *Cistus*. La confrontation des profils a permis de confirmer l'identification de *Cistus ladanifer*, fournissant ainsi, grâce à la collaboration entre chimistes et (ethno-)botanistes, la plus ancienne attestation d'utilisation de résine de ciste en Méditerranée.

In the collections of the Fragonard Museum (Grasse, France), an odorous fragment of resin issued from a tomb in Carthago (6th-5th c. BC) was labelled labdanum (resin of Cistus), but without any documentation that sustained the identification. Because of the absence of plant macrorests, only the chemical research of molecular markers could yield new information. The lack of exhaustive and accurate data on the chemistry of the genus, the available information being based on perfumery and pharmacognosy research, led us to conduct new chemical studies on contemporary specimens. The high presumption based on ancient literature of the use of several species in the Mediterranean area for the period, as much as the localisation of the find, guided the selection of the Cistus spp. sampled among the candidates; all the botanical material was properly identified by local experts. More than 300 chemical constituents, purified according to their polarity and analysed by gas chromatography-mass spectrometry, were identified in the archaeological resin, mainly within sesqui- and diterpenoids, and vegetal waxes. The chemical comparison of seven resins within from different species allowed to define chemotaxonomical markers specific to the Cistus genus. The confrontation with the data obtained from the archaeological fragment confirmed it to be from Cistus ladanifer. The close collaboration between (ethno)botanists and chemists has led to confirm the use of Cistus resin in Mediterranean area, for the first time.

Mots-clés : *Cistus ladanifer*, Carthage, labdanoides, GC-MS, chimiotaxonomie, ethnobotanique, sources écrites antiques.

Keyword: *Cistus ladanifer*, Carthago, labdanoids, GC-MS, chemotaxonomy, ethnobotany, antique written sources.

* Chercheur associé à AOROC ENS Ulm (CNRS UMR 8546), à Paris I (ARSCAN, CNRS UMR 7041) et à la MMSH Aix-en-Provence (UMR CNRS 6573). SAS Laboratoire Nicolas Garnier, 32 rue de la Porte Robin 63270 Vic-le-Comte, (labo.nicolasgarnier@free.fr).

** Chercheur associé à AOROC ENS Ulm (CNRS UMR 8546). Rue principale, le Bourg 12560 Saint-Laurent d'Olt, (e.dodinet@wanadoo.fr).

INTRODUCTION

Dans les sociétés du I^{er} millénaire av. J.-C. autour de la Méditerranée, les vivants accordaient une grande importance à leur hygiène personnelle ainsi qu'à leur apparence, tout comme à celles de leurs morts. Ainsi les baumes, parfums, préparations cosmétiques et médicinales jouaient un rôle éminent, non seulement par leurs apports esthétiques et sanitaires, mais aussi par leurs fonctions rituelles et leurs vertus ésotériques. Le parfum, dans sa plus large acception, était utilisé dans les rites de purification, tant du cadavre que du lieu d'inhumation. Alors que les découvertes de vases à parfums et, indirectement, de leur contenu supposé sont rares en contexte domestique, le mobilier lié au parfum est omniprésent dans les nécropoles, notamment à partir de l'Orientalisant ancien où l'influence du monde grec et le rituel d'inhumation progresse en Occident (Belleli, 2008, p. 111-116). Pour les époques archaïques, aucun écrit ne renseigne les matériaux et les recettes utilisées en Méditerranée occidentale. Seuls l'examen attentif et la recherche d'indices fugaces et invisibles à l'œil nu lors des fouilles archéologiques peuvent permettre une étude complémentaire de l'approche plus classique et matérielle, traitant des emballages. À cette fin, l'approche se doit d'être pluridisciplinaire : aux approches macroscopiques des sciences naturalistes et à l'analyse des sources écrites anciennes sont adjointes les sciences de la matière moléculaire. Nous illustrerons cette démarche encore pionnière par l'étude d'un échantillon muséal indiqué comme provenant d'une tombe de Carthage¹. Peu de documents nous sont parvenus du contexte de découverte ; L. Fatter, le découvreur, a mené des fouilles amateurs dans la première moitié du xx^e siècle dans la nécropole de Kerkouane (côte est du cap Bon, Tunisie), à Arg el Ghazouani et à Dar Essafi, origine la plus probable de spécimen². La datation remontant au vi^e-v^e s. av. J.-C. a été assignée par le fouilleur à partir des autres objets recouverts. Aucun élément ne permet de savoir comment le découvreur a pu arriver à l'identification « labdanum » telle que le montre le cartel de l'objet au musée Fragonard de Grasse (06), mais il est probable que celui-ci, chimiste de formation, a procédé à des tests simples, et/ou s'est fié au parfum encore exhalé par l'échantillon.

1. Le morceau de résine est exposé au Musée Fragonard de Grasse (06) et a été acquis en 1988 de la collection particulière de Lucien Fatter. Il est présenté avec l'étiquette « Labdanum, vi^e-v^e siècle av. J.-C. ».

2. Informations recueillies auprès de M^{me} Monique Tillot, fille de M. Fatter. Les carnets de notes de fouilles n'ont pu être localisés par la famille.

LADANUM, LABDANUM ET CISTES

Ladanum ou labdanum ?

La dénomination de ladanum, dérivée des dénominations antiques, apparaît dès le xiii^e s. apr. J.-C. (Aldebrandin de Sienne, vers 1251³, 31, p. 86 qui donne également *laudanum* par attraction de *laus* louange, digne de louange). Elle ressort nettement des premiers ouvrages botaniques identifiant la source aux cistes, tant au xvi^e s. (Belon : « *cistus è quâ ladanum* », *Observations* lib. I chap. 88 ; Prosper Alpin : « *ladanum creticum* », *Plant. Exot.* 88), qu'au xvii^e s. (Pitton de Tournefort : « *cistus ladanifera* » au sens de porteur de ladanum, *Relation* II, 19). Le terme de « labdanum » apparaît dans des ouvrages de parfumerie de la fin du xviii^e s. (Barbe, 1693) ; il est donné au début du xviii^e s. comme alternative à celui de ladanum chez J.-B. Chomel (1730, II, 634). Il s'imposera progressivement, semble-t-il au cours du xviii^e s., comme substitut de ce dernier ; en 1768, Valmont de Bomare indique encore le terme ladanum, mais en précisant « substance que l'on vend dans les boutiques sous le nom de *labdanum* » (III, p. 187). En 1742, seul le terme *labdanum* apparaît dans le Dictionnaire universel de commerce de P. L. Savary (p. 935). Nous retiendrons, pour cet article, le terme ladanum qui nous semble plus adaptée pour l'objet de la recherche.

Les sources écrites antiques

L'identification du ladanum antique à la résine odorante de cistes (*Cistus* spp., Cistacées) méditerranéens est très généralement admise. Oléorésine vraie, celle-ci se forme à la surface des tiges, sur les feuilles et sur les bourgeons floraux dès le début des chaleurs. Elle se présente comme une résine brune (les descriptions antiques classiques font cependant état d'une résine verte), d'odeur balsamique.

La première mention du ladanum, pour la résine de cistes est due à Hérodote (v^e siècle av. J.-C. ; *Histoires*, III, 112) : « Le lédanon (les Arabes disent ladanum) s'obtient d'une manière encore plus curieuse. Son odeur est des plus suaves, mais il vient d'un endroit des plus malodorants : on le trouve dans la barbe des boucs où il se forme, comme la gomme de certains arbres. » Théophraste (fin iv^e siècle av. J.-C.) ne fait aucune allusion à la résine et cite simplement les sortes « mâle » et « femelle », cette dernière non décrite, de la plante *kisthos*, *kistos*, *kissos* identifiée aux cistes (*Peri Phyton Historia*, VI, 2, 1). Les premières descriptions

3. Le texte conservé dans de nombreux manuscrits connu sa première édition remaniée et abrégée en 1481 à Lyon. Les références données sont celles de l'édition de L. Landouzy et R. Pépin.

détaillées du ladanum et de ses sources sont fournies autour du tournant de notre ère par Dioscoride sous le nom de *lèdon* (*De Materia Medica*, I, 97, 128) et Pline sous les noms de *ladanum*, *leda* et *ledanum* (*Histoire Naturelle*, XII, 73-76, XXVI, 47-48).

Une utilisation orientale au cours du I^{er} millénaire a été suggérée sur la base d'un rapprochement étymologique du grec *lèdon* et du latin *ladanum/ledanum* avec le néo-assyrien *ladinnu*, *ladunu*, *ladnu* (Civil *et al.*, 1973, p. 56; Ebeling, 1950, p. 9), le sud-arabique *ldn* (Müller, 1997, p. 204-205) qui apparaît sur différents brûle-parfums cubiques, et l'hébreu *lot* désignant une matière odorante exportée en Égypte (Zohary, 1982, p. 194; Hepper 1992, p. 147). N. Hepper (1987, p. 110) suggère d'y voir la « myrrhe du Levant » citée dans les textes d'El Amarna (Moran, 1987, EA 22, VAT 395, iii 29-35, p. 129, EA 25, iv 51, p. 162) comme offrande des souverains hittites à Pharaon. Ces indications suggèrent des sources végétales proche-orientales connues au I^{er} millénaire av. J.-C., mais il faut attendre les derniers siècles avant J.-C. pour des mentions précises et détaillées attestant d'une diffusion large dans le monde gréco-romain, peut-être en liaison avec la mise en place de nouveaux acteurs et circuits d'approvisionnement de matières parfumées.

Hérodote (III, 112) indique que le ladanum est obtenu, en Arabie, dans les barbes malodorantes des boucs ayant pâture dans les buissons de cistes. Il est possible que ce moyen primitif ait été le premier mode de récolte; il est repris chez les auteurs antiques ultérieurs (Dioscoride I, 128; Pline XII, 73-75). Parallèlement, dès l'Antiquité (Pline XII, 75; XXVI, 47-48), un système de battage des buissons par des lanières enroulées sur les plantes était également employé pour récupérer la résine. Aucune source antique n'indique de cultures de cistes; le ladanum était selon toute probabilité obtenu à partir de récoltes sauvages.

Les auteurs antiques ont tous souligné le parfum du ladanum et une utilisation en encens est envisageable en Orient si l'on suit les attributions étymologiques en assyrien, hébreu et en sud-arabique et la mention d'Hérodote. Cependant, les emplois cités pour le monde grec et romain sont essentiellement médicaux comme astringent, émollient, réchauffant et adoucissant (Pline, *Histoire Naturelle*, XXIV, 81; XXVI, 47-48; Dioscoride; Mouget 1993, p. 33-39). Bien que Pline mentionne également son emploi en parfum, celui-ci n'est pas autrement détaillé. Le tableau 1 présente une synthèse des mentions dans les textes antiques.

Identification botanique des sources du ladanum

Toutes les espèces de cistes ne produisent pas systématiquement de la résine et il semble bien qu'au sein d'une même espèce, la production puisse varier en fonction de diverses conditions non clairement identifiées à ce jour. Deux sources principales sont généralement retenues pour le ladanum antique. Le ciste crétois, *Cistus creticus* L. (= *C. incanus* L., *C. villosus* L., *C. tauricus* C. Presl.), à fleurs roses, connaît, à l'état sauvage, une large répartition en Europe du sud, de l'Afrique du Nord à la Corse et de l'Italie au Levant (Davis, 1965, I, p. 507; Zohary, 1966, I, p. 336; Warburg, 1968; Greuter *et al.*, 1984; Meikle, 1985, I, p. 182-183; Fielding & Turland, 2005, p. 121). Cette distribution paraît compatible avec les indications géographiques des auteurs antiques, qui mentionnent principalement Chypre, l'Arabie et la Lybie. Les cistes sont absents de la flore de la péninsule Arabique, mais présents en Syrie, en Palestine, en Cis- et Transjordanie, ce qui est cohérent avec la mention de Pline (XII, 37) situant l'invention du ladanum « dans la partie de l'Arabie limitrophe de la Syrie », en fait le domaine nabatéen, couvrant notamment la Jordanie actuelle et le Nord-Ouest de l'Arabie Saoudite. Pitton de Tournefort, dans sa *Relation d'un voyage du Levant* en 1717, décrit encore les râteaux dotés de lanières de fouets en cuir qui étaient utilisées à l'époque en Crète pour récolter le ladanum (dessin, p. 87) attestant de la continuité des modes d'obtention avec l'Antiquité.

Le ciste ladanifère, *C. ladanifer* L. à fleurs blanches, source principale de la production de ladanum aujourd'hui, a une distribution limitée à la Méditerranée occidentale (Espagne, Portugal, Maroc) avec, à ce jour, son indication la plus orientale dans le Moyen Atlas (Greuter *et al.*, 1984; Demoly & Recoder, 1993, p. 330). L'exploitation commerciale de ce dernier est supposée ne débiter qu'au XVIII^e siècle apr. J.-C. Seules les sources de Chypre, de la Crète, de Grèce, du Levant et de l'Italie apparaissent chez Valmont de Bomare (1768, III, p. 187; VI, p. 203); en revanche, les pharmacopées du XIX^e s. donnent une source en Espagne, dont le ladanum est obtenu en faisant bouillir les rameaux dans l'eau, en la distinguant de la source levantine qui reste la drogue majeure et la plus appréciée (Guibourt, 1850, III, p. 612). Une utilisation de cette espèce dans l'Antiquité pourrait cependant être envisagée compte tenu de sa distribution incluant l'aire du domaine carthaginois. D'autres

| Nom | Source | Description | Géographie | Utilisations | Commentaires |
|--|--|--|-------------------------------------|--|---|
| <i>ladnu</i> , <i>ladunul</i> / <i>ladanu</i> , <i>lad(d)inu</i> | Babylonien classique, néo-assyrien, néo-babylonien | précédé du déterminatif des plantes à parfum (Sim) – Figure dans les tribus de l'ouest à Tiglat-pil'eser III (VIII ^e s. av. n.-è.) | vient de l'Ouest | ? | CAD, L, s.u.; aucune autre information contextuelle – identifié au Ciste par proximité du terme avec les termes grecs et latins, Ebeling 1949, p. 9; CAD L, p. 136 |
| <i>Ldn</i> | sur brûle-parfums cubiques sud-arabiques | | Péninsule arabique | Encens/fumigations | 10 occurrences CIH 685 s.u. – le genre des Cistes est absent de la péninsule arabique, mais présent dans le territoire nabatéen – en arabe moderne désigne le <i>Taraxacum</i> sp. (pissenlit); Muller 1997, p. 205 |
| <i>Loth</i> | hébreu, araméen letem; talmudique lotem | Produit de Galaad (Transjordanie) commercialisé par les caravanes de chameaux des Ismaélites ou Mâdianites vers l'Égypte (Gn. 37:25, 43:11) | Transjordanie; territoire de Mâdian | ? | |
| <i>Morr</i> (« myrrhe ») | Lettres d'El Amarna (EA 22, 25) | | produit anatolien ou syriaque | huile ou parfum; cadeau royal échangé entre cours | cf. <i>ntwy</i> (« myrrhe ») du Retenou des Cistes égyptiens – le Ciste a été proposé pour cette « myrrhe » levantine (Hepper 1987, p. 110) |
| <i>lédanon</i> / <i>ladanum</i> | Hérodote, III, 112 | « Le <i>lédanon</i> (les Arabes disent <i>ladanum</i>) s'obtient d'une manière encore plus curieuse. Son odeur est des plus suaves, mais il vient d'un endroit des plus malodorants: on le trouve dans la barbe des boucs où il se forme, comme la gomme de certains arbres. » | | entre dans de nombreux parfums – utilisé chez les « Arabes » en fumigations | |
| Ciste | Minoen Récent I | représentation présumée sur la fresque dite de « l'oiseau bleu » à Cnossos | | | Selon P. Faure, (1985), <i>poimikjo</i> crétois du linéaire B (tablettes Ga Cnossos) utilisé pour son pouvoir colorant (teinte cramoisie) |
| époque romaine | | | Laodicée | parfum | d'Amore, 2003, p. 43 |
| <i>ladanum</i> | Dioscoride, I, 97, 3 | attribué à une espèce parfois nommé <i>lédos</i> – comparé à de la colle – « le meilleur <i>ladanum</i> est parfumé, verdâtre, se ramollissant vite, gras, exempt de sable et de saletés, et résineux ». | Chypre (le meilleur), Arabie, Lybie | le ciste a la propriété de ramollir, sécher, mûrir. Arrête la chute des cheveux (alopécie); guérit les desquamations furfuracées et ulcères de la peau; contre la toux; contre les éructations | La résine de Ciste est de couleur brun foncé à noire. |
| <i>Ladanum strobon</i> (ou <i>storbon</i> ?)/ <i>Ladanion</i> / <i>ladan</i> (chez les Arabes) | Pline, Livre XII | Reprend le récit sur les boucs d'Hérodote et y attribue la présence de poils de chèvre dans le <i>ladanum</i> . « Mais ce procédé ne serait employé que chez les Nabatéens, qui habitent l'Arabie limitrophe de la Syrie. Les auteurs modernes appellent ce <i>ladanum strobon</i> (ou <i>storbon</i> ?) et rapportent que (...) le vrai <i>ladanum</i> appartient à l'île de Chypre. (...) D'après ces auteurs, le <i>ladanum</i> de l'île de Chypre a la même origine: ce serait un suint adhérent aux barbes et aux genoux velus des boucs. » | Jordanie; Transjordanie – Chypre? | « Il sert à beaucoup de parfums et c'est lui que les Arabes font brûler de préférence. » | |

| | | | | | |
|---|-----------------------------|---|---------|--------------------------------------|--|
| <i>Ladanum</i> / <i>ledanon</i> / <i>leda</i> | Pline, XII, 75; XXVI, 47 | « Certains auteurs appellent <i>leda</i> le végétal qui le produit à Chypre; et en effet, les Cypriotes disent <i>ledanum</i> . D'après eux, il se dépose sur la tige une substance grasse, que l'on recueille sur des cordelettes enroulées autour de la plante et que l'on tire à soi, et dont on fait des boulettes. » | Chypre | Mêmes propriétés que chez Dioscoride | Pline soutient que le ladanum à Chypre provient de la fleur de lierre, confusion qu'on trouve également dans plusieurs passages de Théophraste et qui viendrait peut-être d'une lecture erronée de <i>kissos</i> en <i>kistos</i> . L'auteur note, en revanche, la présence d' <i>hypocistis</i> , un parasite connu du ciste, au pied de ces plantes (XXIV, 80) |
| <i>ladanum toxicum</i> (« à l'arc ») | Pline, XXVI, 48 | « Parce que, pour le recueillir, on passe sur la plante des arcs dont les cordes entourées de laine retiennent les flocons visqueux qui s'y attachent. » | Afrique | | Cf. Belon et Tournefort en 1717 (p. 87) qui mentionnent ce type de récolte en Grèce; <i>ladanum</i> « en tortis » (Chomel) |
| | Pline, XII, 76 | « On le falsifie avec des baies de myrte et des peignes d'animaux autres que les chèvres. Pur, il doit avoir une odeur sauvage, sentant en quelque sorte le désert, et avec un aspect desséché se ramollir immédiatement au toucher, allumé, donner une flamme brillante avec une odeur forte mais agréable. L'addition de myrte se reconnaît alors aux crépitements du feu. En outre, le vrai enrobe de menus fragments de roches plutôt que de poussière. » | | | |

Tableau 1 : Mentions de l'utilisation du ciste/ladanum dans les textes.
Table 1: Textual evidence for the use of *Cistus*/ladanum.

espèces, moins résineuses, peuvent avoir été exploitées ici ou là, localement, telles le ciste à feuilles de laurier, *C. laurifolius* L. présent en Méditerranée occidentale (Hepper, 1987, 9, p. 110; Greuter *et al.*, 1984) ou le ciste à feuilles de sauge, *C. salvifolius* L., de distribution assez large (Greuter *et al.*, 1984, p. 316; Demoly & Recoder, 1993, p. 327), mais peu odorant. Le tableau 2 présente un récapitulatif de la distribution des différentes espèces les plus fréquemment citées dans les analyses de la littérature antique. L'étude de N. Arnold-Apostolides sur les usages traditionnels à Chypre montre bien que, sur un territoire donné, toutes les espèces disponibles produisant de la résine étaient utilisées localement (1991, II, p. 791-801). Il faut signaler que *C. cyprius* Lam., donné par le R.P. Fournier comme source du ladanum antique (Pline, XII, 73, n. 1, p. 89), présent selon lui à Chypre d'où il aurait été originaire et en Crète, serait un hybride de *C. ladanifer* x *C. laurifolius* connu seulement en cultures (Meikle, 1985, I, p. 187).

Jusqu'à-là, la seule identification de ladanum antique est tardive (dans un brûle-encens copte du VI^e s. apr. J.-C.), hypothétique et obtenue à partir de tests chimiques simples (Lucas et Harris, 1962, p. 95). Il faut ensuite attendre le

XII^e s. pour une attestation en Hollande (Deforce, 2006). Les attestations archéobotaniques antérieures (capsules ou fragments) se situent pratiquement toutes en Espagne, mais sont considérées comme à ranger dans la catégorie des adventices ou rudérales (tableau 3). Des grains de pollens de *Cistus* sp., probablement *C. salvifolius*, ont par ailleurs été identifiés dans une momie romaine datée d'environ 150-200 apr. J.-C. (Ciuffarella, 1998, p. 203).

APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

Les produits modernes du ciste

Les cistes exsudent des résines fortement odorantes dont plusieurs produits sont tirés :

- la gomme brute appelée *ladanum*, obtenue en traitant les rameaux feuillés (incluant les boutons floraux) à l'eau chaude alcaline afin d'éliminer les cires épicuticulaires, les composés résineux et lipidiques;
- l'huile essentielle dite de ladanum (utilisée essentiellement en phytothérapie), préparée par entraînement à la

| Espèce | Caractéristiques | Résine | Distribution | Grèce | Crète | Égée | Levant | Anatolie | Chypre | Afrique du Nord | Méd. Occidentale |
|---|--|--------|--|-------|-------|--------|--------|----------|--------|--------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Cistus ladanifer</i> L. (= <i>C. ladaniferus</i> L.), ciste ladanifère | grandes fleurs blanches caractérisées par une tache noire-pourpre à l'onglet des pétales; 3 sépales | +++ | Méditerranée occidentale; 2 stations probablement anthropiques à Chypre | | | | | | RR | Algérie, Maroc | France (R), Espagne, Portugal |
| <i>Cistus creticus</i> L. var. <i>creticus</i> (= <i>C. villosus</i> L. var. <i>creticus</i> (L.) Boiss. = <i>C. villosus</i> ssp. <i>creticus</i> ; = <i>C. incanus</i> ssp. <i>creticus</i>)* | grandes fleurs roses pourpres; toute la plante est glandulaire, visqueuse, aromatique; feuilles d'apparence neigeuse (nombreux + poils glanduleux); 5 sépales. | ++ | Pourtour méditerranéen jusqu'en Corse (limite septentrionale) et en Anatolie occidentale (limite orientale), du niveau de la mer jusque vers 1700 m. – Très courant. | | + | + | + | +++ O | + | Tunisie, Algérie, Maroc, Lybie | Italie, Corse |
| <i>Cistus salvifolius</i> L., ciste à feuilles de sauge, ciste femelle | fleurs blanches, très ramifié, aspect grisâtre. Peu odorant. | | Pourtour méditerranéen, méditerranéo-atlantique | + | + | E | + | O | + | Maroc, Algérie | |
| <i>Cistus laurifolius</i> L., ciste à feuilles de laurier | fleurs blanches tachetées de jaune, 3 sépales, feuilles blanc soyeux en dessous à l'état jeune. Très odorant. | ++ | Sub-méditerranéen, S.O. Europe, partie orientale du bassin méditerranéen jusqu'en Anatolie occidentale. | + | | | | + O | | Maroc | France, Italie, Portugal, Espagne |
| <i>Cistus monspeliensis</i> L., ciste de Montpellier | fleurs blanches par 2 à 8 en grappes unilatérales; plante dressée. Très odorant. | | Ouest-méditerranéen, devenant de plus en plus rare en allant vers l'est. Limite extrême-orientale à Chypre. | + | RR | | | O R | | Tunisie, Algérie, Maroc | France (CC) |
| <i>Cistus parviflorus</i> Lam. | fleurs roses pâles; plante assez plate, compacte, hémisphérique. | | Méditerranée orientale. | + | + | E + | | O + | + | Lybie | Sicile |
| <i>Cistus populifolius</i> L., ciste à feuilles de peuplier, ciste du Portugal | Fleurs blanches par 5 ou 6 en corymbes. Très odorant. | | Méditerranée occidentale. | | | | | | | Maroc | France, Portugal, Espagne |

Tableau 2: Caractéristiques et distribution géographique actuelle des cistes.

Table 2: Characteristics and modern geographical distribution of *Cistus*.

Dans les ouvrages botaniques anciens, *C. ladanifera* cretica. Il existe une autre sous-espèce *C. creticus* L. var. *eriocephalus* (mais très peu glauque glandulaire); les sous-espèces ou variétés étant rarement notées, les aires de distribution exactes des deux taxons sont mal connues.

E = est, O = ouest, méditerran. = méditerranéen, R = rare, RR = très rare, + présent, +++ abondant.

In old botanical books, *C. ladanifera cretica*. There is a sub-species *C. creticus* var. *eriocephalus*, but hardly viscous glandular; the sub-species and varieties being rarely noted, the precise distribution areas of the two taxa are poorly known.

E = East, O = West, mediterr. = Mediterranean; R = rare; RR = very rare; + present; +++ abundant.

| Site | Chronologie | Nature des restes | Références | Commentaire |
|---|---|--|---|---|
| Las Pilas, Mojácar, Almería (Esp.) | Chalcolithique | 2 fragments attribués à capsules de <i>Cistus</i> sp., | Rovira i Buendia, 2000, p. 193-194 et 196, 204 pour les autres attestations | interprétée comme adventice/ rudérale |
| Cazve del Toro (Esp.) | Néolithique | capsules | Buxó, 1997 | <i>Ibid.</i> |
| Almizaraque (Esp.) | Chalcolithique | Capsules; <i>Cistus</i> cf. <i>clusii</i> | Stika et Jurich, 1999 | <i>Ibid.</i> |
| El Cerro de la Virgen (Esp.) | Bronze | capsules | Buxó, 1997 | <i>Ibid.</i> |
| Fuente Alamo (Esp.) | | capsules | Stika, 1988 | <i>Ibid.</i> |
| El Argar (Esp.) | | capsules; <i>Cistus</i> cf. <i>clusii</i> | Stika et Jurich, 1998 | <i>Ibid.</i> |
| Fara Égypte) | Période copte (VI ^e s. apr.) | résidu dans un encensoir | Lucas, 1911, p. 31-32 | Réserve de l'auteur sur l'identification |
| Aalst et Raversijde (Belgique) | xv ^e -xvi ^e s. apr. | pollens | Deforce, 2006 | dans des fosses septiques (?) comme « parfum d'ambiance » |
| Divers sites (France, Languedoc-Roussillon) | période gallo-romaine | pollens | non publiés | |

Tableau 3. Occurrences identifiées de ciste archéologique.

Table 3. Identified occurrences of archaeological *Cistus*.

vapeur d'eau (syn. hydrodistillation) de la gomme brute, contient les principes odorants de la gomme à un état plus concentré (notes balsamiques et d'ambre gris);

– l'huile essentielle dite de ciste (concrète et absolue, utilisée essentiellement en parfumerie), obtenue par hydrodistillation de la plante entière, cueillie lorsque la production de résine est maximale en fin d'été.

Le ciste ladanifère constituant actuellement le produit de référence commercialisé, la plupart des analyses modernes portent sur cette espèce et les marqueurs au niveau spécifique dans le genre ont été très peu étudiés. Néanmoins, plusieurs analyses réalisées en Crète sur les huiles essentielles de *Cistus creticus* et de *C. parviflorus* ont mis en évidence la variabilité de la composition chimique selon les localisations (Angelopoulou *et al.*, 2001; Demetzos *et al.*, 2002a, 2002b). Un travail similaire avait été effectué sur différentes populations de *Cistus monspeliensis* L. mettant en évidence le rôle probable du type de sol, calcaire ou siliceux (Robles & Garzino, 2000). On peut penser que cette variabilité se retrouve dans les résines de toutes les espèces du genre; idéalement, pour la compréhension scientifique des marqueurs génériques et spécifiques, un large échantillonnage de sources serait nécessaire.

La composition chimique de la résine brute, contrairement à celle des huiles essentielles ou concrètes, a été très peu étudiée sauf pour le ciste crétois (Demetzos *et al.*, 1994, 1999). Or, il est couramment admis que la technique de distillation n'a été couramment utilisée qu'à partir du x^e s.,

lorsque les Arabes développèrent réellement l'alchimie sur les bases de traditions hellénistique et iranienne (Garcia-Sanchez, 1998, p. 125). Même si certains auteurs mettent en avant la possibilité de systèmes de proto-distillation dans l'Antiquité dès 3500 av. J.-C., les attestations archéologiques n'en sont pas scientifiquement établies aujourd'hui (Dodinet, 2008, p. 124-125 et notes 9 et 10). De ce fait, les produits commerciaux élaborés actuellement par distillation diffèrent fondamentalement de ceux qui avaient cours dans la seconde moitié du I^{er} millénaire av. J.-C.

Enfin, l'huile essentielle est préparée par hydrodistillation du végétal⁴. Une fois la phase aqueuse éliminée par décantation du distillat, la phase organique supérieure contient essentiellement des substances volatiles terpéniques à 10 et 15 atomes de carbones, dites mono- et sesquiterpènes. Ces molécules, trop volatiles et présentes en faibles proportions dans le végétal brut tel qu'il pouvait être préparé à l'époque, disparaissent fréquemment lors de l'enfouissement de l'échantillon en contexte archéologique.

L'ensemble de ces éléments montre la nécessité d'analyses de résines brutes, sur des échantillons authentifiés botaniquement et localisés géographiquement, pour l'ensemble des espèces candidates, afin de disposer d'une bibliothèque de référence valide pour l'analyse de l'échantillon archéologique du musée Fragonard.

4. Technique utilisée par la distillerie Helpac de Saint-Hilaire (Haute-Loire, France).

Constitution du corpus de référence

Faute d'un référentiel moderne adéquat, si les analyses chimiques disponibles peuvent confirmer la présence de résine de ciste au niveau générique, elles ne permettent pas de distinguer les espèces exploitées et d'éclairer la géographie du commerce et des utilisations antiques du ladanum. Il est alors indispensable de revenir à la plante source et de déterminer la structure moléculaire de différents extraits, préparés suivant des protocoles compatibles avec ceux susceptibles d'avoir été utilisés dans le contexte de référence.

Nous présentons ici une nouvelle approche analytique alliant archéo-ethnobotanique et chimie organique analytique et permettant une analyse plus fine des résidus archéologiques. Le référentiel moderne a été constitué en s'appuyant sur l'analyse des sources anciennes (usages, caractéristiques et mentions géographiques) et sur leur confrontation avec les distributions géographiques des différentes espèces et les indications thérapeutiques traditionnelles enregistrées pour celles-ci. Nous avons élargi le choix des espèces pour constituer un corpus le plus significatif possible.

Nous avons obtenu de botanistes du domaine méditerranéen et de la collection de référence du Domaine de Rayol des spécimens authentifiés de *C. ladanifer*, *C. ladanifer* var. *ladanifer* (l'espèce type), *C. salviifolius*, *C. parviflorus*, *C. populifolius* L. Pour *C. creticus*, nous nous sommes référés aux travaux de Demetzos *et al.* (1994, 1999). Des spécimens de *C. libanotis* Desf., originaire du Sud-Ouest de l'Espagne, de *C. monspeliensis* et de *C. x heterocalyx*, un hybride naturel des deux précédents, ont été intégrés dans la bibliothèque de référence. La période de récolte choisie, la fin de l'été, a été étudiée pour correspondre à celle indiquée dans les sources antiques. Les branchages, exsudant plus ou moins de résine suivant l'espèce, ont été ensuite séchés. Par ailleurs, un échantillon commercial d'huile essentielle de ciste ladanifère du Maroc a été intégré à titre de référence (distillerie HELPAC, Saint-Hilaire).

En tenant compte des études précédentes (Angelopoulou *et al.*, 2001 et 2002; Demetzos *et al.*, 1997, 2002a, 2002b; Mariotti *et al.*, 1997; Ramahlo *et al.*, 1999; Robles et Garzino, 1998; Robles et Garzino, 2000; Robles *et al.*, 2003; Teixeira *et al.*, 2007; Weyerstahl *et al.*, 1998), nous nous sommes restreints à l'étude des fractions terpéniques des résines collectées.

Méthodologie pour l'analyse structurale de l'échantillon archéologique

L'analyse au laboratoire a consisté en une succession de comparaisons des résultats analytiques obtenus pour

différentes méthodes d'extraction et de purification des échantillons anciens et modernes. Étant donné la complexité structurale des produits naturels, il n'existe pas de protocole universel permettant l'identification de tous les constituants chimiques d'un artefact, qu'il soit ancien ou moderne. Le choix des solvants d'extraction, des réactions de dépolymérisation/hydrolyse et de leurs réactifs associés, ainsi que les méthodes de purification des familles chimiques doivent être judicieusement choisis et ordonnés suivant l'information que l'on souhaite recueillir. On adoptera alors une méthodologie « par blocs » développée précédemment (Garnier, 2003 thèse). L'échantillon est extrait par un mélange de solvants organiques (adapté de Charters *et al.*, 1995) et fractionné, tout d'abord par extraction en phase solide (technique SPE) sur colonne aminopropyle. La fraction acide est analysée indépendamment. Quant à la fraction neutre, elle est de nouveau purifiée par chromatographie flash sur colonne de silice, permettant ainsi de séparer, les cérides, les alcools terpéniques et stérols, et les polyols. Chaque fraction purifiée est ensuite analysée séparément en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Les chromatogrammes présentés sur la figure 1 comparent la composition chimique de l'huile essentielle commerciale de ciste à celle de l'échantillon archéologique. L'huile essentielle révèle presque exclusivement des composés volatils appelés mono- et sesquiterpènes, alors que l'échantillon ancien ne montre que très peu de composés de faible poids moléculaire. Ceci confirme que la recherche des composés les plus volatils n'est pas pertinente pour un échantillon ancien et qu'il est préférable de se focaliser sur l'étude des résines, principalement les familles des di- et des triterpènes comprenant respectivement 20 et 30 atomes de carbone. De nombreux composés n'ont pu être complètement identifiés, faute de correspondance dans les bases de données spectrales et la bibliographie actuellement disponibles. Afin de confronter l'échantillon archéologique à ses homologues modernes, tous les composés, structurellement identifiés ou non, sont caractérisés par les pics principaux de leur spectre de masse dont les combinaisons – masses des ions fragments et leurs intensités respectives – sont spécifiques à chaque molécule. Nous restreindrons notre discussion aux familles chimiques les plus informatives, à savoir les produits issus des cires (*n*-alcane, *n*-alcools, acides gras et cérides) et les labdanes, identifiés dans l'échantillon archéologique.

Les composés provenant des cires

Parmi les composés apolaires, l'échantillon ancien a révélé les associations suivantes :

– des hydrocarbures, essentiellement représentés par les *n*-alcane, molécules linéaires de formule C_nH_{2n+2} , principalement à nombre impair d'atomes de carbone, et dominés par le C_{29} ;

– des alcools gras, composés aliphatiques linéaires de distribution très large ($C_{14} - C_{32}$), avec une nette prédominance des alcools pairs, ils proviennent de l'hydrolyse des cérides (esters issus d'un acide gras et d'un alcool à longue chaîne);

– des cét-2-ones à longue chaîne ($C_{19} - C_{29}$), présentes dans les cires végétales;

– des acides gras, principalement pairs (16:0 – 28:0) et dominés par les acides palmitique (16:0) et stéarique (18:0).

– des hydroxyacides, plus particulièrement les acides 3-hydroxylés pairs à longue chaîne (18:0 à 30:0), intermédiaires dans la dégradation des acides gras chez les animaux et les végétaux et dans la biosynthèse des acides gras. Les dérivés 4- et 5-hydroxylés ne sont pas détectés à l'état libre, car ils forment spontanément des lactones plus stables, conduisant respectivement aux γ -lactones ou 2(3*H*)-furanones ($C_{20} - C_{26}$, saturées et monoinsaturées) et aux Δ -lactones ou 2*H*-pyran-2-ones ($C_{18} - C_{22}$).

– des cérides, issus de la condensation d'un acide, gras ou phénolique, et d'un alcool à longue chaîne. L'échantillon ancien montre plusieurs séries d'esters dérivés des acides hydrocinnamique et stéarique principalement (14:0 – 20:0, pics de base respectifs à *m/z* 104 et *m/z* 285).

La plupart de ces marqueurs proviennent des cires épicuticulaires (Eglinton *et al.*, 1962), Les parties aériennes des végétaux sont recouverts d'une cuticule, *i.e.* d'appositions de cires et de cutine, qui les protège contre l'évaporation, le rayonnement UV et les agressions extérieures. Les publications concernant l'étude des cires végétales sont encore peu nombreuses, notamment celles portant sur les phénomènes physiologiques de régulation qualitative et quantitative des cires. L'on sait que les cérides dérivent des acides gras à très longue chaîne carbonée et regroupent plusieurs familles de composés, notamment des acides phénoliques. Les hydroxyacides détectés proviennent de la cutine ou de la subérine, matériaux protecteurs hydrophobes présents dans les parois des cellules végétales. Les hydrocinnamates d'alcools gras ne sont pas rapportés dans la littérature, contrairement aux esters dérivés des acides hydroxybenzoïques et hydroxycinnamiques provenant de la subérine. Ils pourraient résulter de l'action d'enzymes, notamment de lipases dont l'activité hydrolytique permettrait de libérer les acides gras et les alcools gras à partir des cires, et d'induire ensuite une transestérification avec les acides hydrocinnamiques.

Les acides gras détectés sous la forme d'esters méthyliques et éthyliques montrent que le matériau a été transformé, car ceux-ci sont absents dans le règne végétal. Leur formation implique que le matériau, contenant des acides gras libres natifs, a été mélangé avec des composés capables de dégager les deux alcools. La source la plus probable de méthanol est la pyrogénéation du bois (Asmadi *et al.*, 2011). L'éthanol ne peut provenir que de la fermentation d'une matière sucrée (ex. vin de raisin ou de tout autre fruit, ou encore hydromel). L'association conjointe d'acides sous forme libre et estérifiée tant pour les acides gras que pour les acides phénoliques décrits précédemment, montre que tout le matériau végétal a probablement subi deux interventions successives :

– une chauffe du matériau brut (la résine n'est pas utilisée dans ce cas, mais une poix extraite à partir de fragments de bois, brindilles, etc. riche en fraction lignine capable de libérer du méthanol) en milieu clos, permettant la libération de méthanol et la méthylation des fonctions acides;

– un séjour prolongé dans un milieu éthanolique, rendant l'estérification des fonctions acides libres possibles par l'action de lipases par exemple.

Aucun acide gras insaturé n'est détecté, c'est dire qu'aucun corps gras végétal ou même animal n'a été ajouté au mélange. La fraction purifiée sur silice montre la présence d'acides gras à courte chaîne (acides lévulique, méthylglutarique et méthyladipique), connus comme métabolites. Leur présence peut être compatible avec l'utilisation de levures, nécessaire à la production d'éthanol.

Les composés caractéristiques des cistes

Dans l'échantillon ancien, deux classes de composés sont à prendre en compte : les alcools sesquiterpéniques à 15 atomes de carbone, et les labdanes, composés diterpéniques à 20 atomes de carbone.

La recherche des composés de faible poids moléculaire oblige à analyser la fraction brute, non purifiée et non dérivée, car les évaporations successives lors de la préparation de l'échantillon provoquent la perte de ces constituants assez volatils. Plusieurs alcools dérivés de la structure cyclopropa[*h*]azulénol ont pu être identifiés, associés à leurs dérivés déshydratés (*isolédène*, *aromadendrène* et *allo-aromadendrène*), et corroborent les analyses de *Cistus ladanifer* publiées (Demetzos *et al.*, 2002a et 2002b ; Weyerstahl *et al.*, 1998) (figures 1 et 2). Certains composés insaturés comme le cadinène et le calaménène pour les plus importants, ne sont présents que dans l'huile essentielle. Ils pourraient provenir d'une déshydratation des alcools correspondants, lors d'un chauffage intense.

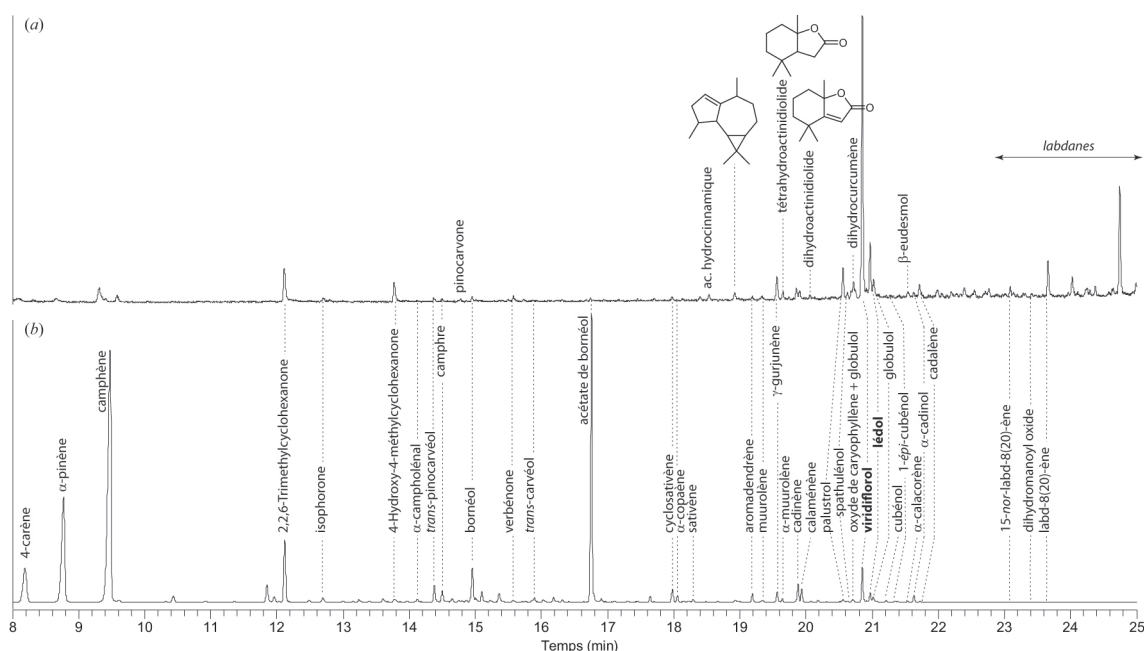


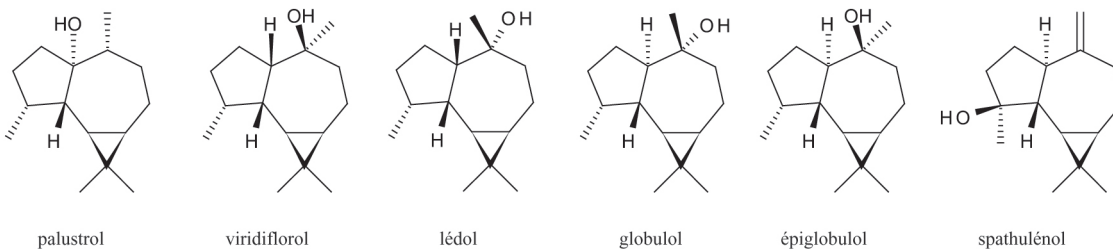
Figure 1 : Chromatogrammes partiels de (a) l'échantillon archéologique et (b) d'une huile essentielle de *Cistus ladanifer* commerciale.

Figure 1: Partial chromatograms of (a) the archaeological sample, and (b) a commercial essential oil of *Cistus ladanifer*.

Les deux extraits sont bruts et non dérivés.

Both extracts are analysed as crude and non derivated.

Alcools sesquiterpéniques à structure aromadendrane



Hydrocarbures sesquiterpéniques insaturés à structure aromadendrane

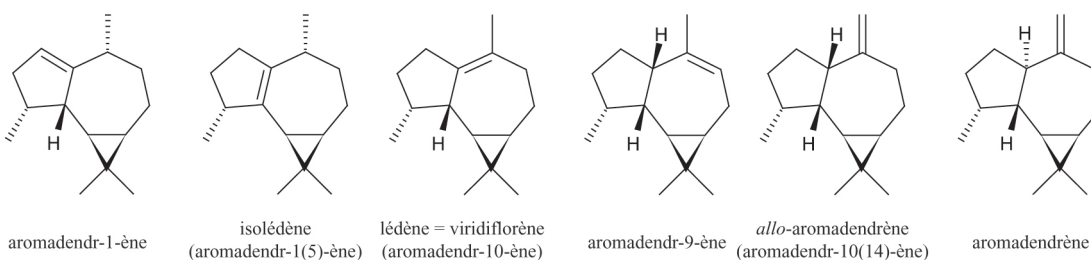


Figure 2 : Principaux sesquiterpènes identifiés dans l'échantillon archéologique et l'huile essentielle de *Cistus ladanifer* actuelle.

Figure 2: Main sesquiterpenoids identified in the archaeological sample and in the essential oil from actual *Cistus ladanifer*.

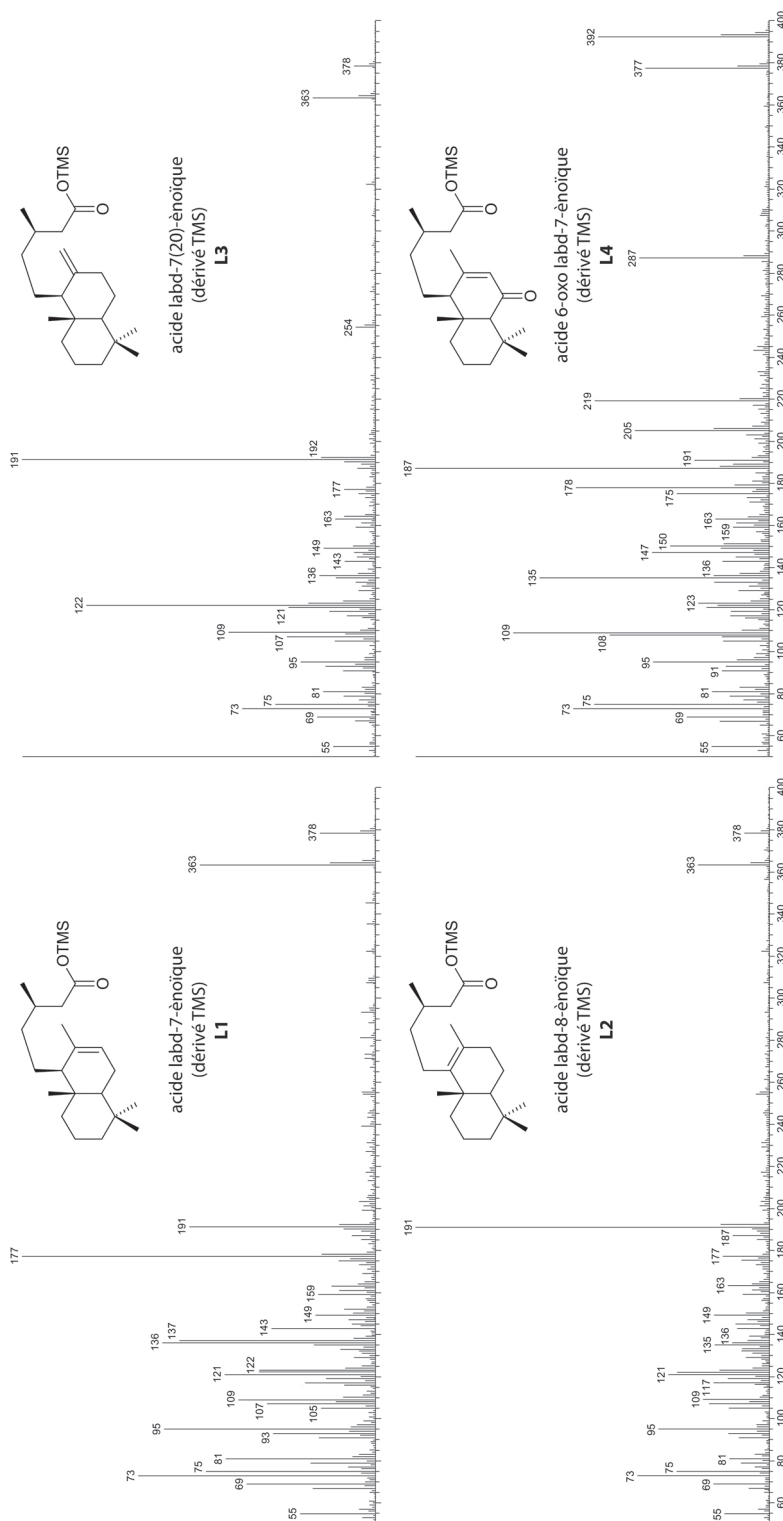


Figure 4 : Spectres de masse des quatre principaux marqueurs acides labdéniques (dérivés triméthylsilylés, EI 70 eV).
 Figure 4. Mass spectra of the four main markers labdenoic acids (trimethylsilylated products, EI 70 eV).

| Abrév. | t_R (min) | Masse moléculaire | Pic de base | Composé | Echant. archéo. | Cistus ladanifer |
|---------------|-------------|-------------------|-------------|--|-----------------|------------------|
| LA1 | 28.81 | 376 | 119 | Acide labda-6,8(20)-dièn-15-oïque | 0.6 | – |
| LA2 | 28.02 | 378 | 177 | Acide labd-8(20)-èn-15-oïque | 41.6 | 27.6 |
| LA3 | 28.06 | 378 | 191 | Acide labd-8-èn-15-oïque | 11.1 | 4.8 |
| LA4 | 28.33 | 378 | 191 | Acide labd-7-èn-15-oïque | 1.2 | 4.1 |
| LA5 | 28.75 | 374 | 187 | Acide labdatriénoïque | 4.6 | 6.4 |
| LA6 α | 29.82 | 392 | 187 | Acide 6-oxocativique (isomère) | – | 31.5 |
| LA6 β | 29.90 | 392 | 187 | Acide 6-oxocativique | 100.0 | 100.0 |
| LA7 | 30.34 | 392 | 233 | Acide 7-oxo labd-8-èn-15-oïque | 15.3 | 17.1 |
| LA8 | 30.46 | 464 | 277 | Acide hydroxy labdadièn-15-oïque | 9.8 | 10.7 |
| LA9 | 31.10 | 390 | 135 | Acide 7-oxo labdadièn-15-oïque | – | 2.4 |
| LA10 | 31.14 | 392 | 205 | Acide 3-oxocativique | 12.6 | – |
| LA11 α | 31.82 | 450 | 231 | Acide 6 α -acetoxy 7-oxo labd-8-en-15-oïque | – | 6.3 |
| LA11 β | 31.87 | 450 | 231 | Acide 6 β -acetoxy 7-oxo labd-8-en-15-oïque | 10.4 | 18.0 |

Tableau 4 : Proportions relatives des acides labdaniques présents dans l'échantillon archéologique et dans un extrait de *Cistus ladanifer* moderne (fractions acides triméthylsilylées).

Table 4: Relative proportions of labdanic acids in the archaeological sample and in an extract of modern *Cistus ladanifer* (acidic fractions trimethylsilylated).

L'échantillon non dérivé présente aussi une proportion importante d'alcools diterpéniques et de leurs dérivés, principalement issus des oxydes de sclaréol et de manool (figure 1).

Contrairement aux marqueurs déjà cités, la famille chimique des labdanes est beaucoup plus spécifique des cistes. Son étude nécessite la préparation de l'extrait, notamment sa dérivatisation pour rendre les molécules compatibles avec la phase séparative recouvrant l'intérieur de la colonne capillaire de chromatographie. Habituellement, les fractions sont méthylées, mais les protocoles opératoires utilisés mettent en œuvre des réactifs souvent agressifs. Le trifluorure de bore (BF₃) ou l'acide sulfurique (H₂SO₄) en solution dans le méthanol sont à proscrire, car ces acides de Lewis provoquent des réarrangements moléculaires, incompatibles avec la détermination rigoureuse de la structure moléculaire des marqueurs natifs (Garnier, 2003, p. 148). De même, le TMAH, utilisé pour l'analyse par thermochimie, engendre des produits secondaires de méthylation, tout comme le mélange MeI/KOH/DMSO (Ciucanu, 1984). Bien que les bases de données renferment les spectres de masse des acides méthylés, nous avons opté pour la dérivatisation par triméthylsilylation par un réactif doux (pyridine : BSTFA, 1:10 v/v), donnant les acides triméthylsilylés.

La séparation sur colonne aminopropyle permet d'isoler les acides labdaniques, isolés dans la fraction acide (de

Pascual Teresa *et al.*, 1982 et 1983; Weyerstahl *et al.*, 1998); les alcools labdaniques, ou labdanols, de la fraction neutre sont purifiés par chromatographie flash.

Les acides labdéniques sont présents sous forme d'association des trois isomères 7, 8 et 8(20) de l'acide labdèn-15-oïque, de masse moléculaire 378, respectivement LA4, LA3 et LA2 (figure 4). Majoritairement présents sous forme d'acides libres, ils sont aussi identifiés en tant qu'esters méthylique et éthylique, confortant l'hypothèse d'une transestérification des acides libres suggérée *supra*. L'acide 6-oxocativique (LA6 β), dérivé oxydé de l'acide labd-7-èn-15-oïque, est caractérisé par ses pics principaux à *m/z* 109, 135, 187, 205 et 287. Le tableau 4 montre la similitude des compositions en acides labdaniques de l'échantillon ancien et de la résine actuelle de *C. ladanifer* de référence. La dégradation naturelle de la résine archéologique se traduit essentiellement par des équilibres thermodynamiques déplacés vers la formation des composés les plus stables; ainsi les épimères α et β des composés LA6 et LA11 s'isomérisent en composés β , plus stables. Aucun phénomène net d'oxydation n'est observé, garant d'une excellente similarité entre les profils chromatographiques des artefacts moderne et ancien.

Dans la fraction neutre, plusieurs composés dérivent du sclaréol et du manool, notamment leurs dérivés cycliques, les oxydes C₁₈H₃₀O, présents chacun sous deux formes, normale et *épi* (figure 3). Un des composés les plus pertinents

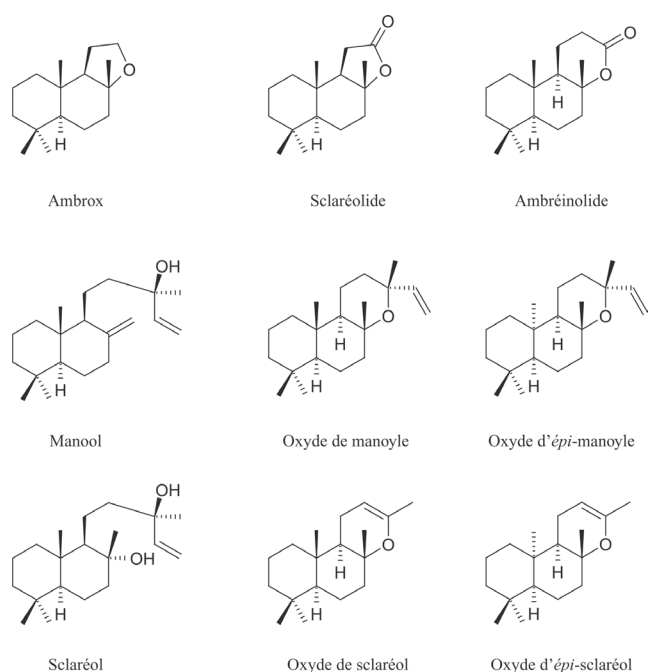


Figure 3: Structures des principaux dérivés du sclaréol et du manool identifiés.

Figure 3: Chemical structures of the main derivatives identified of sclareol and manool.

est l'ambrox, composé clé de l'odeur d'ambre gris. Produit de dégradation du sclaréol, il n'a été identifié à ce jour que dans la sauge sclarée (*Salvia sclarea* L., Lamiacées), l'huile de ladanum extraite de *Cistus ladaniferus*, et l'huile de cyprès (*Cupressus sempervirens* L., Cupressacées). L'oxyde de manoyle est surtout présent sous sa forme hydrogénée (oxyde de dihydromanoyle). Les labdanes neutres sont principalement les labdèn-15-ols homologues des acides LA2, LA3 et LA4, identifiés en très faible quantité dans les deux échantillons, archéologique et moderne. Plusieurs dérivés de l'oxyde de dihydromanoyle (temps de rétention t_R 28.83 et 29.17 min) et de manoyle (t_R 29.77 min), et des composés aux pics intenses caractéristiques des labdanes (m/z 109, 135, 205...) ont été détectés mais incomplètement identifiés, faute de bases de données suffisantes. Des purifications et fractionnements supplémentaires par chromatographie sur colonne de silice ont été menés sur la résine ancienne, permettant d'identifier une centaine de constituants chimiques. En revanche, la littérature prolixe, sur les constituants neutres, ne permet pas ici de comparaison directe.

CONCLUSION

Nos résultats ont confirmé qu'il n'était pas pertinent de comparer la structure moléculaire d'un échantillon archéologique à celle d'une huile essentielle actuelle, d'autant que les principes volatils constitutifs de cette dernière sont particulièrement susceptibles de s'évaporer au cours de l'enfouissement. Sur le plan des méthodes, l'étude comparative des constitutions chimiques de l'échantillon de résine archéologique et de résine de *Cistus ladanifer* moderne authentique a révélé une bonne adéquation entre les profils chromatographiques des fractions brutes, acides et neutres des deux artefacts. Après un travail de référencement et d'analyse de résines de différentes espèces de cistes actuelles, l'identification de plusieurs séries de monoterpènes, de sesquiterpènes, d'acides labdaniques et de labdanes neutres, a permis pour la première fois l'authentification d'une résine de *Cistus ladanifer* en contexte archéologique, pour une datation relativement haute (VI^e-V^e s. av. J.-C.). La présence de marqueurs caractéristiques des cires épicuticulaires et d'esters méthyliques montre que le végétal récolté aurait été chauffé à sec, puis mis dans une solution alcoolique, ce qui indiquerait un processus de préparation complexe. De plus, l'absence de composés acides gras, stérols ou triterpènes supplémentaires en quantité notable assure que la résine récoltée n'a été mélangée à aucun autre matériau organique de type résine, huile, graisse, ou cire d'abeille. L'échantillon pourrait correspondre à une préparation médicinale; Dioscoride témoigne de l'emploi de ladanum dans du vin contre les diarrhées, notamment et une recette du P. Berl. Moller indique que le ladanum utilisé en onction contre la chute des cheveux doit être macéré dans du vin sec (Mouget, 1993, p. 35).

L'identification de la résine comme du *Cistus ladanifer* impliquerait un approvisionnement local et/ou régional pour la matière première. Il paraît plausible que les populations antiques carthaginoises aient utilisé dès le VI^e-V^e siècles une ressource végétale disponible localement comme substitut du ladanum de la Méditerranée orientale. L'hypothèse alternative (un ladanum produit d'origine occidentale qui se serait ensuite diffusé vers l'Orient) semble, en effet, peu cohérente avec les sources écrites antiques. Telle quelle, la découverte atteste du rôle du ladanum, en tant que résine de cistes, dans les rites ou offrandes funéraires et de sa diffusion en Méditerranée occidentale avant l'âge classique.

Remerciements

Nous remercions chaleureusement le Conseil d'administration du musée Fragonard (Grasse, Alpes-Maritimes) pour avoir permis l'analyse de l'échantillon et M^{me} Monique Tillot, fille de M. Lucien Fatter, pour les éclairages apportés à l'histoire du spécimen, ainsi que le domaine de Rayol (Canadel-sur-Mer, Var) et Jacques-Henri Leprince, botaniste, qui nous ont fourni l'essentiel des échantillons modernes. Les analyses par couplage à la spectrométrie de masse ont pu être réalisées grâce au soutien du Conseil général du Puy-de-Dôme. Que soit aussi remercié le rapporteur Charlène Bouchaud pour ses conseils et la qualité de sa relecture.

Bibliographie

- ALDEBRANDIN DE SIENNE. *Livre de physique. Le régime du corps*, Lyon 1481, ms 976. *Le régime du corps de maître Aldebrandin de Sienne, texte français du 13^e siècle publié pour la première fois d'après les manuscrits de la Bibliothèque nationale et de la Bibliothèque de l'Arsenal avec variantes, glossaires et reproduction de miniatures*. Éd. Louis Landouzy et Roger Pépin, Paris, 1911.
- ANGELOPOULOU D., DEMETZOS C., PERDETZOGLU D., 2001. An interpopulation study of the essential oils of *Cistus parviflorus* L. growing in Crete (Greece). *Biochemical Systematics and Ecology*, 29 (4): 405-415.
- ANGELOPOULOU D., DEMETZOS C., PERDETZOGLU D., 2002. Diurnal and seasonal variation of the essential oil labdanes and clerodanes from *Cistus monspeliensis* L. leaves. *Biochemical Systematics and Ecology*, 30: 189-203.
- ARNOLD-APOSTOLIDES N., 1991. *Ethnobotanique et ethnopharmacologie de la flore de Chypre et de l'est méditerranéen*, Publications du Centre régional de Phytosociologie, Bailleul (6 vol.).
- ASMADI M., KAWAMOTO H., SAKA S., 2011. Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92: 417-425.
- BARBE, 1693. *Le Parfumeur François, qui enseigne toutes les manières de tirer les odeurs des fleurs et à faire toutes sortes de compositions de parfums par le Sieur Barbe, parfumeur*. P. Marret, Amsterdam.
- BELLELI V., 2008. Le parfum dans les tombes orientalisantes étrusques. In VERBANCK-PIÉRARD A., MASSAR N., FRÈRE D. (dir.), *Parfums de l'Antiquité. La rose et l'encens en Méditerranée*. Musée royal de Mariemont: 111-119.
- BELON P., 1555. *Les observations de plusieurs singularités & choses mémorables, trouvées en Grèce, Asie, Judée, Égypte, Arabie, & autres pays étrangers, rédigées en trois livres, Revues derechef, & augmentées de figures, avec une nouvelle table de toutes les matières traitées en iceux*, Anvers, Jean Steelsius (C. Plantin).
- BUXÓ R., 1997. *Arqueología de las plantas*. Crítica, Barcelona.
- CHARTERS S., EVERSHERD R. P., BLINKHORN P. W., DENHAM V., 1995. Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics. *Archaeometry*, 37: 113-127.
- CHOMEL J.-B., 1730. *Abrégé de l'histoire des plantes usuelles...*, J. Clouzier, Paris (3 vol.).
- CIUCANU I., KEREK F., 1984. A simple and rapid method for the permethylation of carbohydrates. *Carbohydrate Research*, 131: 209-217.
- CIUFFARELLA L., 1998. Palynological analyses of resinuous materials from the roman mummy of Grottarossa, second century A.D.; a new hypothesis about the site of mummification. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 103: 201-208.
- CIVIL M., GELB I.J., OPPENHEIM L., REEVES E. (dir.), 1973. *CAD, Chicago Assyrian Dictionary*, The Assyrian dictionary of the Oriental Institute of the University of Chicago, Oriental institute, Chicago, vol. IX, L.
- D'AMORE P., 2003. Profumo per gli dei, profumo per gli uomini. In *Aromatica: Essenze, Profumi e Spezie tra Oriente e Occidente*, Roma, Museo Nazionale d'Arte Orientale 7 maggio-8 luglio 2003, E. de Rosa, Rome: 41-46.
- DAVIS P.H., 1965. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*, Edinburgh University Press, Edinburgh (11 vol., 1965-1985).
- DEFORCE K., 2006. The historical use of ladanum. Palynological evidence from 15th and 16th century cesspits in northern Belgium. *Vegetation History and Archaeobotany* 15: 145-148.
- DEMOLY J.-P., RECODER P.M., 1993. Cistaceae. In CASTROVIEJO S. et al. (éd.), *Flora Iberica. Plantas Vasculares de la Peninsula Ibérica e Islas Baleares*. Real Jardín Botánico, CSIC, Madrid, vol. III, Livre XVII: 318-436.
- DE PASCUAL TERESA J., BELLIDO I. S., BASABE P., MARCOS I. S., RUANO I. F., URONES J. G., 1982. Labdane diterpenoids from *Cistus ladaniferus*. *Phytochemistry*, 21, (4): 899-901.
- DE PASCUAL TERESA J., URONES J. G., MARCOS I. S., NUNEZ L., BASABE P., 1983. Diterpenoids and flavonoids from *Cistus palinxae*. *Phytochemistry*, 22, (12): 2805-2808.
- DEMETZOS C., MITAKU S., SKALTSOUNIS A.L., COULADIS M., HARVALA C., LIBOT F., 1994. Diterpene esters of malonic acid from the resin "ladano" of *Cistus creticus*, *Phytochemistry*, 35(4): 979-981.
- DEMETZOS C., STAHL B., ANASTASSAKI T., GAZOULI M., TZOUVELEKIS L., RALLIS M., 1999. Chemical analysis and antimicrobial activity of the resin ladano, of its essential oil and of the isolated compounds. *Planta Med.*, 65: 76-78.
- DEMETZOS C., KATERINOPOULOS H., KOUVARAKIS A., STRATIGAKIS N., LOUKIS A., EKONOMAKIS C., SPILIOTIS V., TSAKNIS J., 1997. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Cistus creticus* subsp. *eriocephalus*. *Planta medica*, 63: 477-479.
- DEMETZOS C., ANASTASSAKI T., PERDETZOGLU D., 2002a. A chemometric interpopulation study of the essential oils of

- Cistus creticus* L. growing in Crete (Greece). *Zeitschrift für Naturforschung*, 57 (1-2): 89-94.
- DEMETZOS C., ANGELOPOULOU D., PERDEZOGLOU D., 2002b. A comparative study of the essential oils of *Cistus salvifolius* in several populations of Crete (Greece). *Biochemical Systematics and Ecology*, 30: 651-665.
- D0 = *Pedanius Dioscorides of Anazarbus. De materia medica*, trad. Lily Y. Beck (Alturtumswissenschaftlichen Texte und Studien, 38), Hildesheim, Olms, 2005.
- DODINET E., 2008. Le rôle des substances parfumées dans leurs fonctions matérielles et symboliques au Proche-Orient à l'Âge du Bronze (3400-1300 avant notre ère). In BODIQU L. et FRÈRE D. (dir.), *Parfums et odeurs dans l'Antiquité*, Rennes, PUR, publié avec le soutien du laboratoire HeRMA de l'Université de Poitiers: 119-127.
- EA: El-Amarna, se réfère à la numérotation des lettres dans VAB 2/1 (*Vorderasiatische Bibliothek*, vol. 2, J.A. Knudtzon, *Die Armana-Tafeln*, Anmerkungen und Register bearbeit von O. Weber und E. Ebeing, 1-2, Leipzig, 1907-1915, réimprimé Aalen, 1964) et dans Rainey, AOAT (*Alter Orient und Altes Testament*), *Sonderreihe*, Neukirchen-Vluyn, 8.
- EBELING E., 1950. *Parfümrezepte und kulturelle Texte aus Assur*, (Sonderdruck aus *Orientalia* 17-19), Pontificium Institutum Biblicum, Rome.
- EGLINTON G., GONZALEZ A. G., HAMILTON R. J., RAPHAEL R. A., 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic survey. *Phytochemistry*, 1: 89-102.
- FAURE P., 1987. *Parfums et aromates de l'Antiquité*. Fayard, Paris.
- FIELDING J., TURLAND N., 2005. *Flowers of Crete*, edited by B. Mathew, Royal Botanic Garden, Kew.
- GARCÍA-SÁNCHEZ E., 1998. Les techniques de distillation de l'eau de rose à al-Andalus. In GYSELEN R. (dir.), *Res Orientales XI, Parfums d'Orient*, Groupe pour l'Etude de la Civilisation du Moyen-Orient, Bures-sur-Yvette: 125-140.
- GARNIER N., 2003. Analyse structurale de matériaux organiques conservés dans des céramiques antiques. Apports de la chromatographie et de la spectrométrie de masse. Thèse de doctorat de Chimie, Paris, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- GREUTER W., BURDET H. M., LONG G. (éd.), 1984. *Med-Checklist. A critical inventory of vascular plants of the circum-mediterranean countries*, Conservatoire et Jardins botaniques de la ville de Genève, Genève.
- GUIBOURT N. J.-B.G., 1850. *Histoire naturelle des drogues simples ou cours d'histoire naturelle*. J.-B. Baillière, Paris.
- HEPPER N., 1992. *Baker Encyclopedia of Bible Plants: Flowers and Trees, Fruits and Vegetables, Ecology*, Leicester, Inter Varsity Press.
- HEPPER N., 1987. Trees and shrubs yielding gums and resins in the ancient Near East. *Bulletin of Sumerian Agriculture*, 3: 107-114.
- HÉRODOTE. *Histoires*, Livre III: Thalie, texte établi et traduit par P.E. Legrand, Collection des universités de France Série grecque, Les Belles Lettres, 1939.
- LUCAS A., 1911. Preservative materials used by the Ancient Egyptians in Embalming, Survey Department Papers n° 12, *National Printing Department*, Le Caire.
- LUCAS A., HARRIS J.R., 1962. *Ancient Egyptian materials and industries*, 4^e éd., Londres, Histories & Mysteries of Man Ltd, 1962.
- MEIKLE R.D., 1985. *Flora of Cyprus*, the Bentham-Moxton Trust, Royal Botanic Garden, Kew (2 vol.)
- MARIOTTI J.-P., TOMI F., CASANOVA J., COSTA J., BERNARDINI A. F., 1997. Composition of the Essential Oil of *Cistus ladaniferus* L. Cultivated in Corsica (France). *Flavour and Fragrance Journal*, 12: 147-151.
- MORAN W.L (trad.), 1987. *Les lettres d'El-Amarna. Correspondance diplomatique du pharaon*, traduction de W.L. Moran avec la collaboration de V. Haas et G. Wilhem. Traduction française de D. Collon et H. Cazelles, éd. Du Cerf, Paris.
- MOUGET C., 1993. Ciste et ladanum, les utilisations antiques et leur héritage. In AMOURETTI M.-C. et COMET G. (éd.), *Des hommes et des plantes. Plantes méditerranéennes, vocabulaire et usages anciens, Table ronde, Aix-en-Provence*, mai 1992, Aix-en-Provence, Université de Provence (= Cahier d'Histoire des techniques, 2): 27-44.
- MÜLLER W.W., 1997. Namen von Aromata im antiken Süd-arabien. In AVANZINI A. (éd.), *Profumi d'Arabia. Atti del convegno*, « L'Erma » di Bretschneider, Rome: 193-210.
- PITTON DE TOURNEFORT J., 1718. *Relation d'un voyage au Levant, fait par ordre du Roi, contenant l'Histoire Ancienne & Moderne de plusieurs Isles de l'Archipel, de Constantinople, des Côtes de la Mer Noire, de l'Arménie, de la Géorgie, des Frontières de Perse & de l'Asie Mineure. Avec Les Plans des Villes et Lieux considérables; le Génie, les Mœurs, le Commerce & la Religion des differens Peuples qui les habitent; et l'Explication des Médailles & Monuments Antiques*, Amsterdam, aux dépens de la Compagnie, Lyon, Anisson et Posuel, 3 vol. in 8° (pour une édition récente, *Voyage d'un botaniste*, La Découverte, Maspéro, Paris, 1982, 2 vol.).
- PLINE L'ANCIEN. *Histoire naturelle*, Livre XII (Des arbres exotiques), texte établi, traduit et commenté par A. Ernout, Collection des universités de France Série latine, Les Belles Lettres, Paris, 1949.
- PLINE L'ANCIEN. *Histoire naturelle*, Livre XXIV (Des arbres médicinaux), texte établi, traduit et commenté par J. André, Collection des universités de France Série latine, Les Belles Lettres, 1972.
- PLINE L'ANCIEN. *Histoire naturelle*, Livre XXVI (Remèdes fournis par les plantes), texte établi, traduit et commenté par A. Ernout et R. Pépin, Collection des universités de France Série latine, Les Belles Lettres, 1957.

- PROSPER ALPIN, 1629. *De Plantis exoticis libri duo studio et opera Alpini filii* (« Deux livres sur les plantes exotiques publiés par les soins d'Alpin fils »), Giovanni Guerigli. Venise.
- RAMALHO P.S., DE FREITAS V.A.P., MACEDO A., SILVA G., SILVA A.M.S., 1999. Volatile components of *Cistus ladanifer* leaves. *Flavour and Fragrance Journal*, 14: 300-302.
- ROBLES C., GARZINO S., 1998. Essential oil composition of *Cistus albidus* leaves. *Phytochemistry*, 48: 1.
- ROBLES C., GARZINO S., 2000. Intraspecific variability in the essential oil composition of *Cistus monspeliensis* leaves. *Phytochemistry*, 53 (1): 71-75.
- ROBLES C., BOUSQUET-MELOU A., GARZINO S., BONIN G., 2003. Comparison of essential oil composition of two varieties of *Cistus ladanifer*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 31: 339-343.
- ROVIRA I BUENDIA N., 2000. Semillas y frutos arqueológicos del yacimiento calcolítico de La Pilas (Mojácar, Almería), *Complutum*, 11: 191-208.
- SAVARY J., 1742. *Dictionnaire universel de commerce contenant tout ce qui concerne le commerce qui se fait dans les quatre parties du monde par terre, par mer, de proche en proche, & par des voyages de long cours, tant en gros qu'en détail...*, ouvrage posthume du sieur J. Savary, édité par M. P.-L. Savary, héritiers Cramer & Frères, Genève (2 vol.).
- STIKA H.-P., 1998. Botanische Untersuchungen in der Bronzezeitlichen Höhensiedlung Fuente Álamo. *Madriider Mitteilungen*, 29: 23-75.
- STIKA H.-P., JURICH B., 1998. Pflanzenreste aus der Probegrabung 1991 im Bronzezeitlichen siedlungsplatz Elb Argar, Prov. Almería, Südostspanien. *Madriider Mitteilungen*, 39: 35-48.
- STIKA H.-P., JURICH B., 1999. Kupferzeitliche Pflanzenreste aus Almizaraque und Las Pilas, Prov. Almería, Südostspanien. *Madriider Mitteilungen*, 40: 72-79.
- TEIXEIRA S., MENDES A., ALVES A., SANTOS L., 2007. Simultaneous distillation-extraction of high-value volatile compounds from *Cistus ladanifer* L. *Analytica Chimica Acta*, 584: 439-446.
- THÉOPHRASTE. *Peri Phytion Historia. Recherches sur les plantes*. Tome III, Livres V et VI, texte établi et traduit par Suzanne Amigues, Collection des universités de France, Série grecque, les Belles Lettres, Paris.
- Urk. = *Urkunden der 18. Dynastie* (4^e partie dans les séries *Urkunden des ägyptischen Altertum*), Kurt Heinrich Sethe pour les fasc. 16-22 et Hans Wolfgang Helck pour les fasc. 17-22, 1955-1958).
- VALMONT DE BOMARE, 1768. *Dictionnaire raisonné universel d'histoire naturelle*, chez l'auteur, Yverdon (12 vol.).
- VAT: Vorderasiatische Teil, der Staatliche Museen à Berlin.
- WARBURG E.F., 1968. *Cistus* L. In TUTIN T.G., HEYWOOD V.H., BURGESS N.A., MOORE D.M., VALENTINE D.H., WALTERS S.M., WEBB D.A. (éd.), *Flora Europaea*, vol. 2. Cambridge University Press, Cambridge: 282-285.
- WEYERSTAHL P., MARSCHALL H., WEIRAUCH M., THEFELD K., SURBURG H., 1998. Constituents of commercial Labdanum oil. *Flavour and Fragrance Journal*, 13: 295-318.
- ZIMMERN (von) H., 1917. *Akkadische Fremdwörter als Beweis für babylonischen Kultureinfluss*, 2^e éd., J.C. Hinrichs, Leipzig.
- ZOHARY M., 1966. *Flora Palaestina*, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jérusalem (2 vol.).
- ZOHARY M., 1982. *Plants of the Bible. A complete handbook to all the plants with 200 full-color plates taken in the natural habitat*, Cambridge University Press, Cambridge.