

Nachweis und Identifizierung von archäologischen Fetten*

Von Rolf C. A. Rottländer **

Aus dem Institut für Urgeschichte der Universität Tübingen

Verglichen mit der Lebensmittelchemie bestehen die besonderen Aufgaben des Fettnachweises in archäologischen Funden darin, möglichen Veränderungen der Fettsäureketten durch die Bodenlagerung Rechnung zu tragen. Doch müssen Veränderungen in der prozentualen Zusammensetzung nicht unbedingt auftreten. Es gibt genügend Beispiele vor allem aus zoologisch bestimmten subrecenten Knochen dafür, daß zwar die Gesamtfettmenge drastisch reduziert ist, der verbliebene Rest aber unwesentlich verändert erscheint. Im Falle der Veränderung läßt sich auf empirischer Grundlage von zwei Seiten her eine Lösungsmöglichkeit anstreben: Reine Fettsäuremethylester und rezente Fette überläßt man der Einwirkung der natürlichen Umwelt und analysiert nach einiger Zeit auf stattgefundene Veränderungen. Da wegen der vergleichsweise kurzen Zeit so nur einleitende Umwandlungen faßbar sind, geht man gewissermaßen von der anderen Seite aus: Bei archäologischen Funden hat genügend Zeit zur Umwandlung zur Verfügung gestanden. Aus Objekten, die vom Archäobotaniker als Samen bestimmter Pflanzen oder vom Archäozoologen als Knochen bestimmter Tiere identifiziert wurden, werden die Fette extrahiert und mit rezenten Fetten verglichen. Besonders durch die Altersstaffelung der Funde werden Umwandlungswege sichtbar.

Einleitend sei kurz dargelegt, welche Gründe uns veranlaßten, Fettanalysen durchzuführen. Unser eigentliches Anliegen vor wenig mehr als sieben Jahren war es, mehr Erfahrungen über die ehemaligen Inhalte neolithischer Gefäße zu sammeln. Obwohl „angebackene“ Speisereste gar nicht so selten sind, findet man nicht regelmäßig pflanzliches Gewebe. Wir entschlossen uns deshalb, solche Krusten chemisch zu untersuchen. Ein entsprechender Antrag an die VW-Stiftung wurde gestellt und genehmigt.

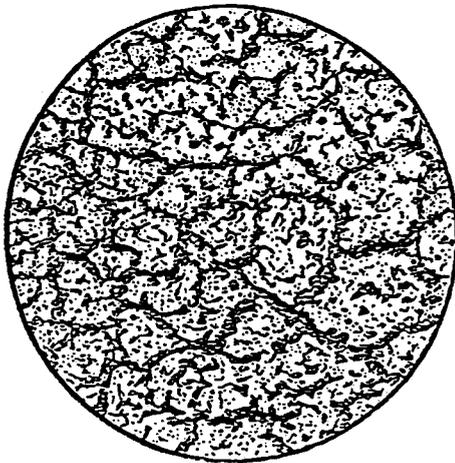


Abb. 1. Angebackene Speisereste

Zunächst untersuchten wir systematisch die thermische Stabilität von Proteinen, Zucker, Stärke, Cholesterin und auch Fetten. Die Ergebnisse waren weitgehend enttäuschend: Bei der Bräunung der Speisen zersetzen sich Proteine, Zucker und Stärke. Cholesterin ist etwas beständiger. Die einzige Stoffklasse, die unter günstigen Umständen bis etwa 400°C relativ stabil ist, ist die der Fette. Mit diesem Befund war die Forschungsrichtung vorgezeichnet.

* Vortrag anlässlich der 39. DGF-Vortragstagung in Hannover am 27. September 1983.

** Anschrift des Verfassers: Dr. Dr. R. Rottländer, Universität Tübingen, Institut für Urgeschichte (Jägerische Archäologie), Schloß, 7400 Tübingen 1.

Indication and Identification of Archaeologic Fats

In comparison to the food chemistry, the special tasks of fat indication in archaeological discoveries consist in regarding possible changes of the fatty acid chains by soil storage. But changes of the composition expressed as percentages need not inevitably occur. There are many examples especially from zoologically determined subrecent bones that the total fat amount is indeed highly reduced, but the remaining residue seems insignificantly altered. In case of alteration on an empiric basis a solution possibility can be achieved from two sides: pure fatty acid methylates are left to the effects of the natural environment. After some time the occurred changes are analysed. Since because of the relatively short period only introducing changes can be determined, you start from the other end: For archaeological findings enough time for changes has been available. Fats are extracted from objects which were identified by an archaeobotanist as seeds of certain plants or by an archaeozoologist as bones of certain animals and compared with recent fats. Ways of conversion get visible especially by a graduation of the findings according to the age.

Die prozentualen Anteile der Fettsäuren sollten Zuordnungen gestatten, sofern

- noch genügend Fett in den archäologischen Funden vorhanden ist,
- dieses Fett sich entweder nicht zersetzt hatte oder die Art des Abbaus bekannt ist.

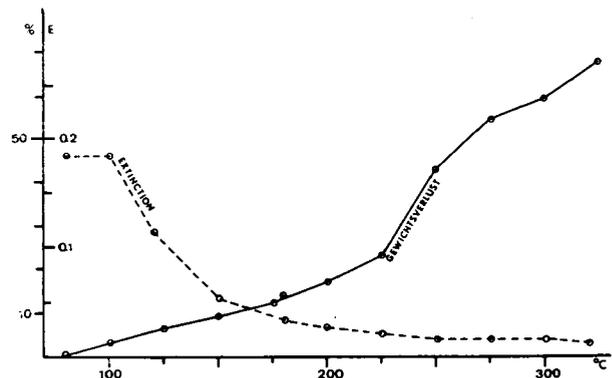


Abb. 2. Thermische Zersetzung von Casein

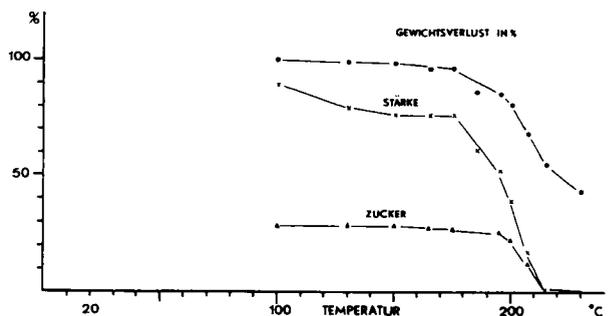


Abb. 3. Thermische Zersetzung von Stärke

Die Dünnschichtchromatographie auf DC-Platten im Nano-Bereich erwies sich als hinreichend empfindlich für die Suche nach Cholesterin. Die Substanzmengen, die aus den angebrannten Krusten zu isolieren waren, liegen im 10 mg-Bereich. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, daß nicht nur in den Krusten, sondern auch in den porösen neolithischen Gefäßscherben Fettreste vorhanden waren.

Aus Scherben von 2 bis 10 g lassen sich meist zwischen 1 und 10 mg Substanz gewinnen. Dies geschieht am besten im *Saxhlet*-Apparat durch Extraktion mit Methanol/Benzol 1:1 über 6 bis 10 Stunden. Kalkseifen bleiben zurück. Das Methanol dient dazu, Wasserverträglichkeit zu bewirken, da die von der Ausgrabung her feuchten Proben nur durch Liegen an der Luft getrocknet werden dürfen. Erhitzen im Trockenschrank führt nachweislich zu einer Oxidation der Fettreste.

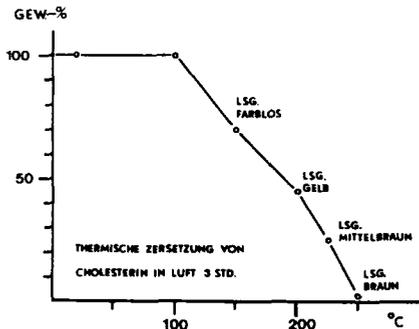


Abb. 4. Thermische Zersetzung von Cholesterin

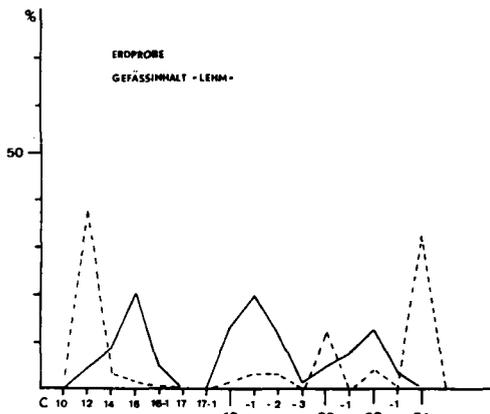


Abb. 5. Fettsäure-Zusammensetzung des lehmigen Gefäßinhalts ---- und der Erdprobe ———

Absichtlich wurde bisher von Substanz gesprochen, denn das extrahierte Produkt ist alles andere als ein reines Fett. Es ist im Extrakt zwischen etwa 10 und 30% vorhanden. Der Rest besteht aus Fettalkoholen, Sterinen, Ketonen, Aldehyden und nicht identifizierten organischen Substanzen.

Ganz bewußt haben wir inzwischen die anfänglichen Reinigungsversuche aufgegeben, da die in der Lebensmittelchemie angewandte Reinigung über die Kalksalze bei archäologischen Proben zu verlustreich ist. Darüber hinaus besteht die Gefahr einer Kontamination und vor allem einer Oxidation beim Trocknen.

Das benutzte Lösungsmittel, etwa 400 bis 500 ml, wird von uns im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Natriummethylat in methanolischer Lösung umgeestert und anschließend mit Ionenaustauscher behandelt¹. Nach der Filtration wird auf weniger als 0.1 ml eingengt. Ein Teil der störenden Begleitstoffe wird mit dem Ionenaustauscher beseitigt, weil sie ausflocken.

Die Fettsäuremethylester werden im Gaschromatographen aufgetrennt, und zwar grundsätzlich nacheinander auf zwei verschieden gepackten Säulen, wozu jeweils ein Temperaturprogramm optimiert wurde. Die eine Säule trennt hauptsächlich nach Siedepunkten und trennt keine Fettsäuren mit einfachen und mehrfachen Doppelbindungen, während die andere Säule zwar nach der Zahl der Doppelbindun-

gen trennt, der Peak von C 18:3 aber so nahe am Peak von C 20 liegt, daß nach kurzer Alterung der Säule die Peaks nicht mehr hinreichend getrennt werden. Das bringt jedoch keine Probleme, weil die andere Säule C 20 sauber trennt und der Untergrund vom Integrator nicht erfaßt wird.

Auch aus einem anderen Grunde ist die Trennung über zwei Säulen nötig: da keine reinen Fettsäuremethylester aufgegeben werden, ist es theoretisch möglich, daß, vom Untergrund abgesehen, der Peak einer Fremdschubstanz mit einem Methylester zusammenfällt. Das Arbeiten mit zwei Säulen schließt die Wahrscheinlichkeit solcher Koinzidenzen so weit aus, daß sie nicht mehr stören. Die Trennung von Stereoisomeren ist bei unseren Arbeiten nicht angestrebt.

Der eigentliche Nachweis von Fettsäuren ist also nicht schwierig. Wir identifizieren die Peaks mittels kommerzieller Fettsäuremethylesterpräparate. Der Integrator liefert den Prozentanteil der einzelnen Fettsäuren an der Gesamtmenge. Solche Berechnungen brauchen nur auf einige Prozent genau zu sein, da die natürlichen Fette als biologische Produkte eine gewisse Streubreite in ihrer Zusammensetzung haben.

Schwieriger ist es herauszufinden, welches Fett ursprünglich einmal vorgelegen hat. Um dieses Ziel erreichen zu können, muß zunächst einmal sichergestellt werden, daß das aus den Krusten und Gefäßscherben isolierte Fett nicht von außen in die Proben eingedrungen ist, d. h. daß keine Kontamination vorliegt. Deshalb haben wir immer wieder das Fett aus dem Einbettungssediment und das aus den Scherben extrahierte Fett getrennt untersucht, aber nie eine Beeinflussung von außen nach innen gefunden. Auch von anderen Forschern liegt dieser Befund vor. Man darf also sicher sein, daß die aufgefundenen Fettreste Reste der ursprünglichen Nahrungsmittel sind.

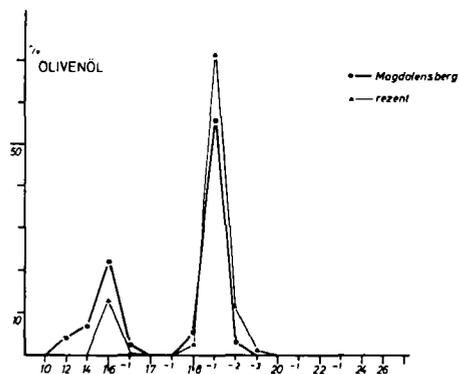


Abb. 6. Fettsäure-Zusammensetzung eines römerzeitlichen Olivenöls (Magdalensberg/Klagenfurt) und eines rezenten Olivenöls

Sofern diese Fette unverändert in ihrer Zusammensetzung sind, bereitet die Identifizierung keine Schwierigkeiten.

Es finden sich tatsächlich Fette, die zwar in ihrer Menge stark reduziert sein dürften, ihre spezifische Zusammensetzung jedoch behalten haben. Zur Identifizierung benutzen wir die Zusammensetzungen von rund 70 rezenten Vergleichsfetten, die wir in einem Katalog zusammengestellt haben.

Es bleibt der Fall zu behandeln, welche Untersuchungsmethoden erforderlich sind, wenn das Fett zersetzt ist. Es gibt keineswegs selten Fette, die so stark zersetzt sind, daß eine Identifizierung nicht möglich ist. Aber es gibt ein breites Feld mit so wenig veränderten Fetten, daß hier Ergebnisse erzielt werden könnten.

Da ergibt sich zunächst die Frage, woran man zersetzte Fette überhaupt erkennt. Eine Forschergruppe aus England hat dazu Versuche durchgeführt.^{2,3} Unter anderem brachten sie Hammelfett mit feuchter Gartenerde zusammen, um so eine den natürlichen Gegebenheiten entsprechende Infektion zu bewirken. Das ganze inkubierten sie ungefähr zwei Jahre. Von Zeit zu Zeit wurden Proben gezogen und analysiert. Erwartungsgemäß verschwanden bevorzugt die ungesättigten Fettsäuren aus dem Fett. Warum Myristinsäure prozentual zunahm, konnte nicht erklärt werden. Nach unserer Erfahrung ist ein hoher Anteil Myristinsäure ein sicheres Indiz für zersetzte Fette, obwohl diese Säure kaum durch Spaltung einer mittelständigen Doppelbindung einer entsprechend langen Fettsäure entstehen dürfte: sie müßte 28 C-Atome haben. Wahrscheinlich bleibt Myristinsäure unangegriffen zurück.

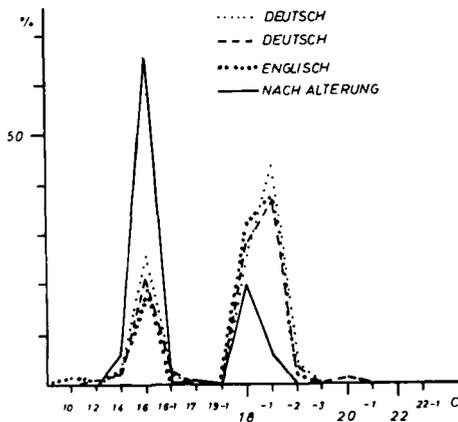


Abb. 7. Fettsäure-Zusammensetzung von Hammeltalg

Wir haben eine ähnliche Reihe von Versuchen durchgeführt, indem wir Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester in Benzol gelöst einfach an der Luft stehen ließen. Verdampftes Benzol wurde täglich ersetzt. Biologisch bedingte Umsätze sind bei dieser Versuchsanordnung kaum zu erwarten, jedoch Oxidationsprozesse autokatalytischer Natur. Die Esterbindung wurde nicht aufgespalten. Proben wurden möglichst täglich gezogen und analysiert.

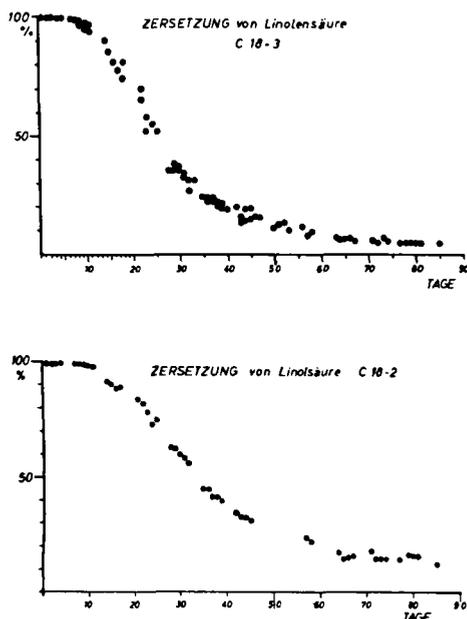


Abb. 8. Zersetzung von Linolsäure und Linolensäure an der Luft

Nach einer Latenzperiode von ca. 10 Tagen begann die Umsetzung sichtbar zu werden, beschleunigte sich zunächst, verlangsamte sich dann wieder und kam nach rund 70 Tagen wieder zum Erliegen. Dabei wurde nicht alle Ausgangssubstanz umgesetzt, vielmehr verblieben rund 10% Linolsäure- und knapp 5% Linolensäuremethylester. Aus dem Versuch ergab sich folgendes:

- 1) Wenn bei der Umsetzung die Reaktionsprodukte nicht entfernt werden – wie dies bei den archäologischen Proben der Fall ist –, kommt die Fettzersetzung von selbst zum Stillstand, und es besteht eine gewisse Hoffnung, auch nach sehr langer Zeit noch höher ungesättigte Fettsäuren anzutreffen.
- 2) Es entstehen ganz bestimmte Umwandlungsprodukte, die in dem Maße zunehmen, wie die Stammsubstanz abnimmt. Wir können zwar mit unseren Mitteln die neu entstehenden Stoffe nicht identifizieren, sie sind jedoch durch ihre Retentionszeiten bei vorgegebenem Temperaturprogramm reproduzierbar festgelegt. Da die verschiedenen mehrfach ungesättigten Fettsäuren jeweils nur spezifische Umwandlungsprodukte liefern, kann man von diesen Umwandlungsprodukten nahezu quantitativ wieder auf die Stammsubstanz zurückschließen. Sofern also diese durch ihre Retentionszeiten charakterisierten Stoffe in archäologischen Proben auftreten, läßt sich daraus schlußfolgern, welche Fettsäuren ursprünglich vorhanden waren und daß Zersetzung stattgefunden hat.

Abgesehen von diesen Versuchen hatten wir noch ein anderes unverzichtbares Hilfsmittel.

Bei den Ausgrabungen werden immer wieder Knochen und Sämereien gefunden, die verschiedener Zeitstellung wie Römerzeit oder Neolithikum angehören. Aus den Knochenfunden kann uns der Archäozoologe Aussagen darüber machen, zu welchem Tier sie gehören. Der Archäobotaniker kann uns Auskunft darüber geben, welche Sämereien vorliegen. Aus diesen alten Proben isolieren wir die Fette und erhalten dann mit Hilfe moderner analytischer Methoden die Zusammensetzung des alten, teilweise zersetzten Fettes. Nachdem wir so einige Erfahrung gesammelt hatten, wurden von uns Proben untersucht, deren Identität der Botaniker kannte, wir aber nicht. Aufgrund dieser Zusammenarbeit gelangen zufriedenstellende Identifizierungen.

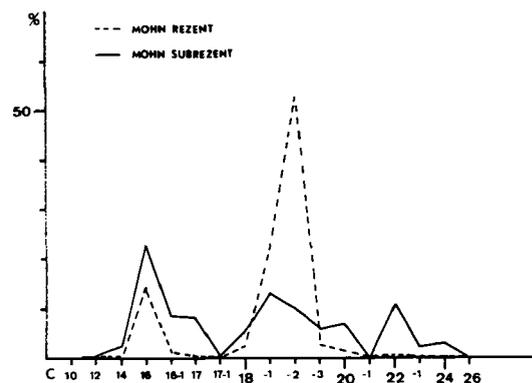


Abb. 9. Fettsäure-Zusammensetzung von Mohnöl

Es kann vorkommen, daß zu einer römischen Probe nur das rezente und neolithische Fett vorliegt. Da wir inzwischen aber Erfahrung zum Fettabbau gesammelt haben, gelingt es, die römische Zwischenstufe richtig als solche zu erkennen.

Allgemein läßt sich die Regel aufstellen, daß mit wachsender Zahl der Doppelbindungen die Wahrscheinlichkeit der oxidativen Zersetzung steigt. Ebenso steigt sie mit zuneh-

mender Konzentration der höher ungesättigten Fettsäuren. Rezenter Leinölsamen enthält je nach Herkunft 40 bis 60 % Linolensäure. In archäologischen Proben kann der Gehalt auf unter 10 % sinken.

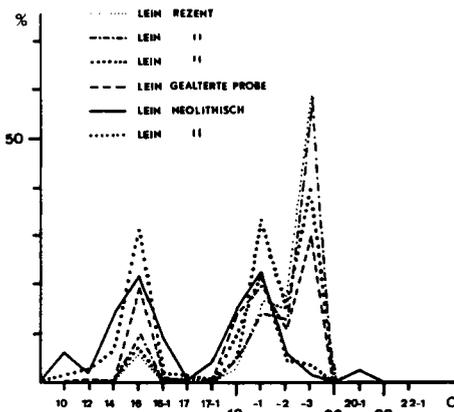


Abb. 10. Fettsäure-Zusammensetzung von Leinöl

Von solchen gealterten Fetten haben wir eine Sammlung von fast 30 verschiedenen Provenienzen.

Da ein beträchtlicher Teil der archäologischen Proben angebrannt die lange Zeit überstanden hat, haben wir verschiedene Getreide bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich zwischen 100° und 250°C getempert. Die nach mehrstündigem Tempern zu beobachtenden Änderungen in der Fettsäurezusammensetzung gestatten eine bessere Interpretation der archäologischen Funde, weil sie die Richtung der Umwandlung andeuten.

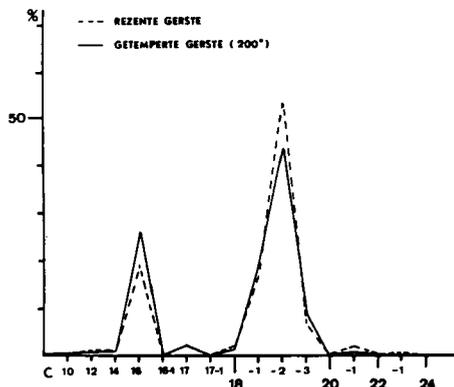


Abb. 11. Fettsäure-Zusammensetzung von Gerstenöl

Schließlich können wir uns bei der Identifizierung der Fette noch auf bestimmte Leitsubstanzen und gewonnene Erfahrungen stützen. Ein hoher, deutlich über 5 % liegender Gehalt an Erucasäure ist für Cruciferen charakteristisch. Cetylalkohol – und hier kommt uns zustatten, daß wir keine Reinigungsoperationen durchführen – findet sich in Fischfetten, begleitet von der bisweilen schwach erhaltenen Clupanodon- und Arachidonsäure. Fischfette haben meist einen besonders hohen Cholesteringehalt.

Aufgrund unserer Untersuchungen können folgende Aussagen gemacht werden: Hoher Linolensäuregehalt verbunden mit einem Linolensäuregehalt kann kein Tierfett sein; Öl aus Getreide und Baumfrüchten ist wahrscheinlicher. Pflanzenfette haben nie einen sehr hohen Palmitinsäuregehalt. Wiederkäuerfette enthalten stets mehr als 20% Stearinsäure. Entsprechend kann man bei Tierfetten mit geringerem Stearinsäuregehalt auf Fett vom Schwein oder von Vögeln schließen.

Inzwischen wurden von uns ca. 400 archäologische Fettproben untersucht.

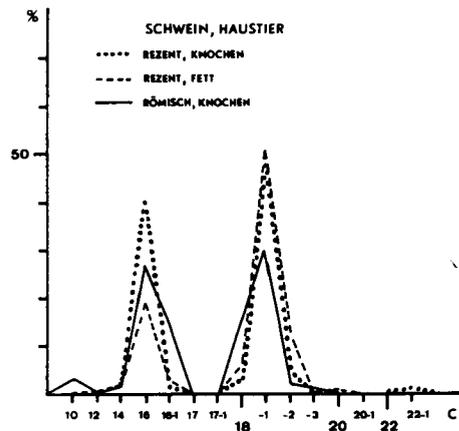


Abb. 12. Fettsäure-Zusammensetzung der Knochen und des Fettes vom Schwein

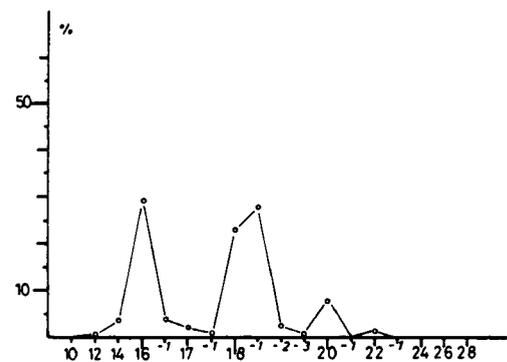


Abb. 13. Fettsäure-Zusammensetzung von Rindertalg

Abschließend sei erwähnt, daß unsere Versuche nicht mehr als eine wissenschaftlich orientierte Empirie sind. Als kleines Zweimann-Labor, das bei der Urgeschichte angesiedelt ist, sind wir weder personell noch finanziell in der Lage, die von uns an sich gewünschte Grundlagenforschung in dem Sinne zu betreiben, daß wir die Produkte langfristigen Fettabbaus isolieren und identifizieren könnten, um so auf die Ausgangsstoffe zurückschließen zu können. Um so mehr sind wir darüber erfreut, jetzt in der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft den Kontakt zu haben, von dem wir theoretische Hilfe für unsere archäologischen Forschungen erhoffen.

Literatur

- 1 H. G. Maier, Lebensmittelanalytik, 2: Chromatografische Methoden, S. 83.
- 2 F. S. C. Celoria et al., Food archaeology in Britain 1900–1970. Science and Archaeology 4, 8 [1970].
- 3 E. D. Morgan et al., The transformation of fatty material buried in soil, Science and Archaeology 10, 9 [1973].
- 4 R. C. A. Rottländer and H. Schlichtherle, Food identification of samples from archaeological sites, Archaeophysika 10, 260 [1979].
- 5 R. C. A. Rottländer u. H. Schlichtherle, Analyse frühgeschichtlicher Gefäßinhalte, Naturwissenschaften 70, 33 [1983].
- 6 R. C. A. Rottländer, Chemische Analyse prähistorischer Gefäßinhalte, Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik, Jahrband 1983, 72–80.

Eingegangen am 24. September 1984.