

Unterschrift des Betreuers



DIPLOMARBEIT

Chemische Untersuchungen von Keramikscherben, Asche- und
Steinproben aus Stillfried/March

Ausgeführt am Institut für
Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr. Leopold Puchinger

durch

Klaus Dobrezberger, BSc.

Lilienthalgasse 5/1/14, 1030 Wien

Datum

Unterschrift (Student)

Danksagung

Am Ende einer solchen Arbeit denkt man als Student sehr gerne an die gesamte Studienzeit mit Dankbarkeit zurück. Es war eine Zeit, in welcher ich mich nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weiterentwickelt und viel gelernt habe. Da ich von Oberösterreich stamme, ist ein Leben in Wien auch finanziell fordernd. Größter Dank gilt hierbei vor allem meinen Eltern, welche mir dieses Studium ermöglicht haben.

Bezüglich dieser Diplomarbeit möchte ich mich vor allem bei meinem Betreuer Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. Leopold Puchinger bedanken, welcher mir jederzeit seine Hilfestellung anbot und als Ansprechpartner immer zur Verfügung stand. Im Weiteren gilt ein großer Dank Frau Ing. Renate Paltram, welche mir in der praktischen Arbeit jederzeit behilflich war sowie Frau Dr. Monika Griehl und Frau Dr. Irmtraud Hellerschmid, die durch gemeinsame Besprechungen eine große Hilfestellung für die Interpretation der Proben boten.

Abschließend wünsche ich dem geschätzten Leser, dass er viel Wissenswertes und Interessantes in dieser Arbeit findet und sieder Weiterentwicklung der Methoden zur Behandlung archäologisch-analytischer Fragestellung dient.

Klaus Dobrezberger, 12. April 2016

Abstract

Historische Funde (Keramikscherben, Steine, Kohle, Asche) aus der Ausgrabungsstätte von Stillfried an der March wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit auf organische Rückstände und deren Zusammensetzung untersucht. Als Methoden wurden hierbei gaschromatographische Techniken angewandt, die Pyrolyse-GC-MS sowie die Herstellung von Extrakten inklusive Derivatisierung mittels der On Column-GC-MS, wobei vor allem Peche identifiziert und zugeordnet werden konnten. Die Extrakte wurden sowohl silyliert als auch hydrolysiert und anschließend zu Fettsäuremethylestern derivatisiert, um Fettsäuren, Glyceride, Sterole und andere Komponenten zu identifizieren. Mittels der Duke-Datenbank konnten Markersubstanzen ihrem möglichen pflanzlichen Ursprung zugeordnet werden. Im Weiteren wurde eine Methode zur Derivatisierung ungesättigter Fettsäuren mittels Dimethyldisulfid zur Bestimmung der Position der Doppelbindung getestet, wobei die Auswertung mittels ihres Massenspektrums erfolgte. Durch die Anwendung der verschiedenen Methoden konnten eine Fülle von Ergebnissen generiert und anschließend interpretiert werden. Es war somit möglich, eine Zuordnung der gefundenen Substanzen zu ihrer Herkunft (pflanzliche oder tierische Rückstände, Peche, usw.) durchzuführen und den Archäologen wichtige Anhaltspunkte und Indizien für weitere Interpretationen zu liefern. Diese sind besonders wichtig, um die Lebensweise der damaligen Bevölkerung und den Verwendungszweck mancher Funde festzustellen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Allgemeines	8
1.1	Archäologisches Projekt in Stillfried an der March	8
1.2	Definitionen.....	10
1.3	Markersubstanzen	11
1.3.1	Markersubstanzen in der Pechanalytik.....	12
1.3.2	Markersubstanzen in der Duke-Datenbank	12
1.4	Mögliche Reaktionen bei der Pyrolyse	13
2	Problemstellung.....	15
3	Material und Methodik	16
3.1	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	17
3.1.1	Auswertung der Ergebnisse.....	18
3.2	GC/MS-Analyse der underivatisierten Extrakte	18
3.2.1	Methodenentwicklung.....	19
3.3	GC/MS-Analyse der silylierten Extrakte	22
3.3.1	Silylierter Palmitinsäure- und Stearinsäurestandard.....	23
3.4	Analyse der KOH-Extrakte	24
3.5	Methylierung und Bestimmung des Fettsäuremusters	24
3.6	Derivatisierung mit Dimethyldisulfid	26
4	Ergebnisse	28
4.1	Steinproben.....	29
4.1.1	Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 100	29
4.1.2	Objektnummer V841– Fundnummer 13285 - Probe 101	30
4.1.3	Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 102	33
4.1.4	Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 103	35
4.1.5	Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 104	38
4.1.6	Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 105	40
4.1.7	Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 106	42
4.1.8	Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 107	43
4.1.9	Objektnummer V841 – Fundnummer 13324 - Probe 108	44
4.1.10	Objektnummer V841 – Fundnummer 13324 - Probe 109	45
4.1.11	Objektnummer V841 – Fundnummer 13328 - Probe 110	48
4.1.12	Objektnummer V841 – Fundnummer 13328 - Probe 111	50
4.2	Kohle- und Ascheproben.....	51
4.2.1	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 16757 - Probe 112.....	51
4.2.2	Objektnummer v748 – Fundnummer 13021 - Probe 113.....	52
4.2.3	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 16757 - Probe 114.....	52
4.2.4	Objektnummer V1154 – Fundnummer 7559 - Probe 115	53
4.2.5	Objektnummer V1154 – Fundnummer 7559 - Probe 116	54

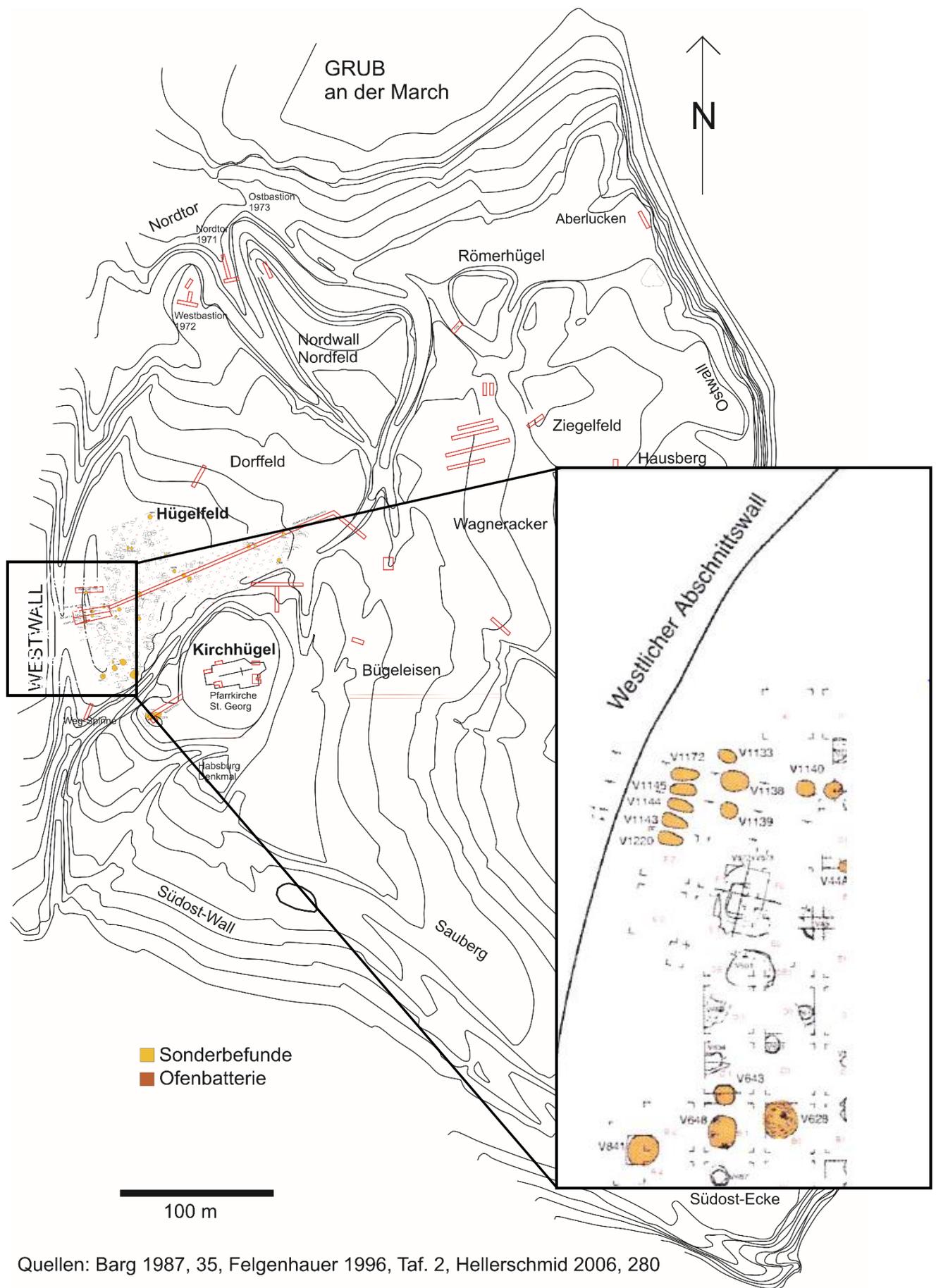
4.2.6	Ohne Objektnummer– Ohne Fundnummer - Probe 117	55
4.2.7	Objektnummer v1138/1212 – Fundnummer 7616 - Probe 118	55
4.2.8	Objektnummer v1138/1212 – Fundnummer 7616 - Probe 119	59
4.2.9	Ohne Objektnummer– Ohne Fundnummer - Probe 120	63
4.2.10	Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 121	64
4.2.11	Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 122	65
4.2.12	Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 123	66
4.3	Herdplatten- und Ofenfragmente.....	67
4.3.1	Objektnummer V841 – Fundnummer ST13198 - Probe 124	67
4.3.2	Objektnummer V841 – Fundnummer ST13198 - Probe 125	69
4.3.3	Objektnummer V841 – Fundnummer ST13356 - Probe 126	70
4.3.4	Objektnummer V841 – Fundnummer ST13356 - Probe 127	71
4.3.5	Objektnummer V841 – Fundnummer ST13291 - Probe 128	73
4.3.6	Objektnummer V1138 – Fundnummer ST7616 - Probe 129	76
4.4	Keramikscherben und Topffragmente	77
4.4.1	Objektnummer V0841 – Fundnummer 13354 - Probe 1 (12 h)	77
4.4.2	Objektnummer V0841– Fundnummer 13354 - Probe 6 (10 h)	84
4.4.3	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST99 - Probe 34	86
4.4.4	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST107 - Probe 35.....	88
4.4.5	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST8677 - Probe 44.....	91
4.4.6	Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 10720 - Probe 93.....	96
4.5	Topfprobe aus dem 12. Jahrhundert	100
4.5.1	Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe Topf außen.....	101
4.5.2	Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe Topf innen.....	107
5	Diskussion	112
5.1	Hauptkomponentenanalyse in der Pechanalytik	112
5.2	Diskussion der Ergebnisse sowie der aufgetretenen Probleme	113
6	Zusammenfassung	119
7	Ausblick.....	121
8	Literaturverzeichnis.....	122

1 Einleitung und Allgemeines

Seit vielen Jahrtausenden werden organische Substanzen wie Pech und Teere im täglichen Gebrauch eingesetzt bzw. es wird mit ihnen Handel betrieben. Bereits in der frühen Bronzezeit sind solche Substanzen nachweisbar. In Zusammenhang mit der Form der gefundenen Objekte können Rückschlüsse auf die Verwendung und Bedeutung der Funde geschlossen werden. Die Archäologen beschäftigen sich schon seit einigen Jahrzehnten mit der Untersuchung historischer Funde der Ausgrabungsstätte Stillfried an der March. Um feststellen zu können, für welchen Zweck die gefundenen Objekte in der jüngeren mitteldonauländischen Urnenfeldkultur (800 vor Christus) eventuell verwendet worden sind, ist nicht nur die Objektform wichtig. Darüber hinaus ist es unerlässlich chemische Analysen durchzuführen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte der Versuch unternommen werden über chemischem Weg herauszufinden, welche Lebensmittel, Pech oder andere organische Rückstände den Proben anhaften. Da organische Substanzen über die Zeit vielen Einflussfaktoren (Mikroorganismen im Boden, Feuchtigkeit, usw.) ausgesetzt sind, welche die chemische Zusammensetzung der Rückstände verändern können, ist eine definitive Aussage kaum möglich. Es ist daher wichtig, Markersubstanzen und Parameter festzustellen, an denen man eine ungefähre Beschreibung der Probenzusammensetzung aufbauen kann. Mit Hilfe der schon erwähnten Methoden der Gaschromatographie/Massenspektrometrie können bedeutende Ergebnisse erzielt werden, aus denen in Summe eine Aussage über die Probenatur getroffen werden kann.

1.1 Archäologisches Projekt in Stillfried an der March

Der Fundort Stillfried an der March ist ein Höhenrücken, ca. 40 km nordöstlich von Wien, an der Grenze zur Slowakei und wurde 1874 von Matthäus Much entdeckt. 1969 wurden unter der Leitung von F. Felgenhauer erstmals Grabungen in Stillfried an der March durchgeführt. Die Funde sind der jüngeren mitteldonauländischen Urnenfeldkultur am Übergang zur Hallstattkultur zuzuordnen. Bereits zu dieser Zeit konnten viele Objekte gefunden werden, bei denen nach der chemischen Analyse eindeutig Birkenpech festgestellt werden konnte. Manchmal waren nicht nur einzelne Keramikscherben, sondern große Pechknollen auffindbar. In *Abbildung 1* ist eine Karte abgebildet, welche die Grabungsstätte mit der zugehörigen Nummerierung (Objektnummer) zeigt.



Quellen: Barg 1987, 35, Felgenhauer 1996, Taf. 2, Hellerschmid 2006, 280

Abbildung 1: Geographische Höhenschnittkarte der Grabungsstätte in Stillfried an der March

Wie in *Abbildung 1* dargestellt, konzentrieren sich die meisten Ausgrabungen auf die Nähe des Westwalls, welcher den höchsten Punkt der Anlage darstellt und einen sehr guten Fernblick bietet. Von den etwa 200 archäologischen Fundstellen werden ca. 25 einem kultischen Charakter zugesprochen. „Kultisch“ bedeutet, dass dem Fund kein alltäglicher Verwendungszweck zugeordnet werden kann. Es handelt sich bei den Ausgrabungsstätten um ca. 3 m tiefe Gruben, die ähnlich der damals herkömmlichen Wirtschaftsgruben aufgebaut sind. Die hauptsächlichsten Fundstücke sind hierbei menschliche Knochen wie Schädel und Schädelteile. In V841 wurde zudem ein Massengrab mit 23 Leichen entdeckt. Diese Menschen wurden nachweislich zu unterschiedlichen Zeitpunkten in das Grab gebracht. In V1141 hingegen gehörten die gefundenen menschlichen Überreste alle zu einer Familie (drei Erwachsene, vier Kinder) und wurden während einem Ereignis abgelegt. Darüber hinaus konnten viele verschiedene Überreste von Wild- und Haustieren gefunden werden, wobei sich die Frage stellt, ob es sich hierbei um besondere Arten der Grabbeigaben handelt. Die verschiedenen Funde in diesem Massengrab (hauptsächlich Steine) auf Rückstände und deren ursprüngliche Form zu untersuchen, ist ein wichtiger Untersuchungsgegenstand.

An diesem Innenfuß des Westwalls finden sich auch einige Kuppelöfen mit ascheartigen Rückständen, welche von verbranntem Getreide/Gras stammen könnten. Den Ursprung dieser Überreste herauszufinden, stellt einen Teil dieser Arbeit dar.

Das Ziel des Projekts in Stillfried ist festzustellen, welchen systematischen Zusammenhang es zwischen den verschiedenen Funden gibt und ob ein gewisser Ritus bei der Auswahl der Grabbeigaben zu erkennen ist. Um dies zu erreichen ist nicht nur die archäologisch-chemische Analyse, sondern auch eine gute Interpretation der Ergebnisse und deren Zusammenhang entscheidend sowie die Form der Ausgrabungsstücke und der genaue Fundort von Bedeutung. Eine gute Zusammenarbeit mit archäologischem Fachpersonal ist daher unerlässlich[1].

1.2 Definitionen

Ein Teil dieser Arbeit stellte auch die Identifizierung und Zuordnung von Pechen dar, von welchen vermutet wurde, dass sie an manchen historischen Proben anhaften. Peche und Harze fanden bereits sehr früh in der menschlichen Geschichte Anwendung. Diese Substanzgruppen wurden sehr oft in Keramiken als Klebstoff oder auch als Kaugummi verwendet. Der genaue Ablauf der Pechherstellung ist nicht bekannt. Möglich ist die Verwendung von Meilerverfahren (Grubenmeilerverfahren, Doppelmeilerverfahren).

Die Pechanalytik wurde in enger Anlehnung an die Diplomarbeit von Julian Schrattenecker durchgeführt. Es ist dennoch von Bedeutung, wichtige Begriffe und deren Definition zu wiederholen, damit verstanden werden kann, worum es sich bei Pechen und ähnlichen Stoffgruppen handelt. Die folgenden Definitionen stammen aus dem RÖMPP [2].

- Naturharze
„Sammelbezeichnung für Harze pflanzlicher oder tierischer – von diesen hat alleine Schellack technische Bedeutung erlangt – Herkunft. Die pflanzlichen natürlichen Harze, basieren auf Ausscheidungen (Exsudaten) von speziellen Pflanzen, meist Bäumen, die nach natürlichen oder künstlich herbeigeführten (Anritzen der Rinde) Verletzungen als meist klebrige Massen ausfließen und an der Luft infolge der Verdunstung flüchtiger Komponenten oder von Polymerisations- oder Oxidationsreaktionen erstarren.“
- Teer
„Flüssiges bis halbfestes, tiefschwarzes oder braunes Produkt, das bei der trockenen Destillation von Steinkohle, Braunkohle, Holz, Torf u. a. fossilen Brennstoffen entsteht und in erster Linie aus Kohlenwasserstoff-Gemischen besteht.“
- Holzteer
„Bezeichnung für das schwarzbraune, ölige Destillat, das bei der Aufarbeitung des – im Allgemeinen aus Buchen gewonnenen – Rohholzes (vergleiche Holzgeist) bei den verschiedenen Operationen anfällt.“
- Pech
„Von lateinisch *pix* abgeleitete Bezeichnung für zähflüssige bis feste, teerartige bzw. bituminöse, schmelzbare Rückstände, die bei der Destillation organische Materie (Naturstoffe) oder von Stein- bzw. Braunkohlenteer zurückbleiben.“
- Holzpech
„Unter H. oder Holzteerpech versteht man den Dest.-Rückstand des Holzteers. Man unterscheidet nach der Herkunft Laubholz- und Nadelholzpech.“

1.3 Markersubstanzen

Um eine Zuordnung der Substanzen zu ihrer Rohstoffquelle (Pflanzen- oder Tierarten) durchführen zu können, ist die Feststellung von charakteristischen Markersubstanzen eine wertvolle Hilfe. Diese Substanzen können Indikatoren für Baumarten oder andere Gewächse sein und lassen Vermutungen über den Ursprung des historischen Fundes anstellen. Allerdings können diese Aussagen nicht mit vollständiger Sicherheit getätigt werden, da es über die lange Zeiträume, welchen historische Funde der oft feuchten Umgebung ausgesetzt sind, zu chemischen Reaktionen bzw. mikrobiologischen Veränderungen gekommen sein kann. Dennoch liefern Markersubstanzen wertvolle Hinweise auf die Natur der Rückstände und somit auch auf den möglichen Verwendungszweck historischer Funde und die Lebensweise in dieser Zeit.

1.3.1 Markersubstanzen in der Pechanalytik

In der Diplomarbeit von Julian Schrattenecker wurde bereits auf die unterschiedlichen Inhaltsstoffe verschiedener Baumarten näher eingegangen. Mit Hilfe der Pyrolyse-GC-MS konnten Pechsorten zugeordnet werden. Zur Differenzierung zwischen den Baumarten werden bevorzugt Di- und Triterpene (Grundbaustein Isopren) herangezogen. Man muss im übergeordneten Sinn zwischen Nadelbäumen (Koniferen) und Laubbäumen unterscheiden. Während bei nahezu allen Koniferen vor allem Abietinsäure, Neoabietinsäure und Pimarsäure (*Abbildung 2*) vorkommen, sind bei den Laubbäumen vor allem Betulin (Birke) aber auch Stigmasterol und β -Sitosterol (*Abbildung 3*) präsent. Da die drei Markersubstanzen Abietinsäure, Neoabietinsäure und Pimarsäure in jedem Nadelbaum vorkommen, können diese Substanzen nicht für die Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Nadelhölzern herangezogen werden. Zur Identifizierung von Birkenpech ist Betulin ein Charakteristikum, da fast nur in der Birke und dort in der Rinde vorkommt. Da die Pechanalytik nur einen kleinen Teil dieser Arbeit ausmacht und in der Diplomarbeit von Julian Schrattenecker dieses Thema sehr intensiv behandelt wurde, wird an dieser Stelle für tiefgründigere theoretische Grundlagen auf die Arbeit von Julian Schrattenecker verwiesen [3].

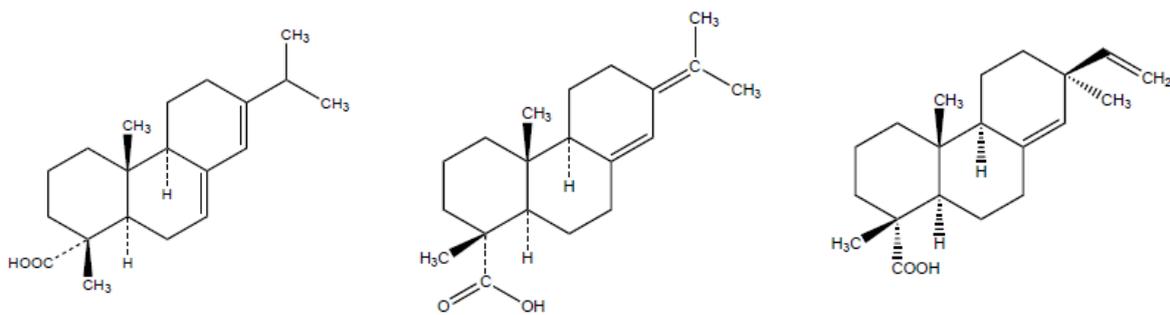


Abbildung 2: Abietinsäure, Neoabietinsäure, Pimarsäure (von links nach rechts)

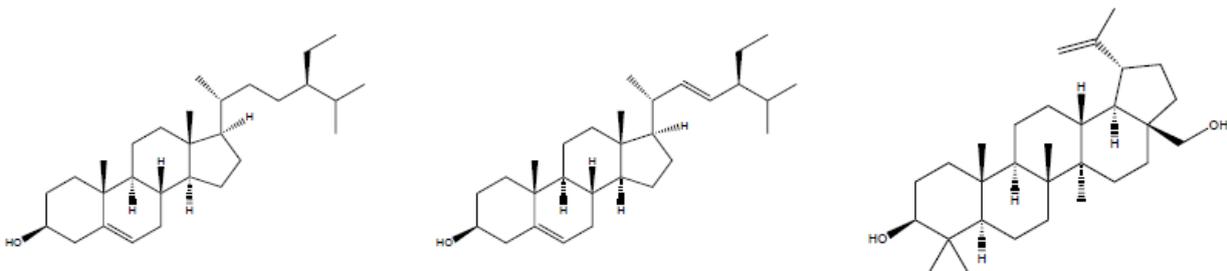


Abbildung 3: β -Sitosterol, Stigmasterol, Betulin (von links nach rechts)

1.3.2 Markersubstanzen in der Duke-Datenbank

In der Internetdatenbank *Dr. Duke's Phytochemical and Ethnobotanical Databases* von Dr. Jim Duke [4] sind Inhaltsstoffe bestimmten Pflanzen zugeordnet. Es kann somit nach den Pflanzenarten gesucht werden, welche eine gewisse Substanz (Marker) enthalten. Es ist hierbei jedoch wichtig, dass man vorwiegend Substanzen für die Suche heranzieht, welche spezifisch für eine Pflanzenart sind. Werden zu viele Ergebnisse an für eine Substanz charakteristische Pflanzen angezeigt, ist es schwierig, dass man Rückschlüsse auf die tatsächlich vorliegende Pflanzenart anstellt. Bei nur wenigen vorgeschlagenen Pflanzenarten kann aufgrund der geographischen Herkunft einer Pflanze eine relativ gute Aussage getroffen

werden. Im Weiteren können in jener Datenbank auch für jede Pflanze die Inhaltsstoffe aufgelistet und nach der Menge und dem genauen Pflanzensegment (Blatt, Stengel, Wurzel) unterschieden werden.

In der Literatur wird des Öfteren auch angeführt, dass β -Sitosterol und Stigmasterol Marker für pflanzliche Abstammung der Probe darstellen und Cholesterol auf tierischen Ursprung hinweist. Dies kann allerdings nicht immer für vollständig richtig angenommen werden. Die Arachidonsäure hingegen kann als Marker für tierische Abstammung gesehen werden, da sie definitiv in keiner Pflanze vorkommt, sondern tierischen Ursprungs ist. Des Weiteren gibt es auch Tabellen für den Quotienten von bestimmten Fettsäuren wie beispielsweise der Mengen an Palmitinsäure und der Stearinsäure oder an Stearinsäure und Ölsäure. Daraus wird oftmals auch die Abstammung der Funde abgeleitet. In dieser Arbeit wird auch dieses Indiz zur Beurteilung der Analyseergebnisse herangezogen.

1.4 Mögliche Reaktionen bei der Pyrolyse

Eine Schwierigkeit bei der Analyse mittels der Pyrolyse-GC-MS besteht darin, dass viele Substanzen durch die hohe Pyrolysetemperatur (600°C) miteinander und eventuell auch mit der Probenmatrix reagieren. Über die genauen Vorgänge während der Pyrolyse ist bisher nur wenig bekannt, da auf diesem Gebiet noch wenig geforscht wurde. Diese Nebenreaktionen vermindern jedoch die Aussagekraft dieser Analysenmethode. Es entstehen zum Beispiel bei nahezu jeder Pyrolyse kondensierte aromatische Ringe, welche jedoch ursprünglich nicht Teil der Probe waren. Es ist daher für viele Substanzen keine verlässliche Aussage möglich, ob sie Bestandteil der ursprünglichen Probe waren oder durch die Pyrolyse gebildet wurden. Relevante Literatur hierzu stellt das Buch „Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers“ von S.C. Moldoveanu [5] dar.

Einige relevante Reaktionen bei der Pyrolyse, welche bekannt sind, werden im Folgenden beschrieben:

- Eliminationsreaktionen

In der organischen Chemie sind vor allem die β -Eliminationen bekannt, welche nach dem Mechanismus, wie in *Abbildung 4* dargestellt, ablaufen. Bei hohen Temperaturen ist diese Reaktion besonders häufig

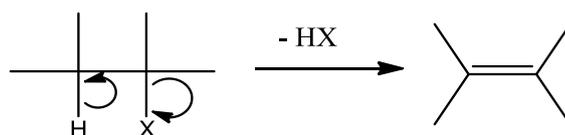


Abbildung 4: Eliminationsreaktion eines Alkylhalogenids zu einem Alken

- Fragmentationen

Bei hohen Temperaturen kann es auch zu der Abspaltung von Kohlenstoffatomen kommen. Dieser Vorgang wird auch Fragmentation genannt (*Abbildung 5*).

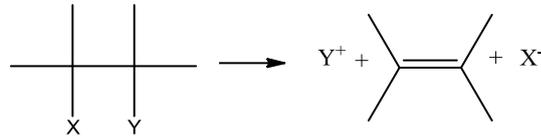


Abbildung 5: Fragmentation zu einem Alken

- Substitutionsreaktionen

Eine häufig auftretende Reaktion bei hohen Temperaturen ist die nukleophile Substitution (*Abbildung 6*).

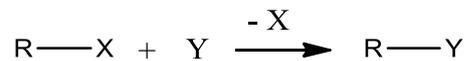


Abbildung 6: Substitution eines Alkylhalogenids

- Additionsreaktionen

Dieser Reaktionstyp kann sowohl elektrophil, nukleophil als auch mittels freier Radikale erfolgen. Der in *Abbildung 7* dargestellte Fall ist die sogenannte Diels-Alder-Reaktion, bei welcher konjugierte Systeme miteinander reagieren.

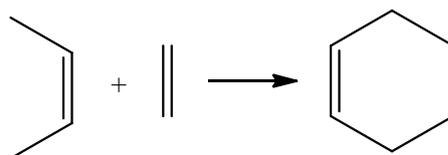


Abbildung 7: Diels-Alderreaktion zu einem Cyclohexen

- Umlagerungen als Positionsänderung

Zwei Atome unterschiedlicher Art werden in ihrer Position ausgetauscht (*Abbildung 8*).

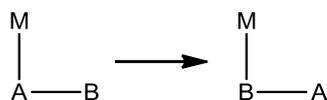


Abbildung 8: Umlagerung durch Positionsänderung

- Umlagerung als Zyklisierung

Bei der Zyklisierung kommt es zum Ringschluss in einem konjugierten System durch Verlagerung von Doppelbindungen (*Abbildung 9*).

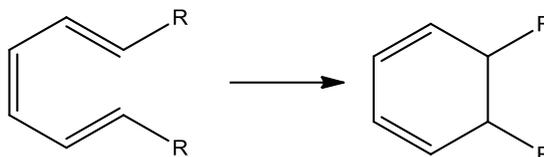


Abbildung 9: Umlagerung durch Zyklisierung

2 Problemstellung

Inhalt dieser Diplomarbeit war die Untersuchung historischer Funde (Asche, Steine, Töpfe, Keramikscherben, Herdplattenfragment) aus Stillfried an der March mittels gaschromatographisch-massenspektrometischer Methoden. Durch die chemische Spurenanalytik sollen zum einen ein Aufschluss über die organischen Inhaltsstoffe erhalten und zum anderen Erkenntnisse über den ursprünglichen Verwendungszweck gewisser Objekte (Krug, Topf) gewonnen werden. Zur Interpretation der Ergebnisse bedient man sich der Fachliteratur und der Duke Datenbank. Es können im Weiteren auch über die Massenverhältnisse der enthaltenen Substanzen Rückschlüsse auf eventuelle Lebensmittel oder andere Naturmaterialien gezogen werden. Dementsprechende Literaturstellen als Referenzquellen sind bekannt (siehe Kapitel 3). Bezüglich identifizierter Peche kann auf das von Julian Schrattenecker entwickelte Verfahren der Hauptkomponentenanalyse zurückgegriffen und damit eine Zuordnung vorgenommen werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit war, mittels der Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie eine Zuordnung verschiedener pechartiger Rückstände zu bestimmten Baumarten vorzunehmen. Dieser Teil war eine Fortsetzung zur Diplomarbeit von Julian Schrattenecker, welcher hauptsächlich Peche auf Keramikscherben analysiert und mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse und der dazugehörigen Referenzpeche eine Zuordnung zu Baumarten vornehmen konnte. In dieser Arbeit konnte ich mich auf die Referenzdaten von Herrn Schrattenecker stützen und meine Proben mit Pechrückständen (hauptsächlich Kohle- und Ascheproben) in seine bereits durchgeführte Hauptkomponentenanalyse einfließen lassen. Darüber hinaus konnte Herr Schrattenecker in seiner Arbeit bei einigen Keramiken mittels der Pyrolyse-GC/MS einen Verdacht auf eventuelle Lebensmittel und nicht-pechartige Rückstände feststellen, welche in meiner Arbeit mittels Extraktion und anschließender GC/MS-Analyse genauer untersucht und interpretiert werden sollten.

In weiterführenden Arbeiten im Anschluss an diese Diplomarbeit soll bei den Ascheproben auch noch der Versuch einer lichtmikroskopischen sowie elektronenmikroskopischen Untersuchung gemacht werden, um eventuelle Getreiderückstände feststellen zu können. Zusätzlich soll die Elektronenmikroskopie zusammen mit der energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse (Mikroanalyse) für die Bestimmung anorganischer Elemente (z.B. Kupfer und Zinn in einem Bronzeabdruck) eingesetzt werden.

3 Material und Methodik

Die GC/MS-Einheit bestand aus einem „Thermo Trace GC Ultra“ und einem „Thermo DSQ II Single Quadrupole Mass Spectrometer“. Die Pyrolyseeinheit war ein „Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD“ der Firma Frontier Lab. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch einen Abgleich der Massenspektren mit Referenzen aus der NIST-Datenbank.

Es war von großer Bedeutung, zunächst eine genaue Probenzuordnung zu treffen. Die meisten Proben besitzen eine Fundnummer (ist für jeden Fund spezifisch) sowie eine Objektnummer (kann einer Fundstelle zugeordnet werden). Um jedoch eine leicht handhabbare Nummerierung anwenden zu können, wurde für jedes Fundstück eine interne Probennummer vergeben.

In *Tabelle 1* sind alle untersuchten Proben und deren Kennzeichnungsnummern inklusive der Einwaage für die Pyrolyse-GC-MS-Analyse angeführt.

Tabelle 1: Probenübersicht mit Einwaage für die Pyrolyse-GC-MS

Fundnummer	Objektnummer	Interne Probennummer	Einwaage [mg]
13354	V841	1	1,6
13354	V841	6	3,1
ST 99	nicht bekannt	34	0,7
ST 107	nicht bekannt	35	0,1
ST 8677	nicht bekannt	44	0,3
10720	nicht bekannt	93	0,1
13285	V841	100	1,2
13285	V841	101	0,9
13285	V841	102	1,3
13285	V841	103	1,3
13346	V841	104	1,6
13346	V841	105	1,8
13346	V841	106	1,5
13346	V841	107	1,2
13324	V841	108	2,0
13324	V841	109	6,0
13328	V841	110	3,0
13328	V841	111	4,0
16757	nicht bekannt	112 (Wagneracker)	0,4
13021	v748	113	0,4
16757	nicht bekannt	114 (Wagneracker)	0,4
7559	V1154	115	1,0
7559	v1154	116	7,5
OF	OF	117	3,0
7616	v1138/1212	118	3,0
3614	v1143-1145	119	4,8
nicht bekannt	nicht bekannt	120	4,7

Fundnummer	Objektnummer	Interne Probennummer	Einwaage [mg]
nicht bekannt	nicht bekannt	121	3,9
nicht bekannt	nicht bekannt	122	4,2
nicht bekannt	nicht bekannt	123	4,4
ST13198	V841	124	4,0
ST13198	V841	125	2,7
ST13356	V841	126	5,8
ST13356	V841	127	2,5
ST13291	V841	128	3,0
ST7617	V1138	129	3,0
nicht bekannt	nicht bekannt	Topf außen	3,6
nicht bekannt	nicht bekannt	Topf innen	19,0

Von besonders großer Bedeutung sind die internen Probennummern bei Funden nicht zuordenbarer Herkunft (gekennzeichnet mit OF). Dies kommt besonders häufig bei den Ascheproben vor, welche in einem Kunststoff sack ohne Nummerierung abgefüllt sind. Um eine verlässliche Unterscheidung der Proben treffen zu können, war die Vergabe einer internen Probennummer von sehr großer Bedeutung.

3.1 Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Das Prinzip der Pyrolyse-GC-MS besteht darin, dass die Probe bei hoher Temperatur (600°C) pyrolysiert wird. Hierfür wird eine gewisse Menge an Probenmaterial eingewogen und im vertikalen Fall einer Pyrolysekammer (Furnace) zugeführt. Es gibt zwei unterschiedliche Möglichkeiten des Prozesses: die Single-Shot-Methode und die Double-Shot-Methode. Bei der Double-Shot-Methode wird zunächst bei geringerer Temperatur (bis 350°C) bereits ein gewisser Teil der Probe thermisch desorbiert (dabei liegen die Komponenten meist noch in ihrer ursprünglichen Form vor) und anschließend die Pyrolyse bei 600°C durchgeführt. Die Single-Shot-Methode beinhaltet nur die Pyrolyse. Da bereits bei der Diplomarbeit von Julian Schrattecker festgestellt wurde, dass für diese Fragestellung die Single-Shot-Methode ausreicht, wurde auch nur diese durchgeführt.

Die Furnace-Temperatur wurde hierbei auf 600°C (Interfacetemperatur: 330°C) eingestellt, welche jedoch nur 1 min lang nach der Probenaufgabe gehalten wurde, um die Kunststoffabdichtungen zum Gaschromatographen hin nicht zu stark zu beanspruchen. Die Jet-Separator-Temperatur wurde auf 260°C und die Temperatur der MS-Transferline auf 300°C eingestellt. Die Analyse wurde bei einem konstanten He-Trägergas-Druck von 70 kPa durchgeführt. Das verwendete Temperaturprogramm findet sich in *Tabelle 2*[6].

Tabelle 2: Gewähltes Temperaturprogramm der Pyrolyse-GC-MS-Analyse^[6]

Temperatur [°C]	Rampe [°C/min]	Haltezeit [min]
90	7	2
200	4	0
290	7	0
340	Endtemperatur	3

Als Säule wird jeweils eine apolare Agilent J&W GC-Columns 122-511 DB-5MS verwendet. Sie weist eine Länge von 15 m, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,10 µm auf. Die Säule wurde für alle Analysen der unsilylierten und silylierten Extrakte verwendet.

3.1.1 Auswertung der Ergebnisse

Die Pyrolyse-GC-MS dient zunächst mal zur Erstellung eines chemischen Fingerprints der Probe. Es kann verlässlich und zeitsparend ausgesagt werden, ob organische Substanzen der Probe anhaften oder nicht. Aufgrund dieser Aussagen kann entschieden werden, ob die Durchführung der aufwendigen Extraktionsmethode zur Analyse dieser Probe Sinn macht.

Darüber hinaus können gewisse Substanzgruppen bereits mittels Pyrolyse-GC-MS eindeutig identifiziert werden, da sie bei der Pyrolyse nicht chemisch umgesetzt werden. Dies gilt vor allem für Betulin und andere Triterpene, welche zur Identifizierung und Zuordnung von Pechen herangezogen werden können. Hierfür wurde von Julian Schrattenecker eine statistische Methode (Hauptkomponentenanalyse) entwickelt. Die Durchführung der Hauptkomponentenanalyse findet im Mathlab2013b statt. Alle Messpunkte des Chromatogramms werden als txt-File exportiert und als Matrizen eingefügt. Dazu muss auch eine Retentionszeitkorrektur durchgeführt, die Kurve geglättet und es müssen die Intensitäten der Einzelsignale durch die Summe aller Signalintensitäten dividiert werden. Eine genauere Beschreibung der Methode ist in der Diplomarbeit von Julian Schrattenecker[7] nachzulesen.

3.2 GC/MS-Analyse der underivatisierten Extrakte

Zur Untersuchung der tatsächlich in der Probe vorliegenden Komponenten (nicht durch Pyrolyse verändert) wurden Extrakte aus abgetragenen Probenmaterial hergestellt, wobei als Extraktionsmittel ein Gemisch aus Chloroform/Methanol im Volumenverhältnis 2:1 verwendet wurde. An der Stelle, an welcher organische Rückstände vermutet wurden, wurde etwas Material abgetragen und in ein Soviereletröhrchen überführt und ein bestimmtes Volumen (*Tabelle 3*) an Extraktionsmittel zugefügt. Anschließend wurde die Mischung zweimal je 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und weiters sedimentiert. Die überstehende Lösung wurde für die Analyse verwendet und eventuell noch auf ein kleineres Volumen eingedampft. Die eingewogene Probenmenge und das Volumen an Extraktionsgemisch sind in der *Tabelle 3* dargestellt.[8][9]

Tabelle 3: Einwaagen der Probe und verwendete Volumina des Extraktionsmittels

Int. Probennummer	Einwaage Probe [mg]	Volumen Extraktionsmittel [ml]
1	101	5
6	54	3
34	445	5
35	483	5
44	586	5
93	306	5

Int. Probennummer	Einwaage Probe [mg]	Volumen Extraktionsmittel [ml]
101	165	3
102	703	5
103	526	5
104	839	5
105	533	5
109	113	5
110	148	5
118	587	5
119	515	5
124	120	3
127	23	1
128	507	5
Topf Innenseite	110	5
Topf Außenseite	65	3

3.2.1 Methodenentwicklung

Damit eine verlässliche Methode zur Untersuchung von eventuell vorhandenen Mono-, Di-, und Triglyceriden gegeben ist, muss zunächst ein nahezu optimales Temperaturprogramm entwickelt werden. Als Standard wird hierfür eine Butterlösung herangezogen, welche ein charakteristisches Triglyceridmuster bis zum Triglycerid mit der C-Zahl 57 aufweist. Da das C57-Triglycerid schwer flüchtig ist, die Säule jedoch nur eine maximale Betriebstemperatur von 350°C zulässt, ist es sehr schwierig, ein Programm zu entwickeln, bei dem bei C57 noch eine gute Auflösung der Peaks vorhanden ist. Es müssen daher Kompromisse geschlossen und auch der Druck des Trägergases (Helium) entsprechend erhöht werden. Die Analyse wird jeweils mit einem On-Column-Injektor durchgeführt.

Als Säule wird eine apolare Agilent J&W GC-Columns 122-511 DB-5MS verwendet. Sie weist eine Länge von 15 m, einen Innendurchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,10 µm auf. Die Säule wurde für alle Analysen der unsilylierten und silylierten Extrakte verwendet.

Zunächst wurde mit einem Standardprogramm ausgetestet, inwiefern dieses für die Analyse herangezogen werden kann. Da dieses allerdings auf Wasserstoff als Trägergas ausgelegt ist und mit einem FID-Detektor betrieben wird, ist der Vergleich mit dem Musterchromatogramm nicht vollständig zulässig.

Es wurde hierbei ein Programm entwickelt, womit alle Triglyceride bis zu einer C-Zahl von 57 detektiert werden können. Die Schwierigkeit darin bestand, dass die Säulentemperatur nach oben hin begrenzt ist (350°C) und gleichzeitig jedoch, das Triglycerid mit einer C-Zahl von 57 zumindest 350°C benötigt, um über die Säule zu gehen. Sobald jedoch die Endtemperatur vor der Elution von C57 erreicht wird, entsteht automatisch eine Peakverbreiterung. Es konnte nun mit folgendem Temperaturprogramm (*Tabelle 4*) ein Optimum erzielt werden, um bis zu einer C-Zahl von 57 alle Triglyceride aufzeichnen zu können und gleichzeitig ein möglichst kurzes Verweilen bei der Endtemperatur zu gewährleisten.

Die GC-MS-Analyse wird weiterhin bei konstantem He-Druck von 120 kPa durchgeführt. Somit erfolgt die Retention für jede Substanz früher und die Haltezeit bei der Endtemperatur wird auf ein Minimum herabgesetzt. Innerhalb einer Stunde kann der gesamte Prozess somit absolviert werden. Das Temperaturprogramm dazu ist in *Tabelle 4* angeführt. Darüber hinaus ist es wichtig, die Transferline zum Massenspektrometer auf einer Temperatur von 350°C zu halten.

Tabelle 4: Gewähltes Temperaturprogramm der Triglyceridbestimmung

Temperatur [°C]	Rampe [°C/min]	Haltezeit [min]
80	20	1
160	15	0
260	2	0
350	Endtemperatur	11

In *Abbildung 10* ist das Chromatogramm einer Buttermischung mit einer Konzentration von 0,8 mg/ml und einem Einspritzvolumen von 1 µl dargestellt.

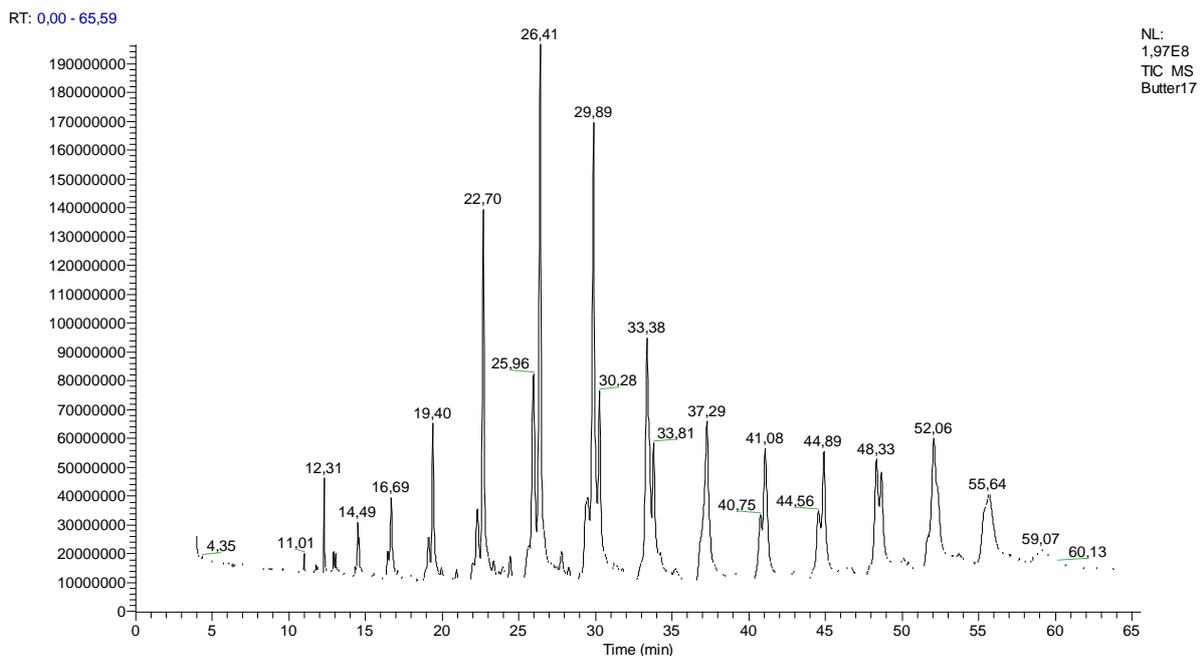


Abbildung 10: Chromatogramm von Butter mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 4 und einer apolaren Säule (On-Column)

Tabelle 5: Übersicht der Retentionszeiten von Triglyceriden in Butter

Anzahl der C-Atome des Triglycerids	Retentionszeit [min]
31	14,49
33	16,69
35	19,40
37	22,70
39	26,41
41	29,89
43	33,38
45	37,29
47	41,08
49	44,89
51	48,33
53	52,06
55	55,64
57	59,07

In *Abbildung 11* ist das Chromatogramm eines Komplettestandardmix (gelöst in Chlorform) abgebildet. Die Konzentration des Standards betrug 40 µg/ml, wobei 1 µl für die Analyse injiziert wurde. Enthalten sind hierbei sowohl Mono-, Di- und Triglyceride sowie Sterinester, Cholesterin und verschiedene Phytosterine (β-Sitosterol, Campesterol, Brassicasterol, Stigmasterol). Die Monoglyceride eluieren relativ bald (4-10 min), wohingegen die Diglyceride und die Phytosterine in einem Retentionszeitbereich um die 12 min detektierbar sind. Anschließend sind nur mehr die Triglyceride zu finden, wie dies bereits beim Chromatogramm der Butter der Fall war. Die jeweilige C-Zahl der Triglyceride kann aufgrund der Analyse der Butterlösung und Vergleich der Retentionszeiten erhalten werden.

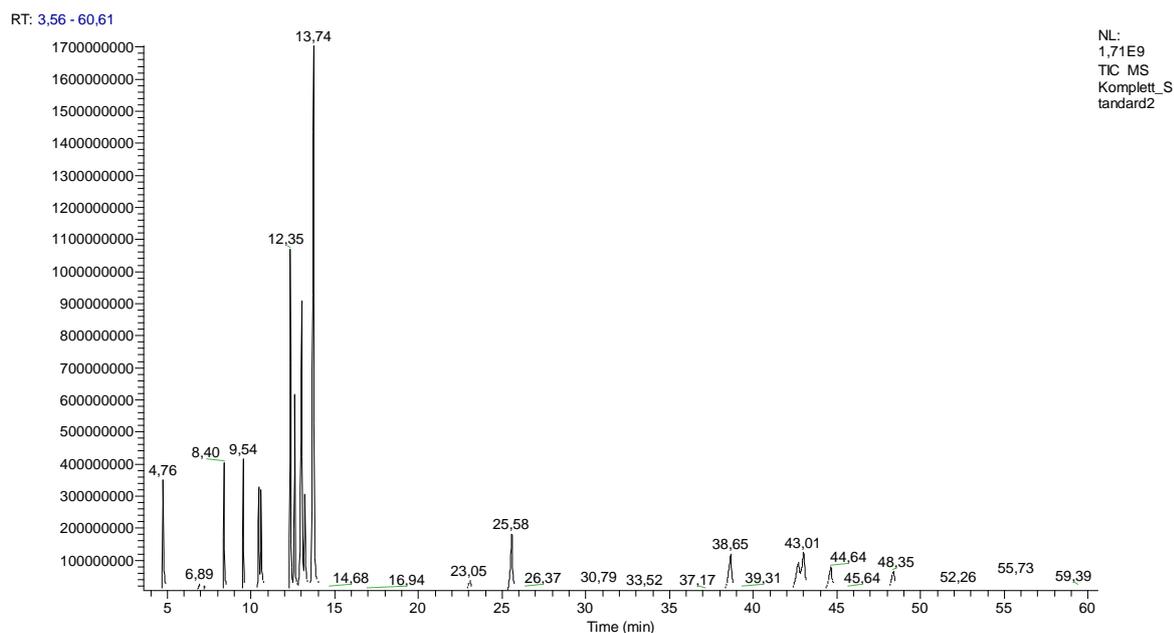


Abbildung 11: Chromatogramm eines unterivatisierten Komplettestandardmixes mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 4 und einer apolaren Säule (On-Column)

3.3 GC/MS-Analyse der silylierten Extrakte

Um die Peaksymmetrie von Substanzen mit Hydroxy-Gruppen zu verbessern, wurde eine Derivatisierung vorgenommen. Hierbei wurden die freien Hydroxy-Gruppen mittels Trimethylchlorsilan und BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid)silyliert, um somit schärfere Peaks im Chromatogramm zu erhalten. Zunächst wurden 300 µl der Probe entnommen und das Chloroform/Methanol-Gemisch mittels Stickstoffstrom unter leichtem Erwärmen (30°C) abgedampft. Anschließend wurden 300 µl Trimethylchlorsilan/BSTFA zugefügt und das Gemisch bei 60°C am Heizblock für 40 Minuten silyliert. Danach wurde das Silylierungsmittel vollständig abgedampft und der Rückstand in 100 µl Hexan aufgenommen. Im Anschluss konnte die Hexanphase direkt für die GC-MS-Analyse verwendet werden. Die Reaktion dieser Derivatisierung ist in *Abbildung 12* dargestellt.[8][10]

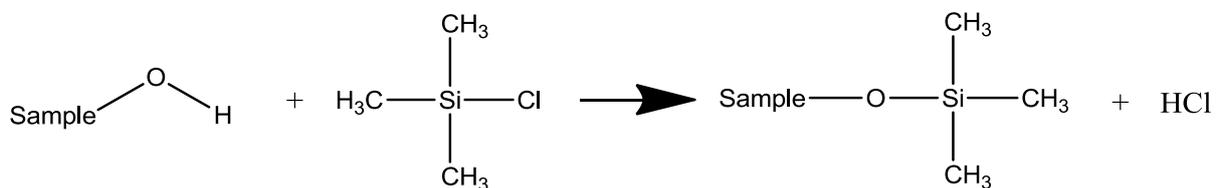


Abbildung 12: Reaktionsgleichung der Derivatisierung von Hydroxylgruppen mittels Trimethylchlorsilan

In *Abbildung 13* ist das Chromatogramm der Analyse des silylierten Komplettestandardmixes von Kapitel 3.2 dargestellt. Es ist nur eine minimale Abweichung in den Retentionszeiten erkennbar (*Abbildung 11*). Die Peaks sind jedoch viel schärfer, da keine Hydroxylgruppen, welche zu einer Peakverbreiterung führen, anwesend sind. Darüber hinaus ist der Untergrund geringer, da bei dieser Analyse Hexan als Lösungsmittel verwendet wurde, welches leichter eluiert werden kann als das Chloroform.

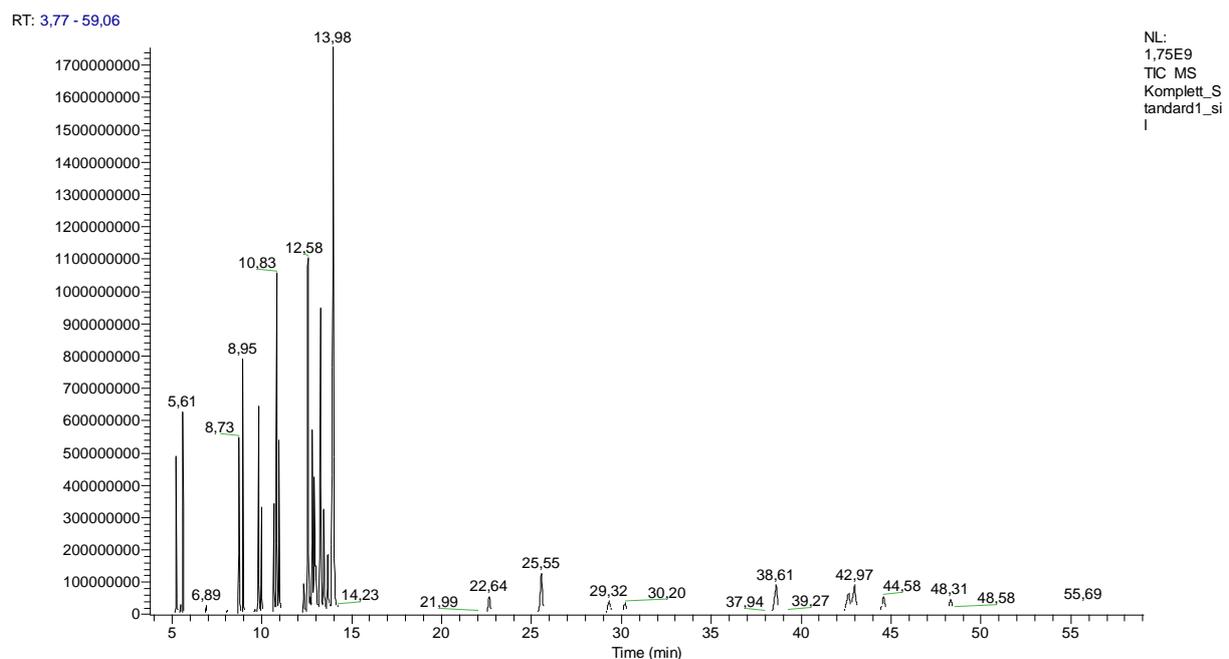


Abbildung 13: Chromatogrammeines silylierten Komplettestandardmixes mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 4 und einer apolaren Säule (On-Column)

3.3.1 Silylierter Palmitinsäure- und Stearinsäurestandard

Um festzustellen, welches Flächenverhältnis bei gleicher Massenkonzentration an Palmitinsäure (RT= 6,87 min) und Stearinsäure (RT= 8.04 min) zwischen den beiden Peaks im Chromatogramm vorliegt, wurde ein Standard erstellt, welcher exakt je 0,175 mg/ml der beiden Fettsäuren gelöst in Chloroform enthält. Die Silylierungsmethode wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, gewählt. Anschließend wurde dieser Standard analysiert, die Flächen ausgewertet und ins Verhältnis gesetzt. Es ergab sich ein Flächenverhältnis von ungefähr 1 zu 1 bei gleichen Massen an beiden Fettsäuren (*Abbildung 14*). Im Vergleich dazu ist in *Abbildung 15* ein underivatisierter Standard zu sehen. Das Tailing, welches durch die Säure-Gruppe hervorgerufen wird, ist sehr auffällig.

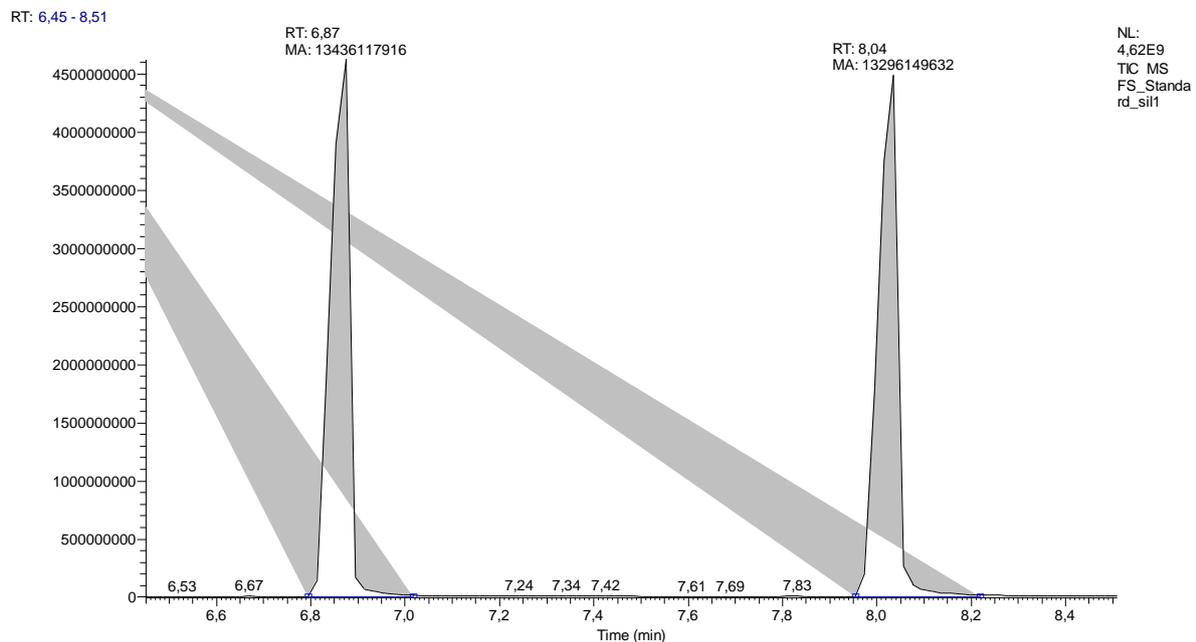


Abbildung 14: Chromatogramm von Palmitinsäuretrimethylsilylester und Stearinsäuretrimethylsilylester mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 4 und einer apolaren Säule (On-Column) und dazugehöriger integrierte Flächen.

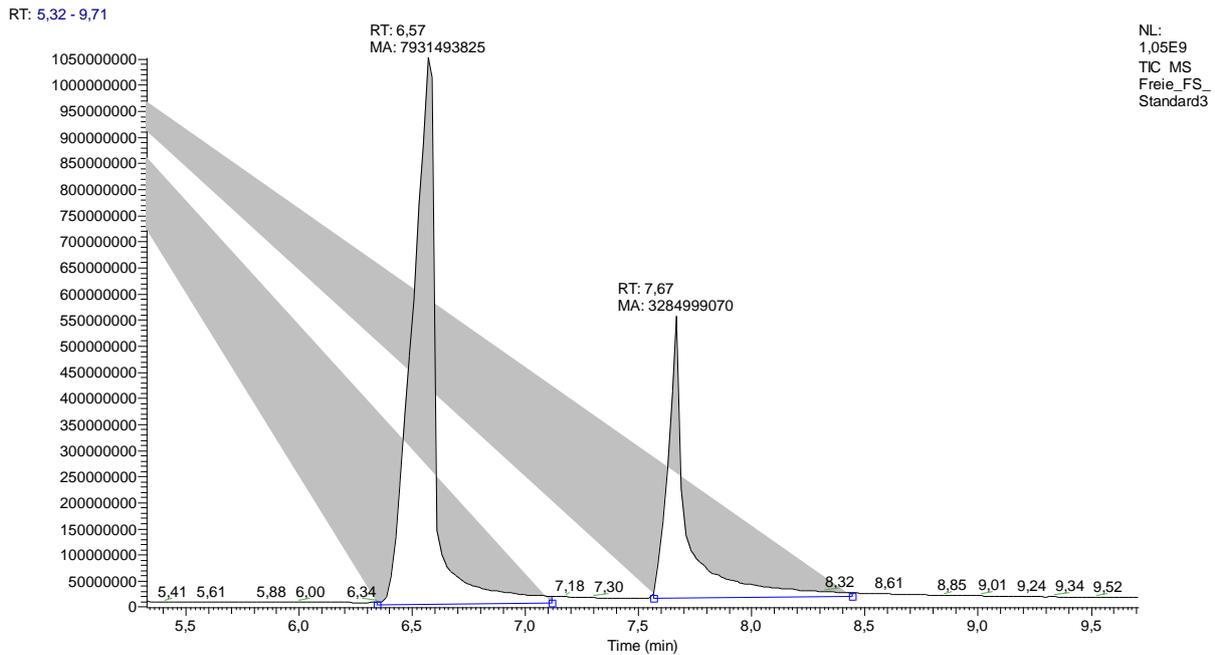


Abbildung 15: Chromatogramm von Palmitinsäure und Stearinsäure mit dem Temperaturprogramm aus Tabelle 4 und einer polaren Säule (On-Column) und dazugehöriger integrierter Flächen.

3.4 Analyse der KOH-Extrakte

Um auch die organischen Anteile der Probe zu erfassen, welche sich nicht durch ein Chloroform/Methanol-Gemisch extrahieren lassen, ist es notwendig, einen eigenen Arbeitsschritt nach der Extraktion am festen Rückstand durchzuführen. Hierfür wurde jeweils der vollständig für die Extraktion eingewogene unlösliche Rückstand nach der Behandlung mit dem Chloroform/Methanol-Gemisch mit 2 ml an 0,5 molarer Kalilauge in Methanol/Wasser (9:1, v/v) am Heizblock bei 70°C für 1 Stunde behandelt. Nach der Sedimentation wurde die überstehende Lösung mit 3 molarer Salzsäure auf einen pH von 3 eingestellt und mit 1 ml destilliertem Wasser versetzt. Die organischen Anteile wurden dreimal mit je 3 ml Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel mittels Stickstoffstrom abgezogen. Der Rückstand wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, silyliert und der derivatisierte Rückstand in Hexan aufgenommen. Die Hexanphase kann direkt zur Analyse verwendet werden, wobei sowohl die Analysenmethode wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, als auch jene, welche bei der Bestimmung des Fettsäuremethylesters eingesetzt wurde, zur näheren Bestimmung der KOH-Extrakte Verwendung fand.[8]

3.5 Methylierung und Bestimmung des Fettsäuremusters

Der Chloroform/Methanolextrakt wird zunächst auf 2 ml unter Stickstoffstrom eingedampft und anschließend mit 8 ml 1 N methanolischer KOH in ein Sovirelröhrchen überführt und 3 Stunden bei 80 °C am Heizblock hydrolysiert. Danach wird mit 2 ml ortho-Phosphorsäure angesäuert und die Fettsäuren mit Hexan ausgeschüttelt. Die Hexanphase wird jeweils mit einer Pasteurpipette abgezogen und mittels Stickstoffstrom fast bis zur Trockenheit eingengt. Die eingengte Probe wird mit 2 – 3 ml Bortrifluorid in Methanol bei 80 °C für 30

Minuten derivatisiert. Anschließend wird 1 ml destilliertes Wasser zugegeben und die Hexanphase abgehoben, welche danach fast bis zur Trockene unter sanfter Begasung mit Stickstoff eingedampft wird. Die eingedampfte Hexanphase kann danach auf Fettsäuremethylester analysiert werden. In *Abbildung 16* ist die Reaktionsgleichung bei dieser Methylierung dargestellt. Das Bortrifluorid wirkt hierbei als Katalysator.[8]

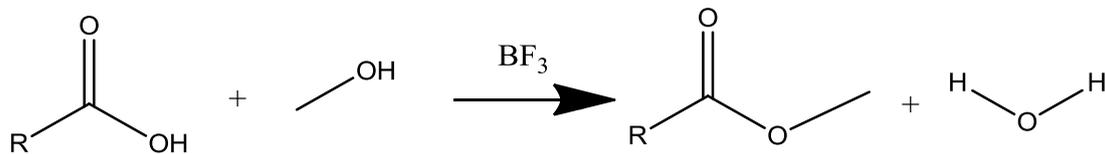


Abbildung 16: Reaktionsgleichung der mit Bortrifluorid katalysierten Derivatisierung von Fettsäuren mittels Methanol zu Fettsäuremethylestern.

Für die Analyse wurde wiederum die On-Column-Methode gewählt. Als Säule wurde dieses Mal eine mittelpolare Restek RTX®-225 verwendet, welche zu 50 % mit Cyanopropylmethyl und zu weiteren 50 % mit Phenylmethylpolysiloxan beschichtet ist. Die Länge der Säule beträgt 30 m. Der Innendurchmesser wird mit 0,25 mm und die Filmdicke mit 0,25 µm angegeben.

In *Abbildung 17* ist ein Chromatogramm eines Fettsäuremethylesterstandards in Dichlormethan als Lösungsmittel dargestellt. Die Peaks für den Palmitinsäuremethylester (14,68 min) und des Stearinsäuremethylesters (16,37 min) sind deutlich zu erkennen. Bei dem Stearinsäuremethylester sind auch noch die Peaks der ungesättigten C18-Fettsäuremethylester (Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester, Linolensäuremethylester) identifizierbar. Für die genaue Zusammensetzung des Standards wird an dieser Stelle auf das Analysenzertifikat *Supelco 37 Component FAME Mix, Variedconc. in dichlormethane* der Firma Supelco verwiesen. Der vorgefertigte Standard wurde 1:5 verdünnt, was als Stocksolution angenommen wurde. Für die in *Abbildung 17* dargestellte Analyse wurde diese Stocksolution nochmals 1:20 verdünnt und davon 0,5 µl injiziert.

RT: 4,10 - 31,17

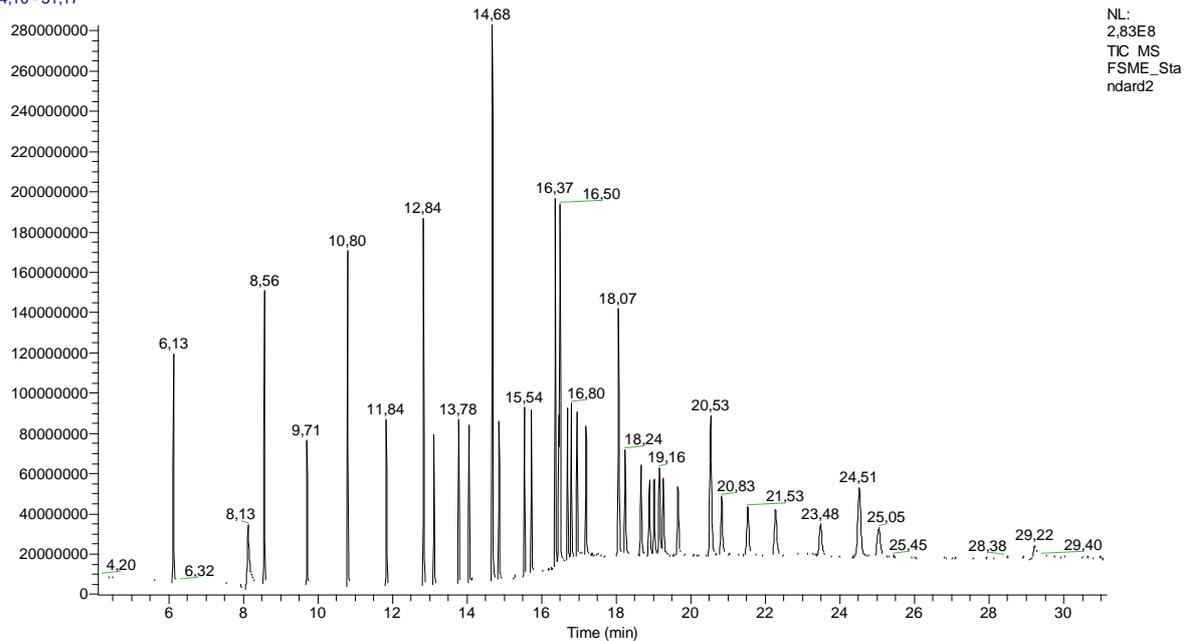


Abbildung 17: Chromatogramm des Fettsäuremethylesterstandards unter Verwendung des Temperaturprogramms in Tabelle 6 (on-column)

Da die verwendete Säule eine maximal zulässige Temperatur von 240°C hat, musste auch das Temperaturprogramm dementsprechend gewählt werden. Es wurde eine MS-Transferlinientemperatur von 260°C gewählt und der Modus auf konstanten Fluss an Helium-Trärgas eingestellt. Die konstante Flussrate an He beträgt 1,50 ml/min. Das verwendete Temperaturprogramm ist in *Tabelle 6* dargestellt.

Tabelle6: Verwendetes Temperaturprogramm für die Bestimmung des Fettsäuremusters

Temperatur [°C]	Rampe [°C/min]	Haltezeit [min]
60	10	1
220	Endtemperatur	18

3.6 Derivatisierung mit Dimethyldisulfid

1 ml Probe wird mit 100 µl Dimethyldisulfid (DMDS) vermischt und anschließend mit 2 Tropfen Iod in Diethylether (6% w/v) versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen und danach mit 500 µl einer Natriumthiosulfatlösung (5% w/v) gequenchet. Die umgesetzten Derivate werden anschließend mit 1 ml Hexan extrahiert. Die Hexanphase kann anschließend direkt zur GC-MS-Analyse herangezogen werden.[10] [11]

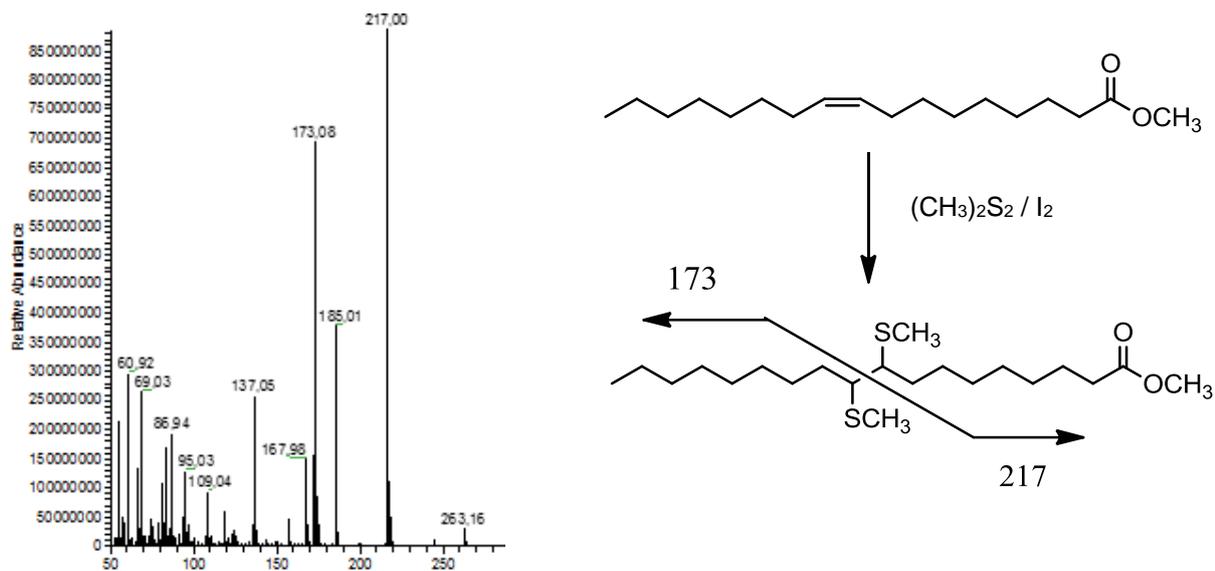


Abbildung 18: Massenspektrum bei der Derivatisierung von Ölsäuremethylester mit Dimethyldisulfid (links); Vorgänge während der Derivatisierung und Bildung der Fragmente im Massenspektrometer (rechts)

In *Abbildung 18* sind das Massenspektrum des derivatisierten Ölsäuremethylesters und die Vorgänge während der Derivatisierung mit Dimethyldisulfid inklusive der entstehenden Fragmente im Massenspektrometer dargestellt. Durch die m/z -Verhältnisse der Fragmente kann die Position der Doppelbindung festgestellt werden. Als Analysebedingungen wurden dieselben wie bei der Analyse der Fettsäuremethylester verwendet.

4 Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, wird in der Literatur [12] auch ein Quotient zwischen der Massenkonzentration von Palmitinsäure mit jener der Stearinsäure gebildet und damit auch ein bestimmtes Nahrungsmittel nachgewiesen. Dennoch ist diese Art der Interpretation mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten, da bei historischen Funden oft Veränderungen der Probenatur über die Jahrtausende auftreten. Mikrobiologischer Befall führt meistens zu chemischen Veränderungen der Substanzen und somit auch zu einer Verfälschung des Massenquotienten zwischen den freien Fettsäuren. Dennoch wurde, wie in *Tabelle 7* dargestellt, der Versuch unternommen, unseren Proben mittels des in der Literatur angegebenen C16/C18-Quotienten ein Nahrungsmittel zuzuweisen.

Tabelle 7: Konzentrationsverhältnisse von Palmitinsäure zu Stearinsäure und mögliche Zuordnung

Interne Probennummer	Fläche C16 [-]	Fläche C18 [-]	Quotient [-]	Mögliche Abstammung
101	155243485	41539752	3,74	Apfel
102	279140005	102839868	2,71	Erbse
103	375637487	170502637	2,20	Raps, Mohn
104	89858315	29675518	3,03	Schwein
105	205024847	51809698	3,96	Hirsch
109	76983958	19961384	3,86	Apfel
110	0	0	---	---
118	2735024737	3857994849	0,71	Weizen
119	140690766	0	---	---
124	152472467	54463914	2,80	Erbse
127	25752998	3984222	6,46	Apfel
128	3658612336	8762748105	0,42	Reh
93	2178831700	3289980531	0,66	Weizen
34	2162460175	1118256819	1,93	Raps
35	207211107	166611374	1,24	Sonnenblume
44	1114665551	437926797	2,55	Wildschwein
10h	27524749	24450321	1,13	Schwein, Raps
12h	501743942	474865377	1,06	Hase
Topf außen	2797334314	4460687074	0,63	Weizen
Topf innen	2781553907	2940819303	0,95	Hase

Wirklich überzeugen konnte das Ergebnis der Ascheprobe 118, da auch von den Archäologen vermutet wurde, dass in der Asche Getreiderückstände enthalten sind, was nun mit der Vermutung von Weizen eine noch detailliertere Aussage darstellt.

4.1 Steinproben

4.1.1 Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 100

Probenbeschreibung: Es handelt sich um einen Schieferstein (*Abbildung 19*), welcher in einem Massengrab gefunden wurde. Die Fragestellung bezieht sich hauptsächlich auf das mögliche Vorhandensein von anorganischen Abdrücken (Bronze, Kupfer, Zinn), was mittels Mikroanalyse am Rasterelektronenmikroskop noch abgeklärt werden sollte.



Abbildung 19: Probe 100 mit Längsmaße

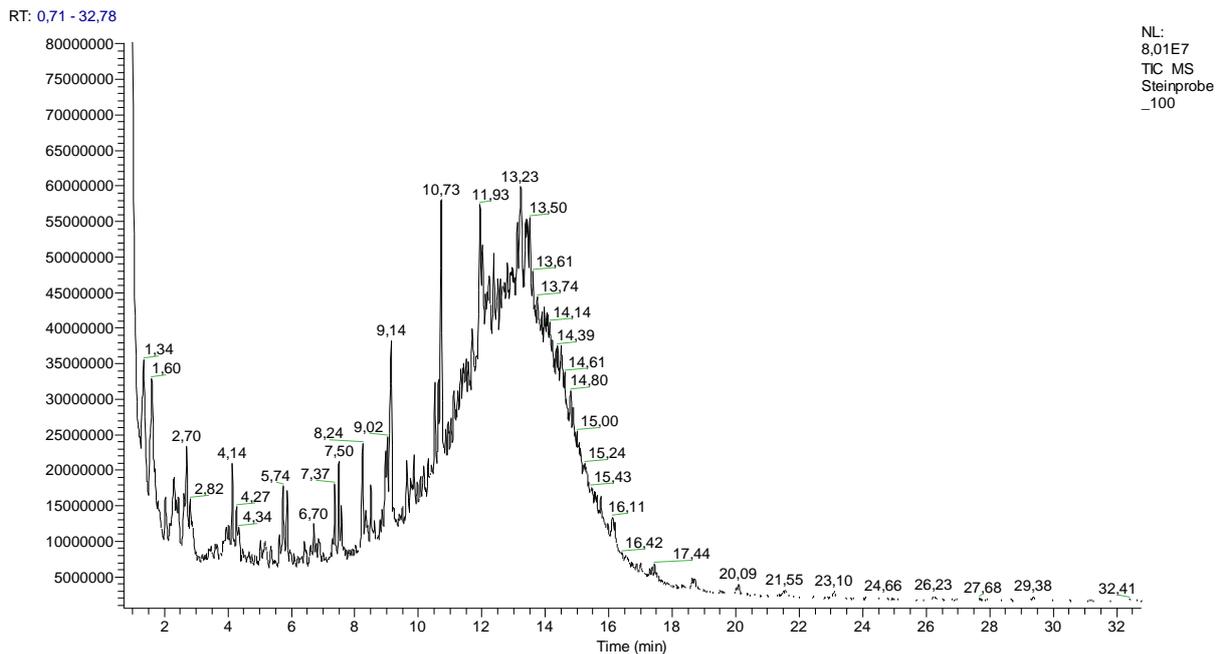


Abbildung 20: Pyrogramm der Probe 100; Durch die Vielzahl von Substanzen (hauptsächlich Alkanen) ist keine gute Auftrennung der Peaks möglich.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Alkene, Alkohole

Zusammenfassung und Rückschlüsse: Die Mengen an Alkanen, Alkenen und Alkoholen sind weit unter dem, dass das Vorhandensein eines organischen Rückstandes in der Probe vermutet werden kann und das Ergebnis der anorganischen Analyse steht noch aus (*Abbildung 20*).

4.1.2 Objektnummer V841– Fundnummer 13285 - Probe 101

Probenbeschreibung: Diese Probe (Abbildung 21) ist die Rückseite der Probe 100 und weist eine grün-türkise Umrandung auf.

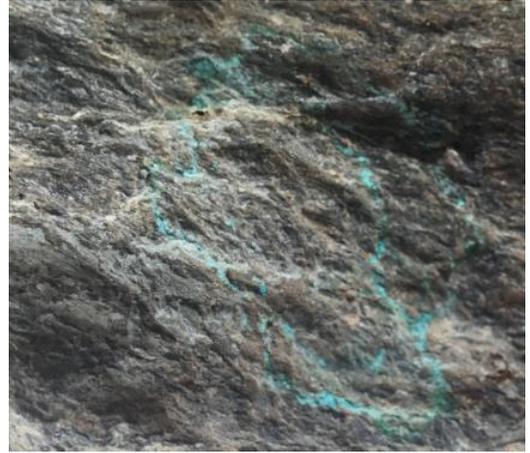


Abbildung 21 Probe 101 mit Längsmaße (links) und gezoomt grüner Rückstand (rechts)

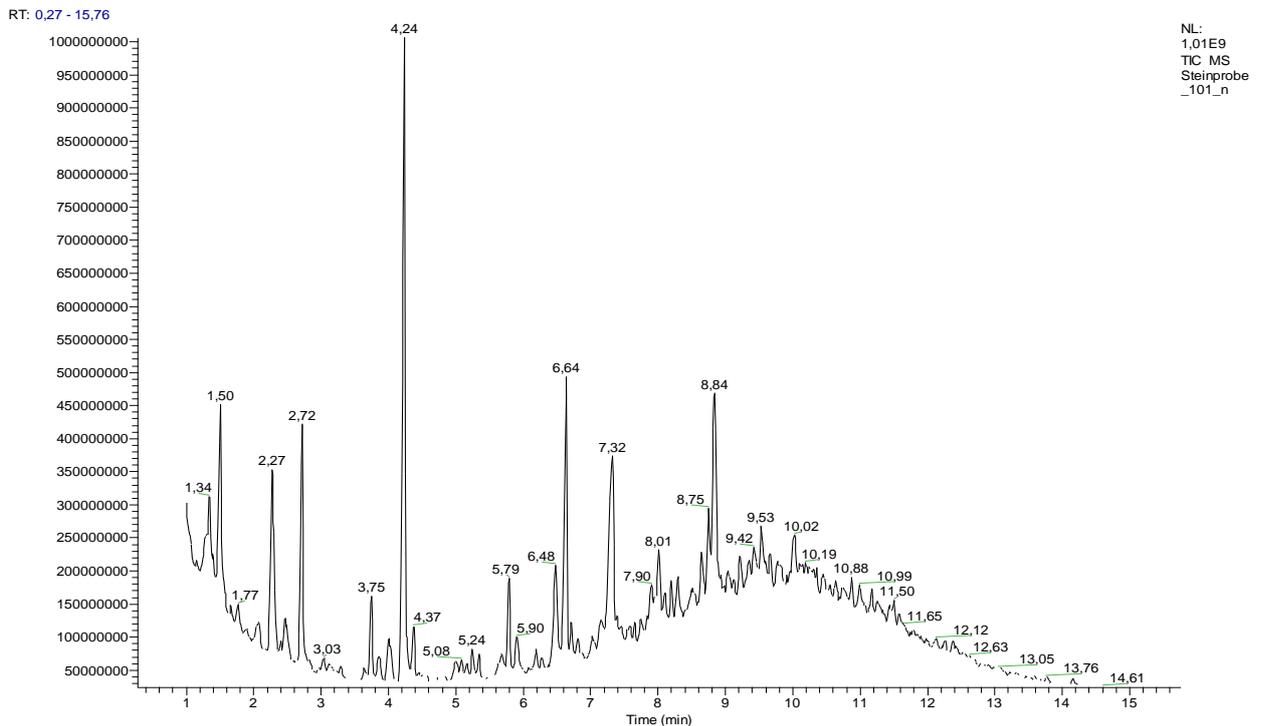
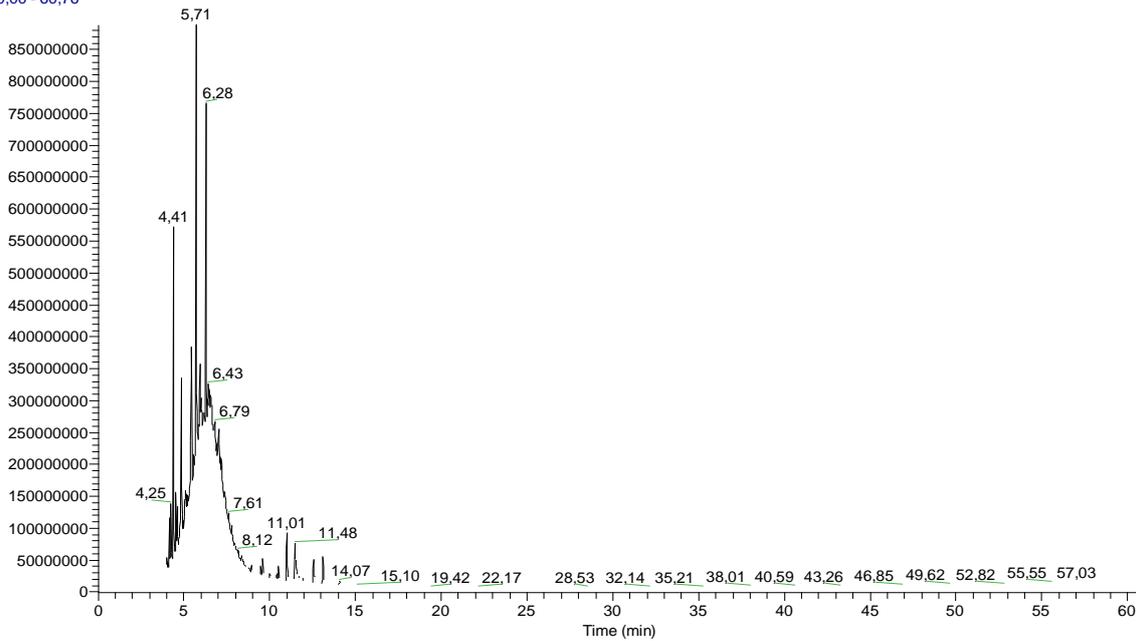


Abbildung 22: Pyrogramm der Probe 101; Eine homologe Reihe von Alkanen im Bereich von 4 min bis 10 min ist zu erkennen

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Alkene

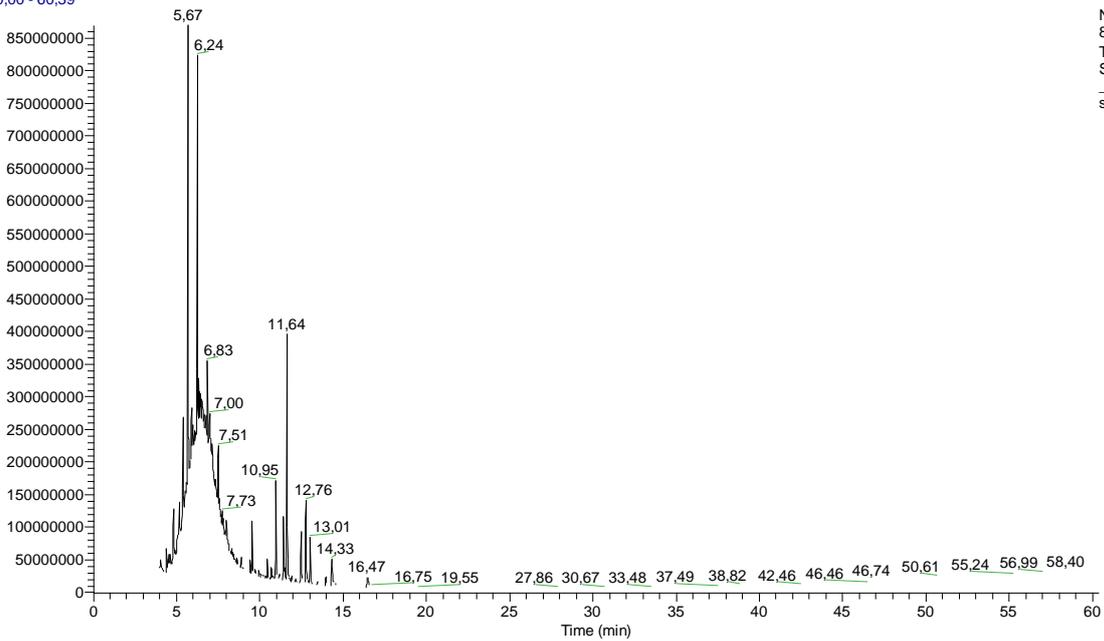
RT: 0,00 - 60,76



NL:
8,88E8
TIC MS
Steinprobe
_101_extr_
unsil2

Abbildung 23: Chromatogramm der underivatisierten Probe 101; Es ist im Bereich bei 5 min hauptsächlich Verunreinigungen durch Phthalate zu erkennen.

RT: 0,00 - 60,39



NL:
8,69E8
TIC MS
Steinprobe
_101_extr_
sil1

Abbildung 24: Chromatogramm der silylierten Probe 101; Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
4,82	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
5,9	17-Pentatriacontene
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,00	17-Pentatriacontene
7,51	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-, trans-
7,99	Stearinsäuretrimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,95	Squalen
11,42	Heptacosane
11,64	Hexacosanoic acid, 2-[(trimethylsilyloxy)-, trimethylsilyl ester
12,48	Heptacosane
12,76	Octacosanoltrimethylsilylether
13,01	Germanicol
14,33	Methyl β -d-galactoside, 4,6-dimercapto-4,6-dideoxy-2,3,4,6-O,O,S,S-tetrabenzyl-
16,47	Hexadecanoic acid, 2,3-bis(hexadecyloxy)propyl ester

Interpretation und Rückschlüsse:

Bei der Pyrolyse-GC-MS-Analyse (Abbildung 22) konnten geringe Mengen Alkane und Alkene gefunden werden. Bei der näheren gaschromatographischen Untersuchung wurden hauptsächlich Verunreinigungen durch Phtalate und die üblichen Fettsäuren wie Stearinsäure oder Palmitinsäure gefunden (Abbildung 23, Abbildung 24, Tabelle 8), welche nicht spezifisch sind. Als Marker wurde Germanicol gefunden, welches im Stachel-Lattich (*Lactuca scariola*) oder im echten Salbei (*Salvia officinalis*) vorkommt. Das gefundene Octacosanol kommt vor allem im Straucheibisch (*Hibiscus syriacus*) vor. Das gefundene Heptacosan kommt in mehreren Pflanzenarten vor. Vor allem zu erwähnen ist hierbei die Landnelke (*Dianthus carophyllus*). Das Heptacosan ist hierbei vor allem in der Blüte vorhanden. Deswegen ist es durchaus möglich, dass der Schieferstein auf Pflanzen wie Straucheibisch oder Landnelken auflag. Diese könnten als wertvolle Grabbeigabe gedient haben. Das gefundene Dioxan ist vermutlich durch Kontamination eingebracht worden. Die identifizierte Hydroxysäure bei einer Retentionszeit von 11,64 min ist ein Oxidationsprodukt. Durch die Information, dass unmittelbar nach der Ausgrabung der Stein mit Salzsäure gereinigt wurde, liegt der Verdacht nahe, dass es sich bei dem grünen Überzug um Kupferchlorid handeln könnte. Beim Ausglühen des Cups für die Pyrolyse war eine grünlich-blaue Flammenfärbung zu beobachten, was ebenfalls auf Kupfersalze hindeutet. Das Kupferchlorid könnte aus dem mit Salzsäure umgesetzten Kupferoxid stammen, welches sich mit der Zeit aus elementarem Kupfer an der Luft bildet. Die elektronenmikroskopische Untersuchung steht noch aus. Ein bekanntes Beispiel für Kupferoxide aus metallischem Kupfer stellen die Kirchendächer dar, welche oft

aus metallischem Kupfer hergestellt wurden und mit der Zeit sich durch die Bildung des Oxids dunkel verfärben.

4.1.3 Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 102

Probenbeschreibung:

Es handelt sich um einen Sandstein mit schwarzen Rückständen. Die Fragestellung bezieht sich darauf, ob es sich bei diesen Rückständen um organisches Material (eventuell Pech oder Nahrungsmittel) handelt.



Abbildung 25: Probe 102

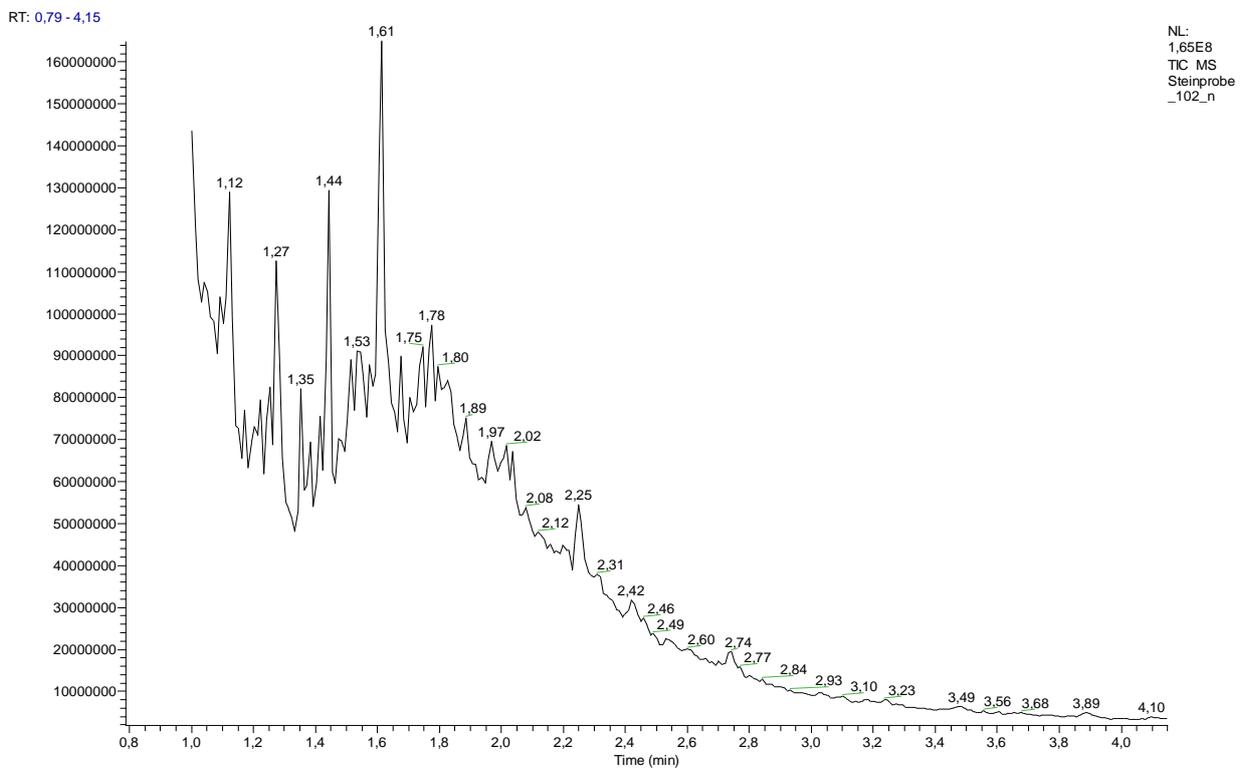


Abbildung 26: Pyrogramm der Probe 102; Es sind hauptsächlich Alkene identifizierbar (RT bei 1 bis 2 min).

Gefundene Substanzgruppen: Alkene

RT: 0,00 - 61,55

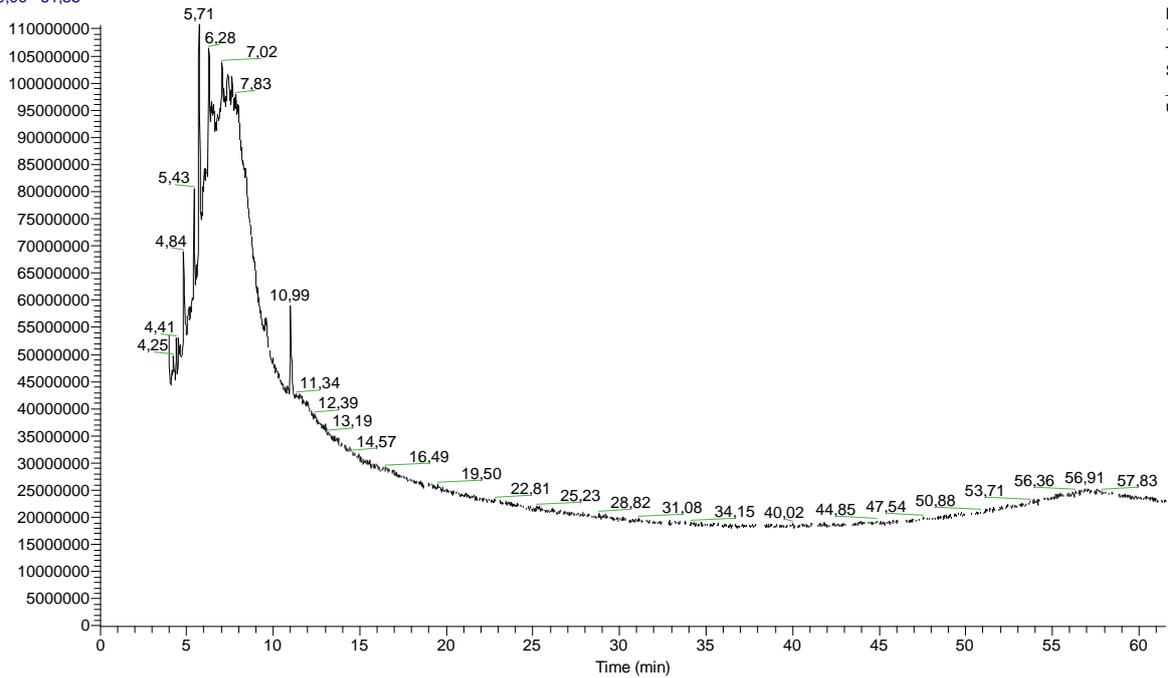


Abbildung 27: Chromatogramm der underivatisierten Probe 102. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

RT: 0,00 - 60,13

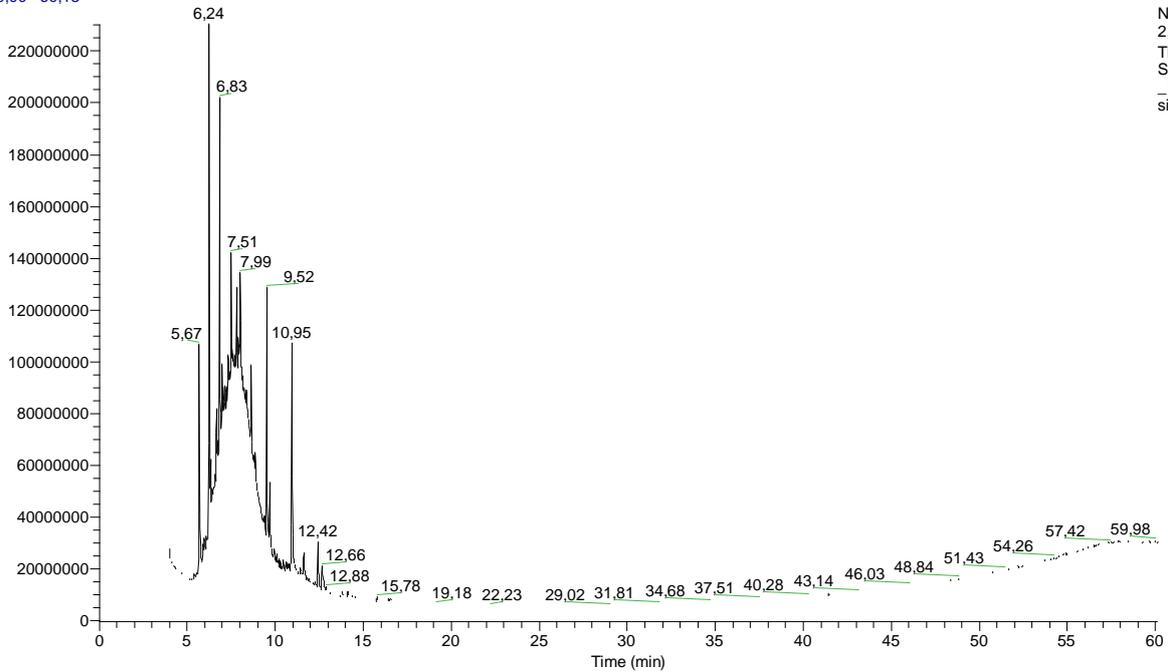


Abbildung 28: Chromatogramm der silylierten Probe 102. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 9 angeführt.

Tabelle 9: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,00	Dodecane, 2,6,10-trimethyl- (Farnesan)
7,32	9,10-Anthracenedione, 1,4-dimethyl-
7,99	Stearinsäuretrimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,95	Squalen
12,66	Glyceroltricaprylate

Rückschlüsse und Interpretation: Das Pyrogramm (Abbildung 26) war relativ unauffällig, wobei geringe Mengen Alkane identifiziert werden konnten. Bei der genaueren chromatographischen Prüfung des Extraktes wurde das Ergebnis der Pyrolyse bestätigt (Abbildung 27, 28). Als Marker wurde Farnesan festgestellt, welches auf Rückstände von Weihrauch (*Boswelliasacra*) schließen lässt. Es könnte sich hierbei um Überreste historischer Grabbeigaben handeln. Im Weiteren wurde ein Diketon (RT= 7,32 min) identifiziert, was vielleicht auf ein Ritual schließen lässt, im Zuge dessen organisches Material erhitzt wurde. Das Glyceroltricaprylat ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden und daher nicht aussagekräftig.

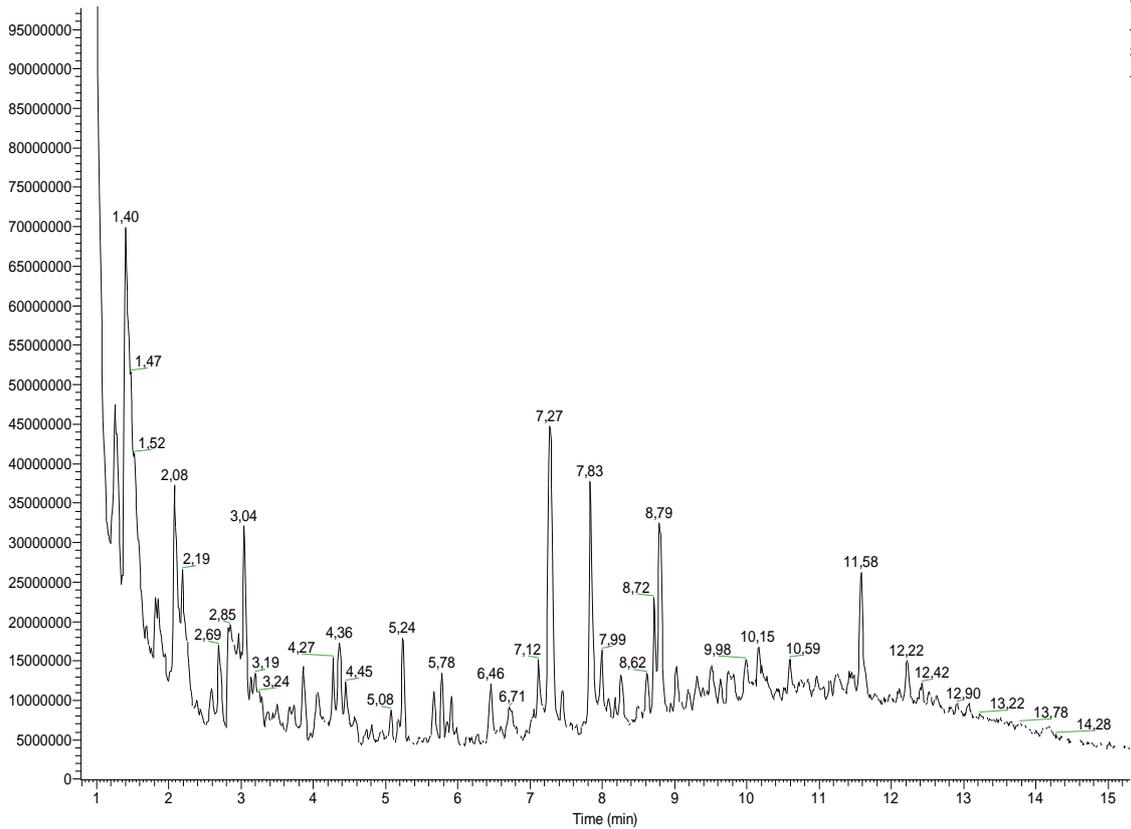
4.1.4 Objektnummer V841 – Fundnummer 13285 - Probe 103

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite der Probe 102.



Abbildung 29: Probe 103

RT: 0,78 - 15,30

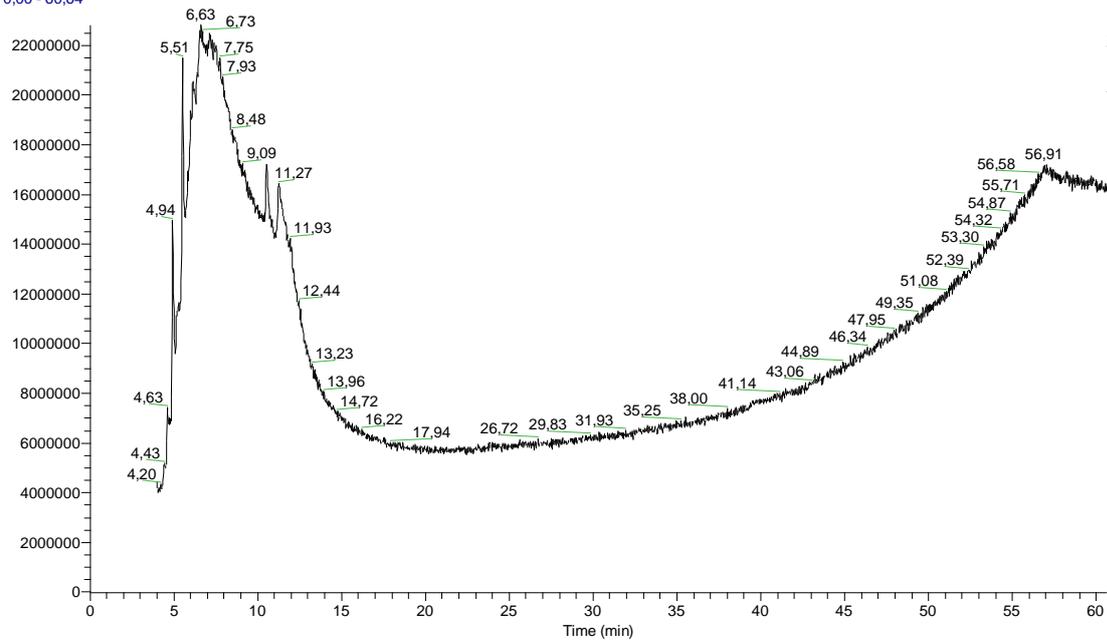


NL:
1,18E8
TIC MS
Steinprobe
_103_n

Abbildung 30: Pyrogramm der Probe 103; Im Bereich von 7 bis 10 min sind hauptsächlich kondensierte Aromaten zu detektieren.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

RT: 0,00 - 60,64



NL:
2,28E7
TIC MS
Steinprobe
_103_extr_
unsil2

Abbildung 31: Chromatogramm der underivatisierten Probe 103. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

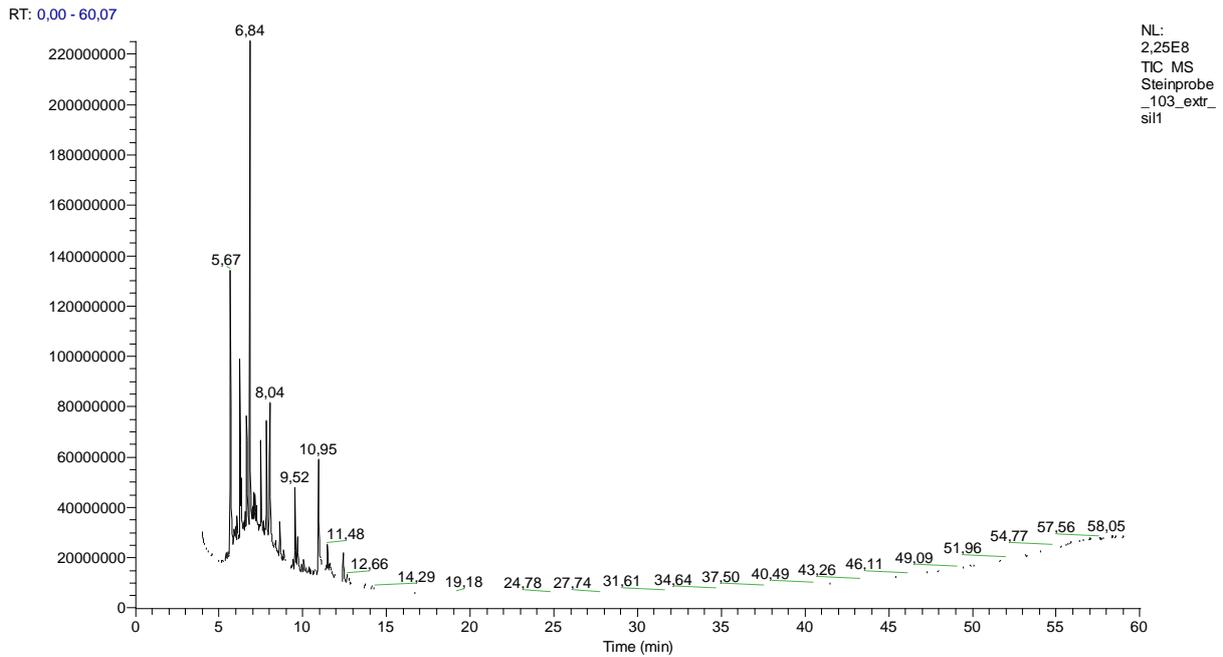


Abbildung 32 Chromatogramm der silylierten Probe 103. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 10 angeführt.

Tabelle 10: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,65	Hexadecenoicacid, trimethylsilylester
6,84	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,81	11-cis-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester
8,04	Stearinsäuretrimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,95	Squalen
11,48	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-
12,42	Cholesteroltrimethylsilylether

Rückschlüsse und Interpretation:

Bei der Pyrolyse (Abbildung 30) konnten hauptsächlich kondensierte Aromaten gefunden werden, was auf die Anwesenheit von organischen Resten schließen lässt, die aber erst durch die Verwendung der Pyrolysemethode gebildet wurden. In der genaueren chromatographischen Untersuchung (Abbildung 31, Abbildung 32, Tabelle 10) wurde als Marker Cholesterol identifiziert, was auf ein tierisches Fett hindeuten könnte. Interessant war die Anwesenheit von Aminen, was eventuell auf ein DNA-Abbauprodukt schließen lässt. Die Hexadecensäure ist vor allem im Kümmel (*Carum carvi*) enthalten, wo hingegen die 11-Octadecensäure in der gewöhnlichen Seidenpflanze (*Asclepias syriaca*) vorkommt. Diese Pflanze kommt vor allem in panonischen Gebieten vor. Es ist daher wahrscheinlich, dass diese Pflanzenart mit dem Stein in Berührung gekommen ist und eventuell als Grabbeigabe (gemeinsam mit dem Kümmel) diente.

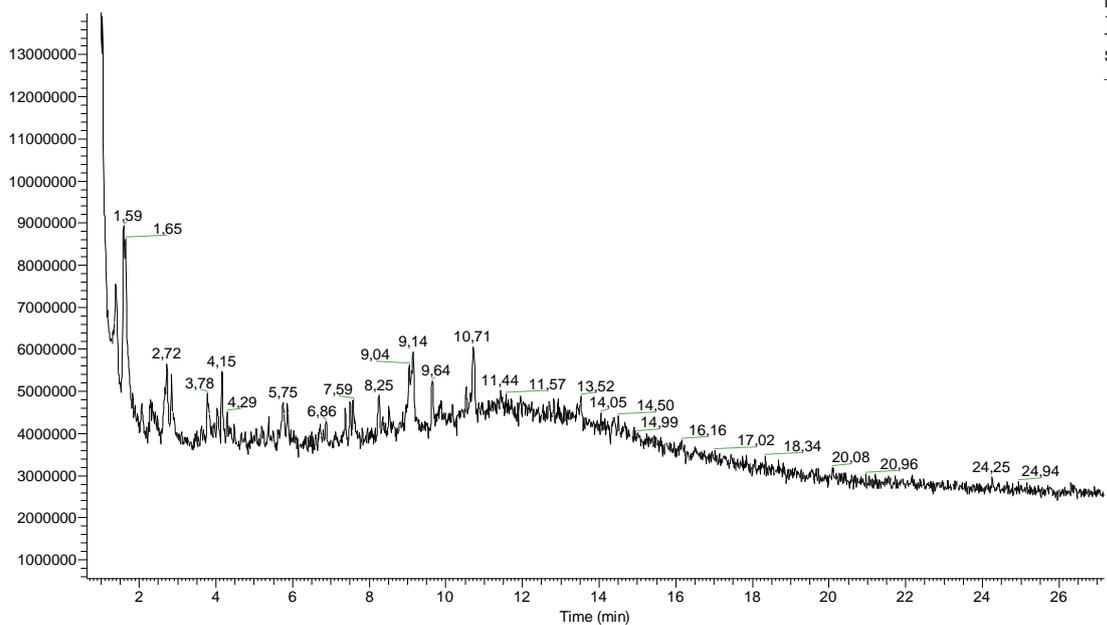
4.1.5 Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 104

Probenbeschreibung: Es handelt sich wiederum um einen Sandstein mit schwarzen Rückständen.



Abbildung 33: Probe 104 mit Längsmaße

RT: 0,62 - 27,18



NL:
1,40E7
TIC MS
Steinprobe
_104

Abbildung 34: Pyrogramm der Probe 104; Es sind nur geringfügige Mengen an organischen Substanzen detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

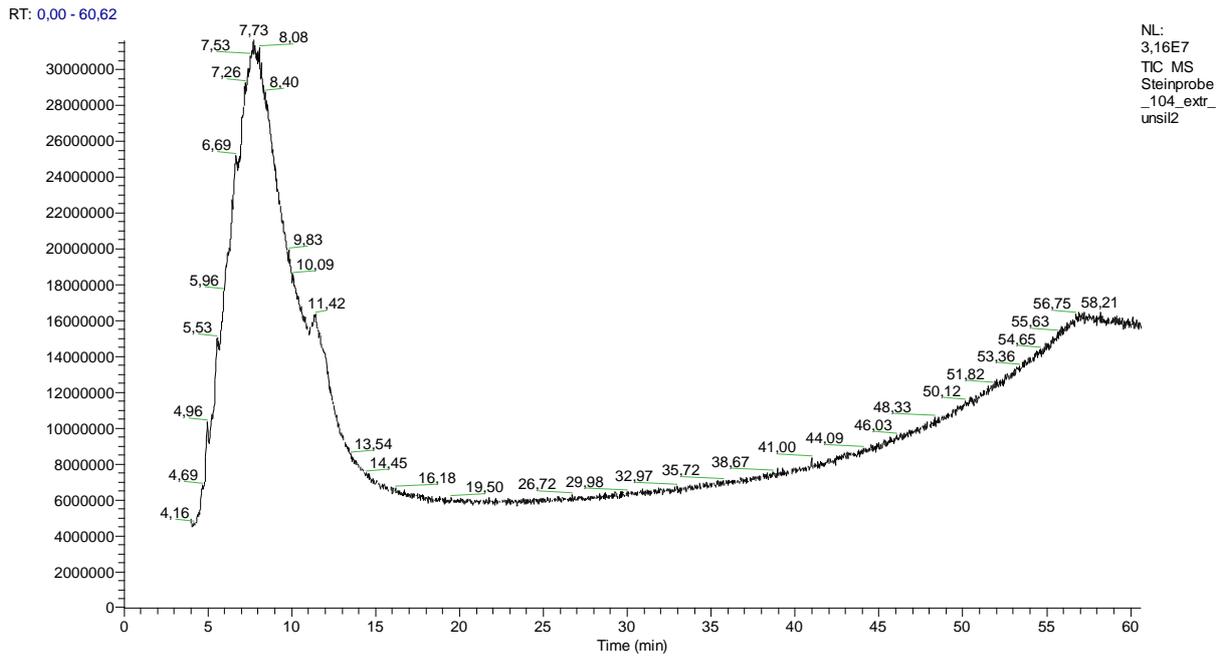


Abbildung 35: Chromatogramm der underivatisierten Probe 104. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

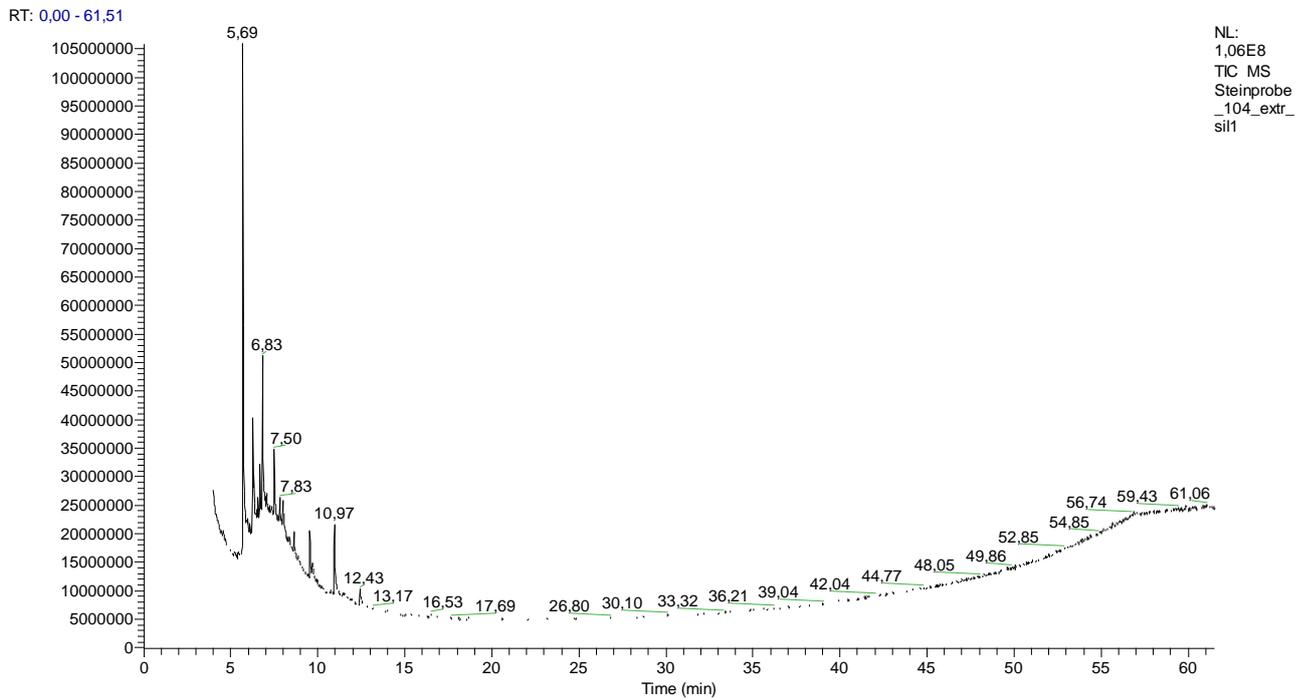


Abbildung 36 Chromatogramm der silylierten Probe 104. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,69	Phtalat (Verunreinigung)
6,26	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,50	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-, trans-
9,54	Phtalat (Verunreinigung)
10,97	Nicht eindeutig zuordenbar
12,43	Cholesteroltrimethylsilylether

Rückschlüsse und Interpretation: Im Pyrogramm (*Abbildung 34*) wurden geringe Mengen Alkane und Aromaten gefunden. Bei genauerer Analyse wurden hauptsächlich Verunreinigungen in Form von Phtalaten festgestellt. Cholesterol in der Probe weist auf tierische Rückstände hin (*Abbildung 36*).

4.1.6 Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 105

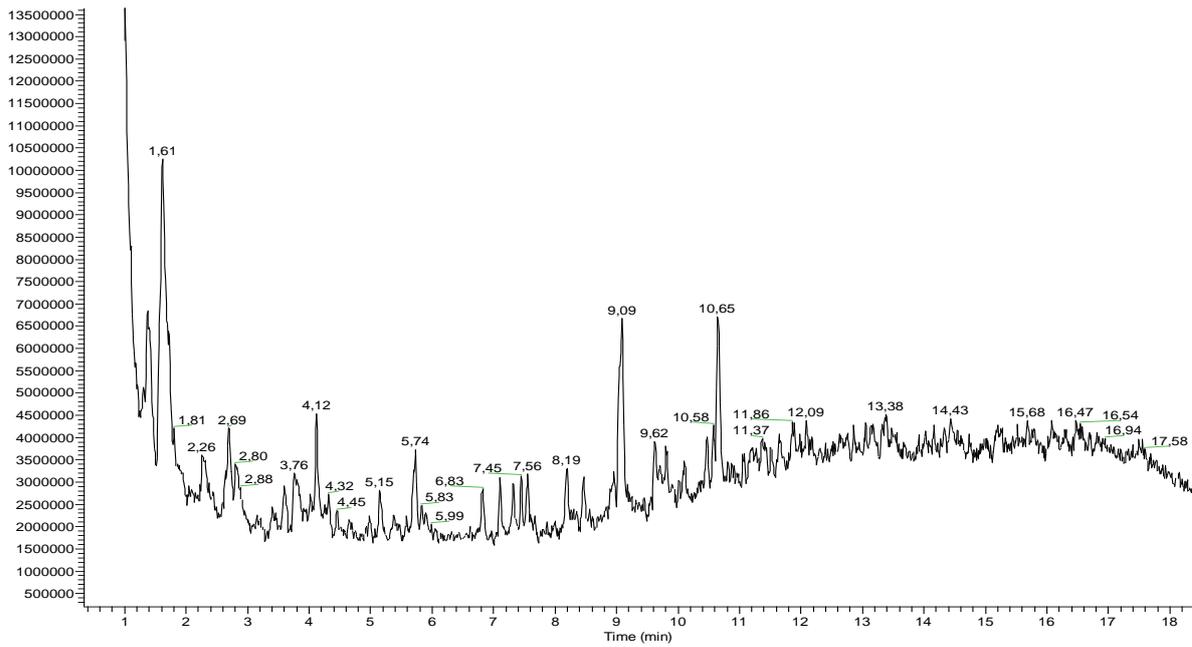
Probenbeschreibung:

Es handelt sich um die Rückseite der Probe 104, wobei hier viele kleinere Steine zu einem Konglomerat zusammengefügt sind.



Abbildung 37: Probe 105

RT: 0,33 - 18,37

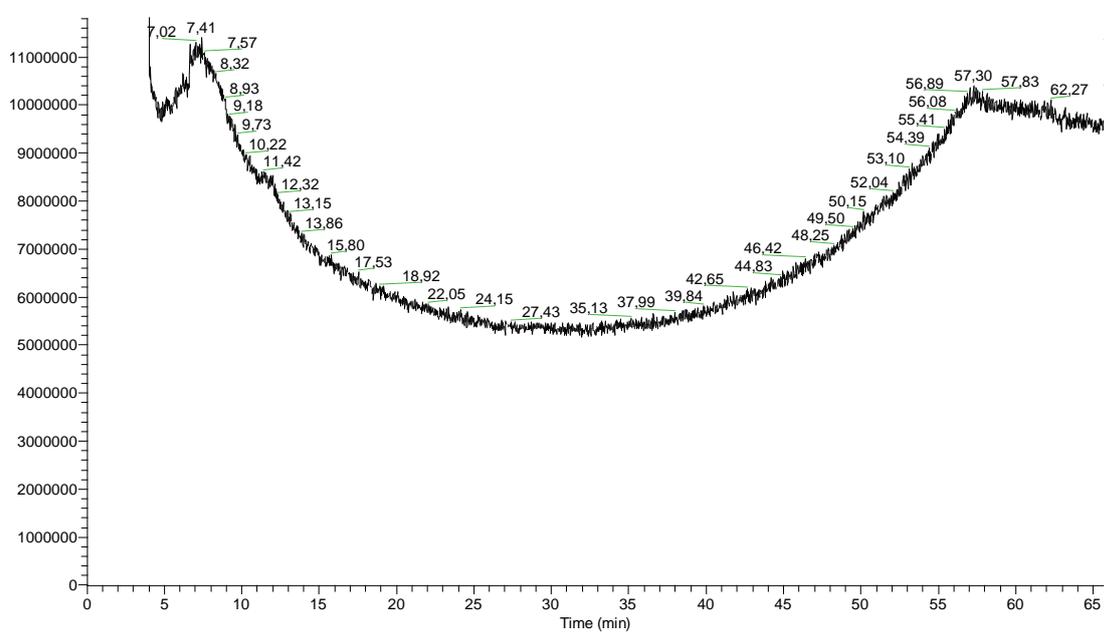


NL:
1,36E7
TIC MS
Steinprobe
_105_n

Abbildung 38: Pyrogramm der Probe 105; Geringfügige Mengen an organische Rückständen konnten detektiert werden.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

RT: 0,00 - 65,70



NL:
1,18E7
TIC MS
Steinprobe
_105_extr_
unsil1

Abbildung 39: Chromatogramm der underivatisierten Probe 105. Durch den hohen Untergrund durch das Lösungsmittelgemisch und die geringe Konzentration der Komponenten kann keine Substanz identifiziert werden.

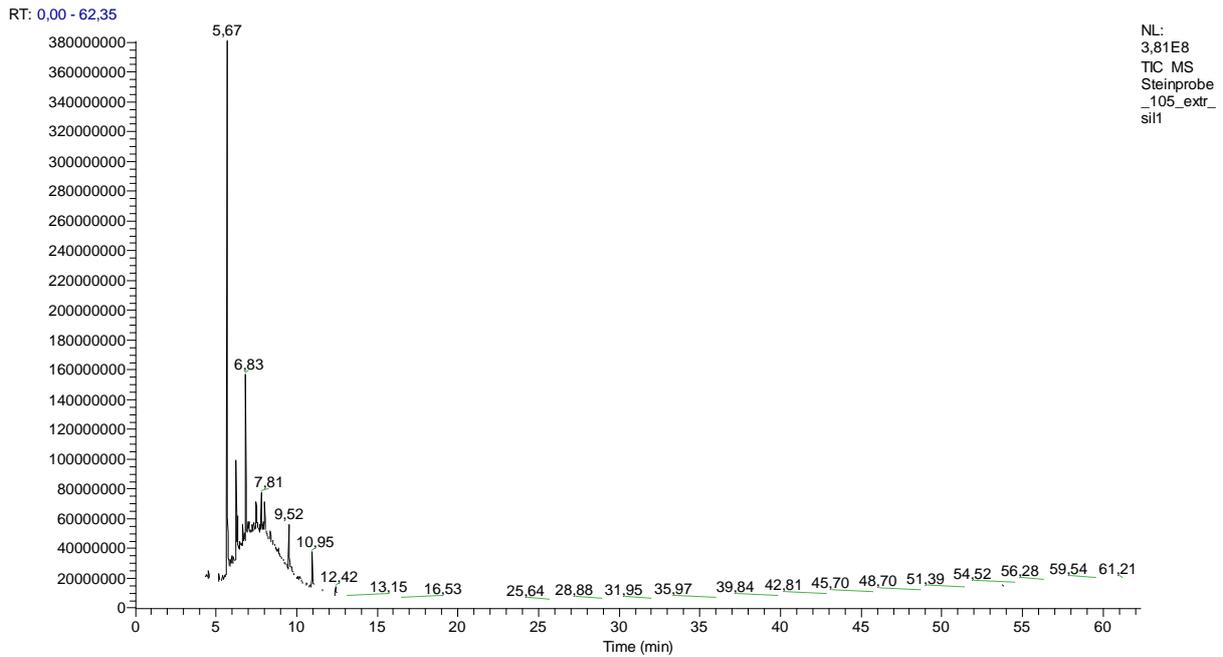


Abbildung 40: Chromatogramm der silylierten Probe 105. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 12 angeführt.

Tabelle 12: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,81	trans-9-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester
7,99	Stearinsäuretrimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,95	Nicht eindeutig zuordenbar
12,42	Cholesteroltrimethylsilylether

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (Abbildung 38) war wiederum unauffällig, wobei Spuren von Alkanen und Aromaten gefunden wurden. Das vorhandene Cholesterol (Abbildung 39, Abbildung 40, Tabelle 12) weist auf tierische Rückstände hin. Die 9-Octadecensäure kommt in verschiedenen Kräutern, wie Borretsch (*Borago officinalis*) vor.

4.1.7 Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 106

Probenbeschreibung: Es handelt sich um ein kleines Splitterfragment der Probe 104 und 105. Es sind darauf keinerlei organische Rückstände sichtbar. Dennoch wurde eine Probe entnommen und analysiert.



Abbildung 41: Probe 106

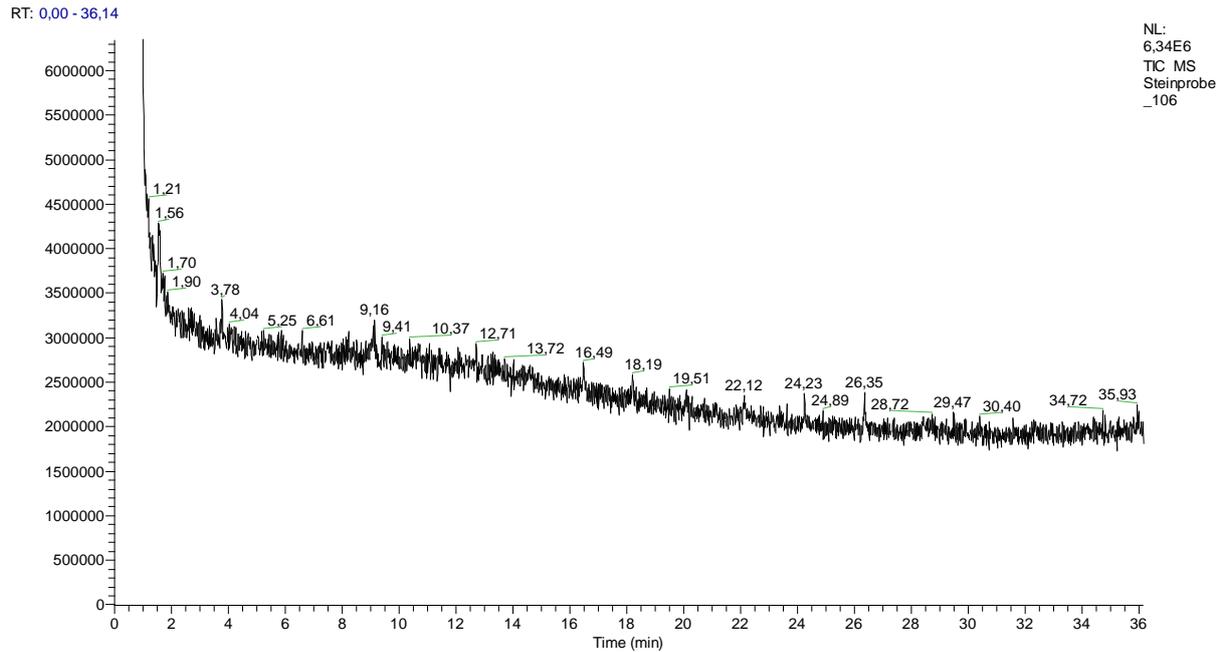


Abbildung 42: Pyrogramm der Probe 106; Es sind ausschließlich Rauschen zu erkennen.

Gefundene Substanzgruppen: keine organischen Substanzen vorhanden

Rückschlüsse und Interpretation: Es handelt sich um reinen Sandstein

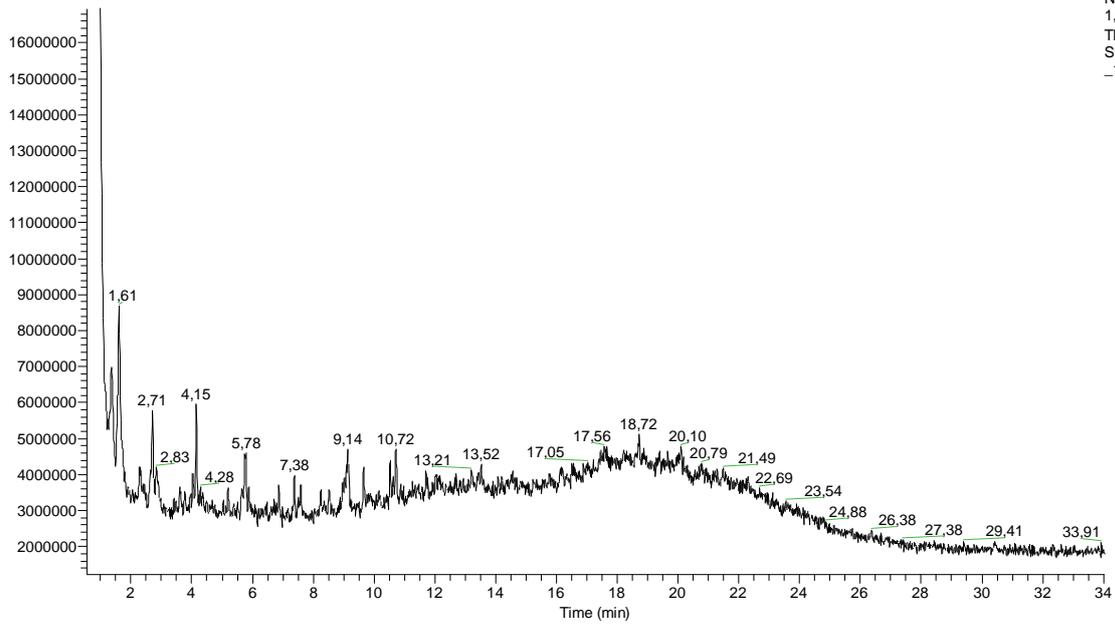
4.1.8 Objektnummer V841 – Fundnummer 13346 - Probe 107

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite der Probe 106.



Abbildung 43: Probe 107

RT: 0,54 - 34,03



NL:
1,69E7
TIC MS
Steinprobe
_107

Abbildung 44: Pyrogramm der Probe 107; Geringe Mengen an Alkohole sind zwischen 1 und 10 min zu erkennen.

Gefundene Substanzgruppen: Alkohole in geringen Mengen

Rückschlüsse und Interpretation: Es handelt sich um reinen Sandstein.

4.1.9 Objektnummer V841 – Fundnummer 13324 - Probe 108

Probenbeschreibung: Es handelt sich hierbei wiederum um einen Sandstein mit schwarzen Rückständen.



Abbildung 45: Probe 108

RT: 0,69 - 33,52

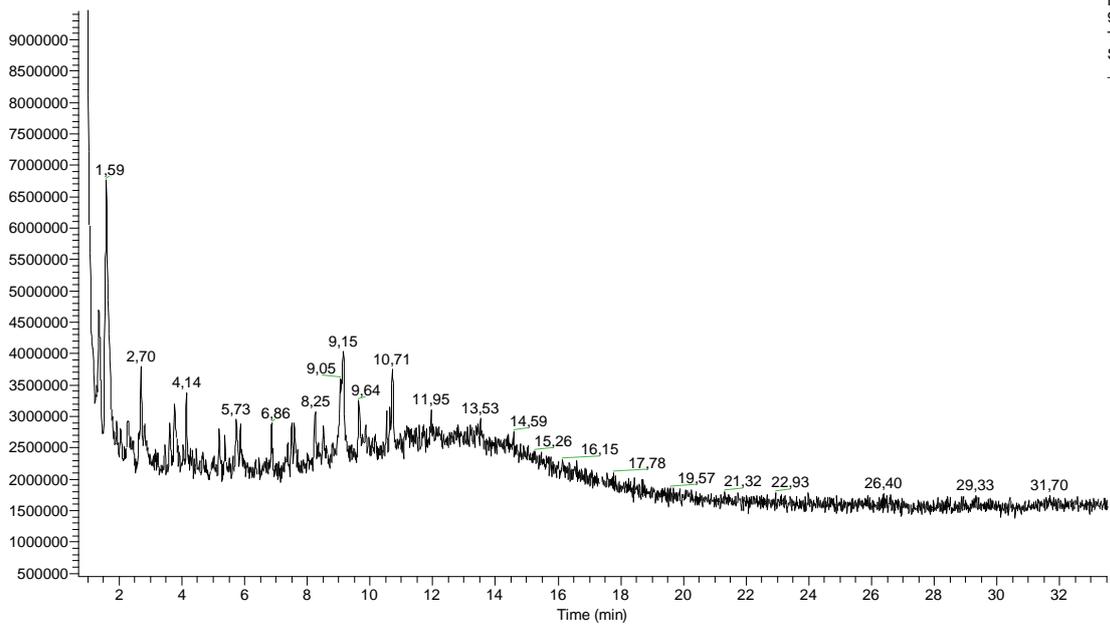


Abbildung 46: Pyrogramm der Probe 108; Es sind hauptsächlich kurzkettige Alkane detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane

Rückschlüsse und Interpretation: Es konnte kaum organisches Material (geringe Mengen Alkane) detektiert werden. Die Probe wurde deswegen nicht näher untersucht.

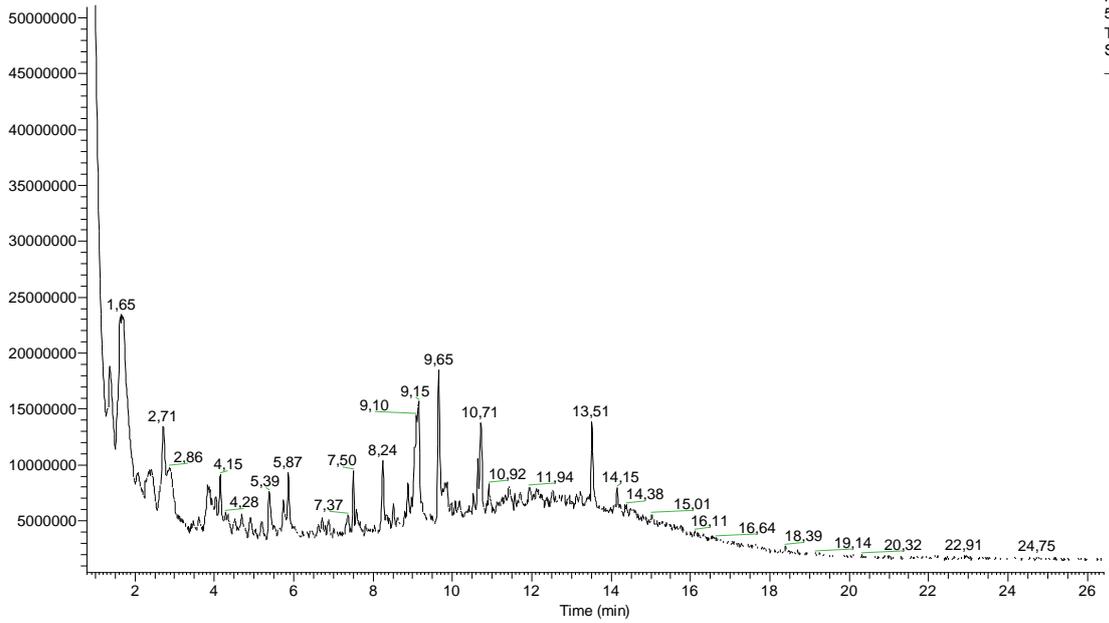
4.1.10 Objektnummer V841 – Fundnummer 13324 - Probe 109

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite der Probe 108.



Abbildung 47: Probe 109

RT: 0,78 - 26,42

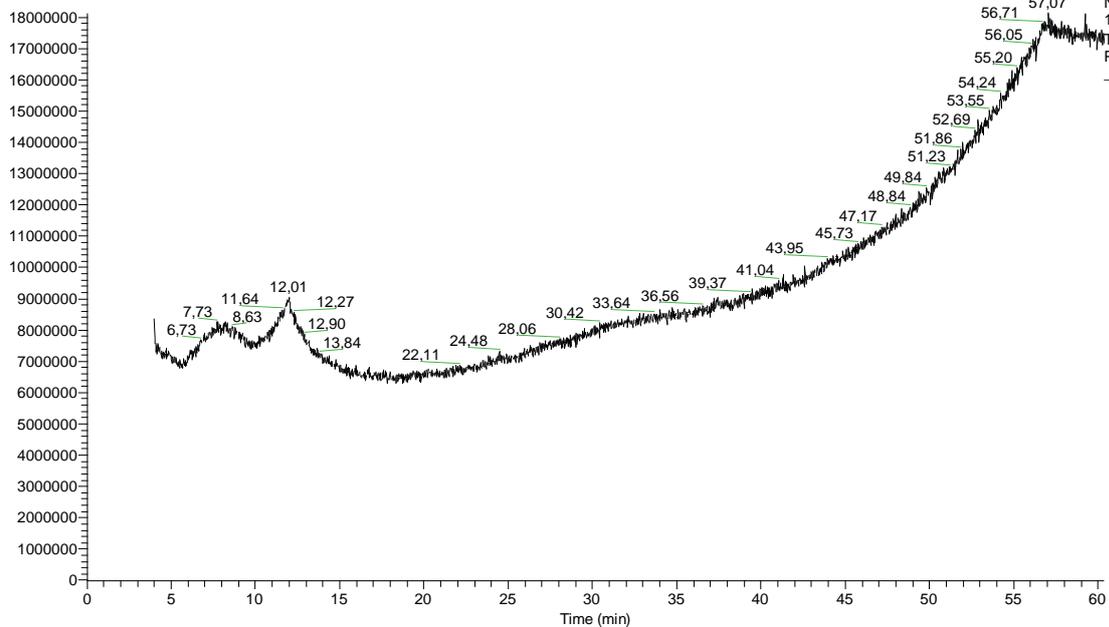


NL:
5,14E7
TIC MS
Steinprobe
_109

Abbildung 48: Pyrogramm der Probe 109; Es sind hauptsächlich Alkane, Alkohole und kondensierte Aromaten (Bereich um 9 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Alkohole, kondensierte Aromaten

RT: 0,00 - 60,35



NL:
1,81E7
TIC MS
Probe_109
_extr_unsil1

Abbildung 49: Chromatogramm der underivatisierten Probe 103. Durch die geringe Komponentenkonzentration und den hohen Untergrund durch das Lösungsmittel konnte keine Substanz identifiziert werden.

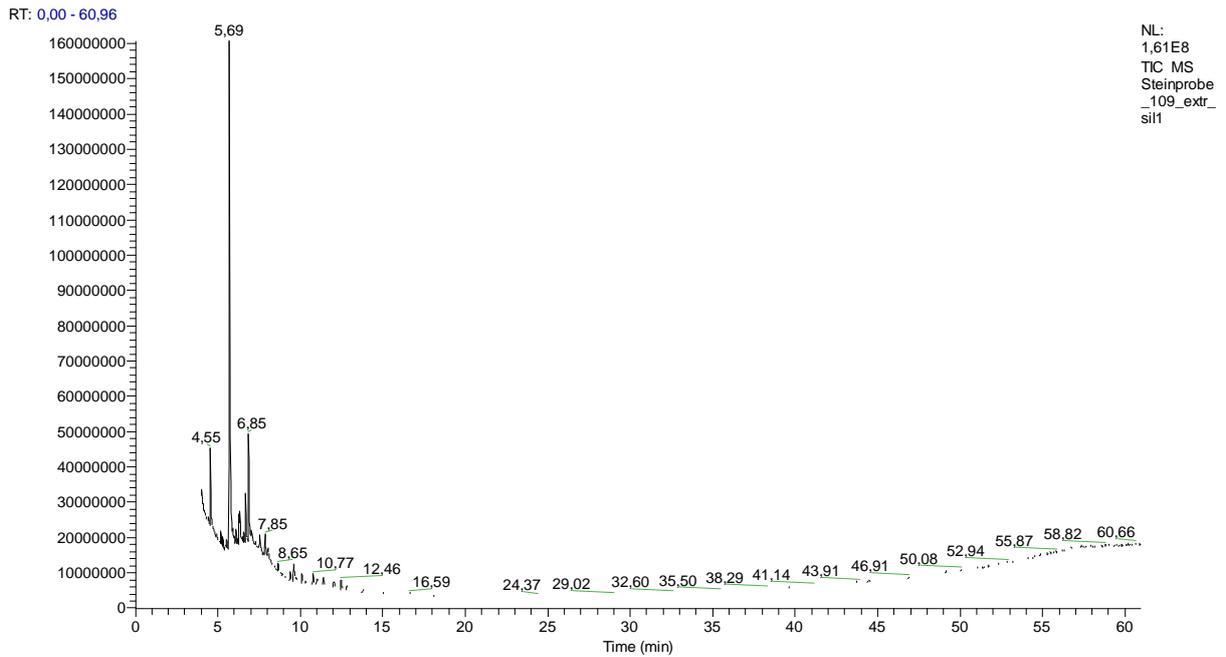


Abbildung 50: Chromatogramm der silylierten Probe 109. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 13 angeführt.

Tabelle 13: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
4,55	Dodecanoicacid, trimethylsilylester
5,69	Phtalat (Verunreinigung)
6,34	Phtalat (Verunreinigung)
6,69	Palmitelaidicacid, trimethylsilylester
6,85	Palmitinsäuretrimethylester
7,85	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester, (Z,Z,Z)-
9,58	Phtalat (Verunreinigung)

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden hauptsächlich Phtalate gefunden (Abbildung 50), welche von Verunreinigungen durch die Kunststoffverpackung herrühren. Die Vielzahl an organischen Substanzen im Pyrogramm (Abbildung 48) stammt somit vermutlich auch von Kontaminationen.

4.1.11 Objektnummer V841 – Fundnummer 13328 - Probe 110

Probenbeschreibung:

Es handelt sich hierbei wiederum um einen Sandstein mit schwarzen aber auch braunen Rückständen.



Abbildung 51: Probe 110

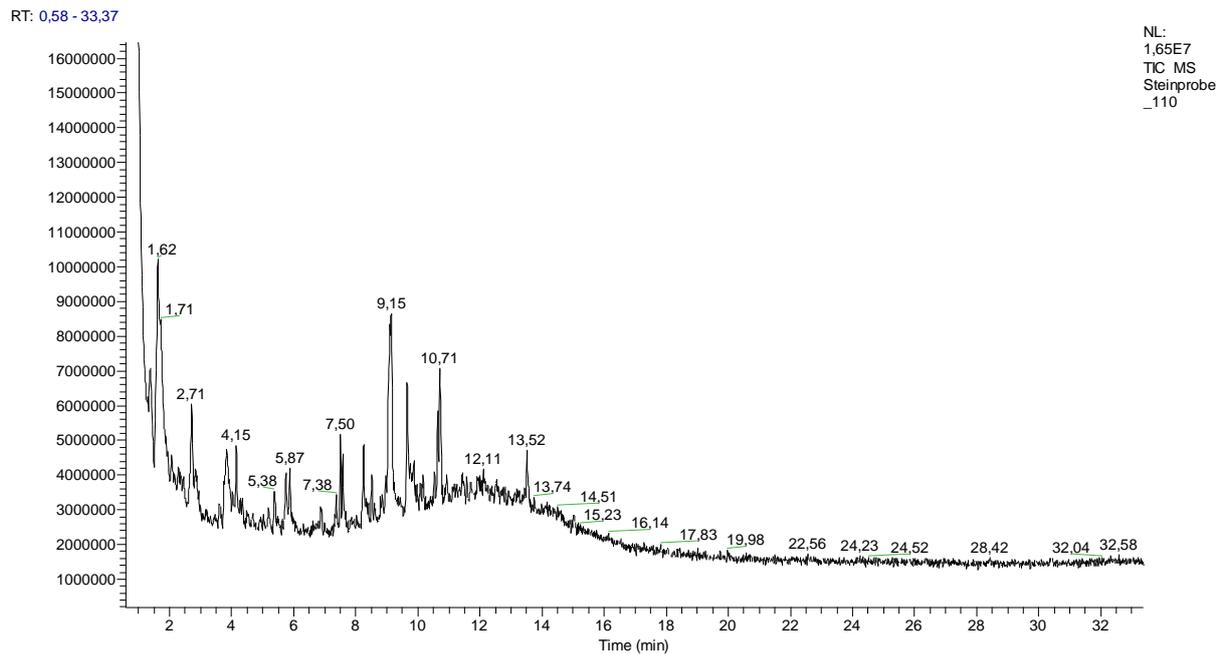


Abbildung 52: Pyrogramm der Probe 110; Es sind Alkane bei 2 bis 4 min und kondensierte Aromaten (9 min) identifizierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, kondensierte Aromaten

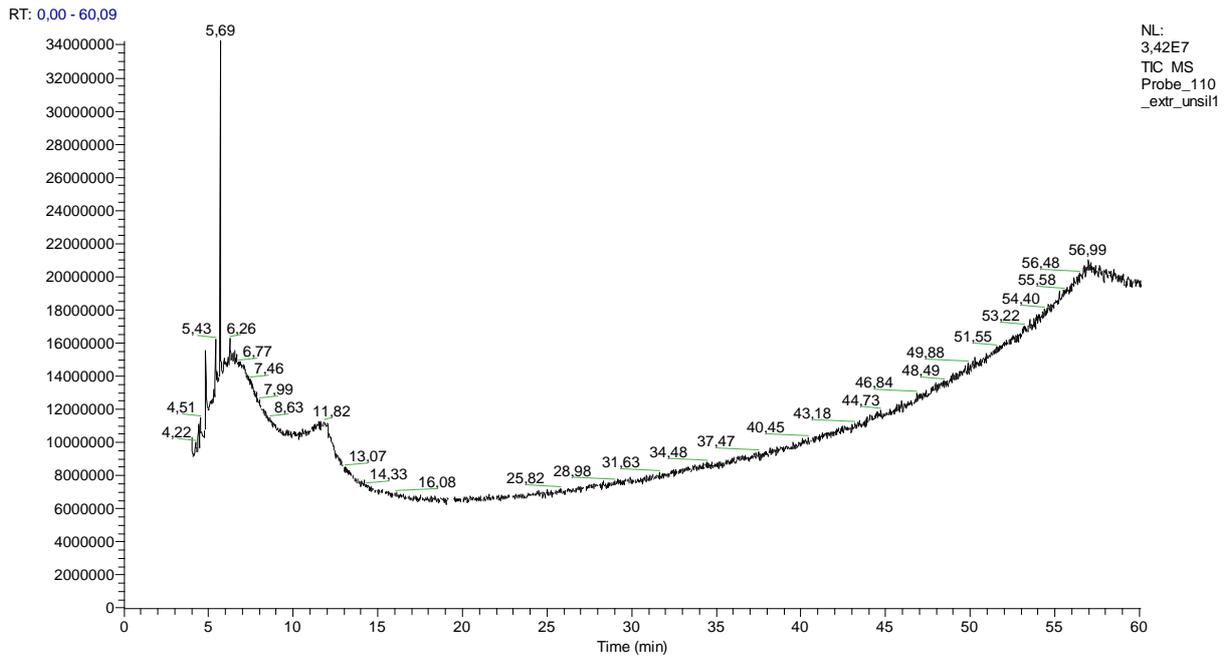


Abbildung 53: Chromatogramm der underivatisierten Probe 110. Auffällig sind vorhandene Verunreinigungen durch Phtalate (5,69 min).

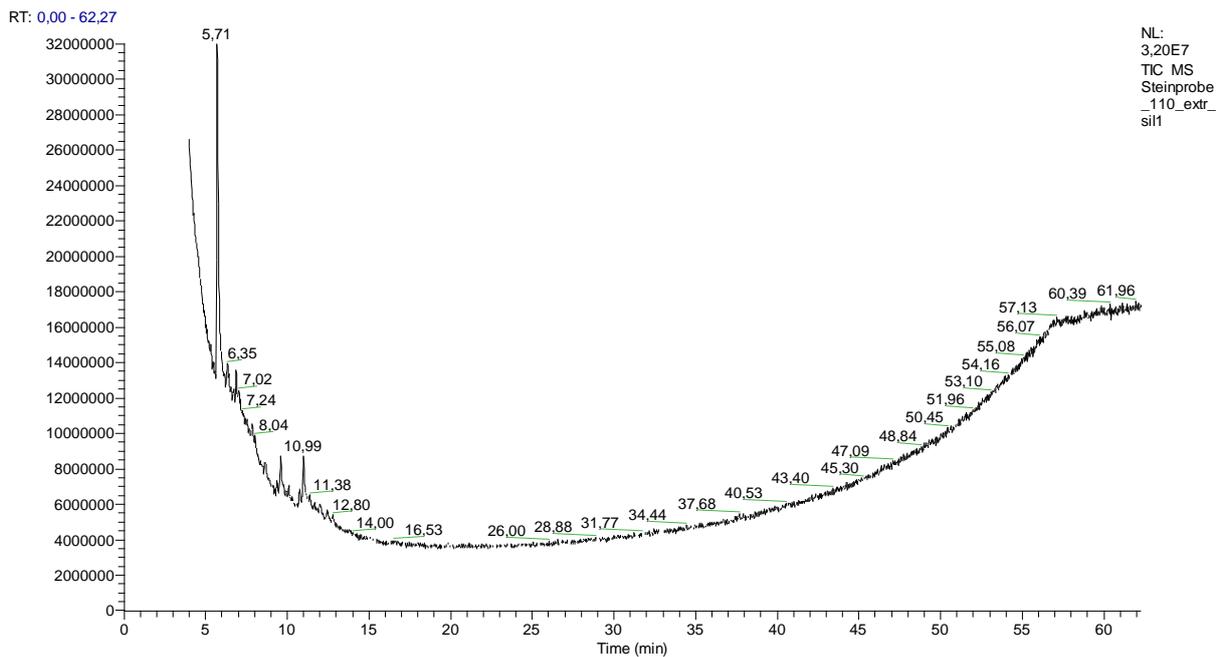


Abbildung 54: Chromatogramm der silylierten Probe 110. Bei 5,71 min ist ein Peak, welcher Phtalat-Verunreinigungen zuzuordnen ist, detektierbar.

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden ebenfalls hauptsächlich Phtalate gefunden, welche von Verunreinigungen durch die Kunststoffverpackungen herrühren. Es können somit dieselben Rückschlüsse wie bei der Probe 109 gezogen werden. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 52* und die chromatographischen Untersuchungen in den *Abbildungen 53 bis 54* abgebildet.

4.1.12 Objektnummer V841 – Fundnummer 13328 - Probe 111

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite der Probe 110.



Abbildung 55: Probe 111

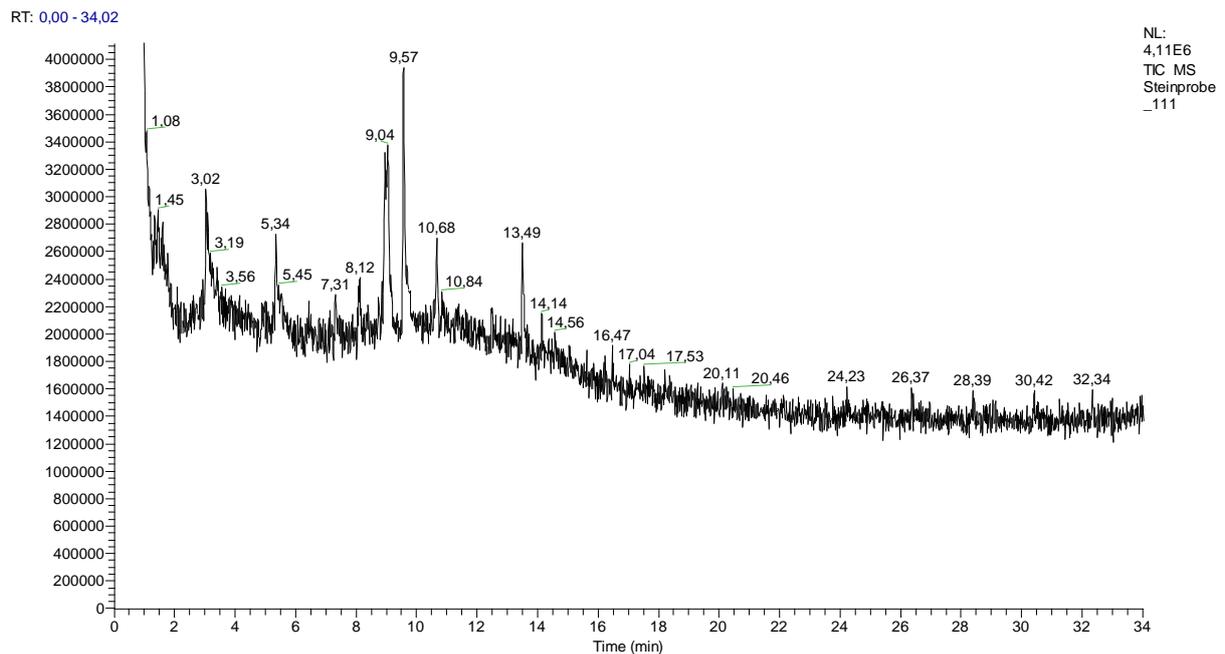


Abbildung 56: Pyrogramm der Probe 111; Es können hauptsächlich kondensierte Aromaten (9 min) gefunden werden.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden lediglich Spuren von kondensierten Aromaten gefunden, was auf Pyrolyseprodukte schließen lässt. Ansonsten ist das Pyrogramm (Abbildung 56) weitgehend unauffällig.

4.2 Kohle- und Ascheproben

4.2.1 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 16757 - Probe 112

Probenbeschreibung: Verkohlte Substanz aus einem kleinen Gefäß

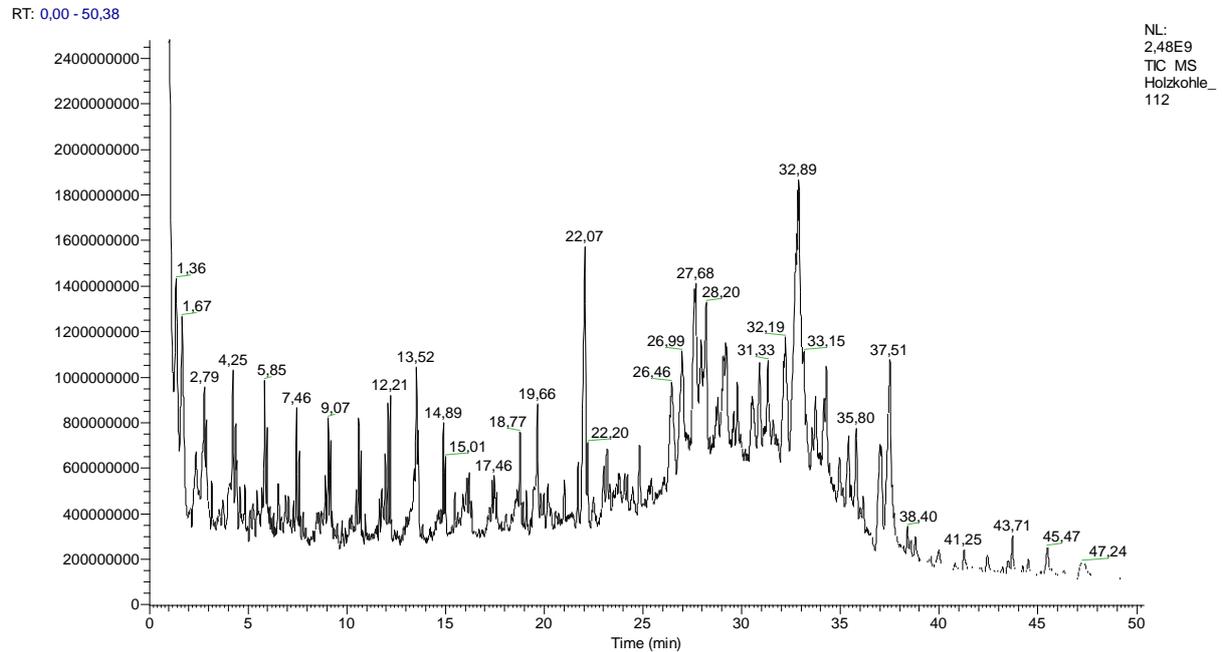


Abbildung 57: Pyrogramm der Probe 112; Es sind Alkane (4 bis 10 min), kondensierte Aromaten (10 bis 15 min), Fettsäuren (10 min, 22 min) und Betulin (ca. 27 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Aromaten, Alkane, Fettsäuren, Betulin

Rückschlüsse und Interpretation:

Durch die Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände auf dem Kohlerückstand einem Birkenpech zugeordnet werden. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 57* dargestellt.

4.2.2 Objektnummer v748 – Fundnummer 13021 - Probe 113

Probenbeschreibung: Bei dieser Probe handelt es sich um Birkenpechklumpen mit vermuteten Pechrückständen.

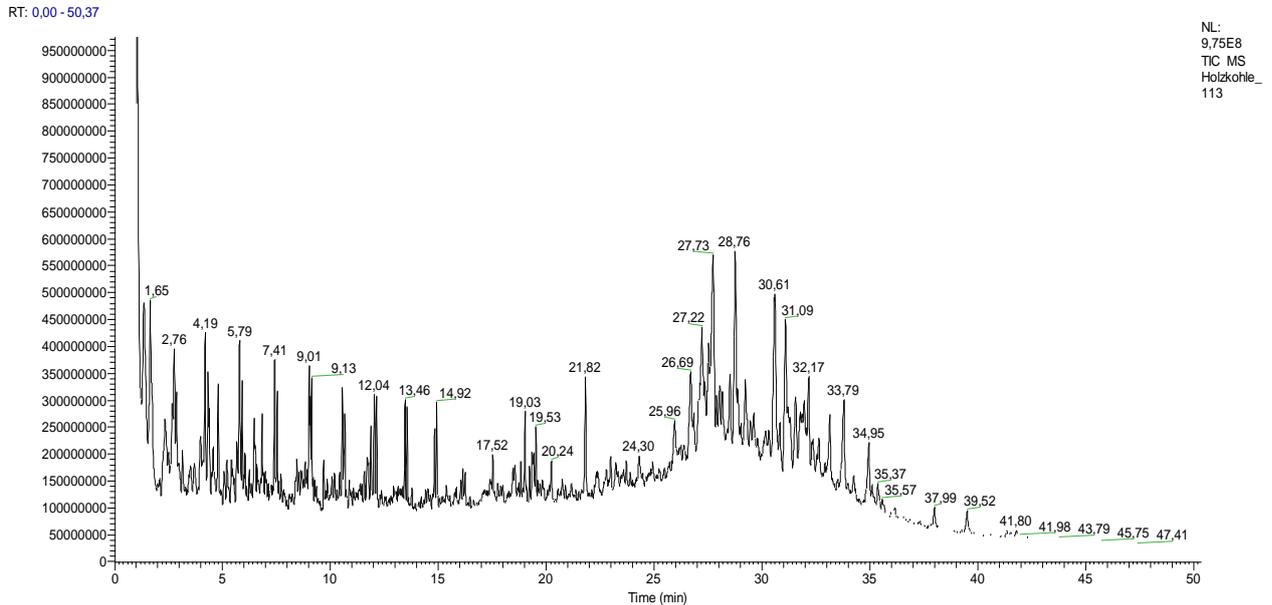


Abbildung 58: Pyrogramm der Probe 113; Es sind Alkane (4 bis 9 min); kondensierte Aromaten (12 min) und Betulin (ca. 27 min) identifizierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Aromaten, Alkane, Betulin

Rückschlüsse und Interpretation:

Durch die Hauptkomponentenanalyse konnten die Reste auf dem Kohlerückstand einem Birkenpech zugeordnet werden. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 58* dargestellt.

4.2.3 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 16757 - Probe 114

Probenbeschreibung:

Bei dieser Probe handelt es sich um Birkenpechklumpen mit vermuteten Pechrückständen. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 59* dargestellt.

RT: 0,00 - 50,36

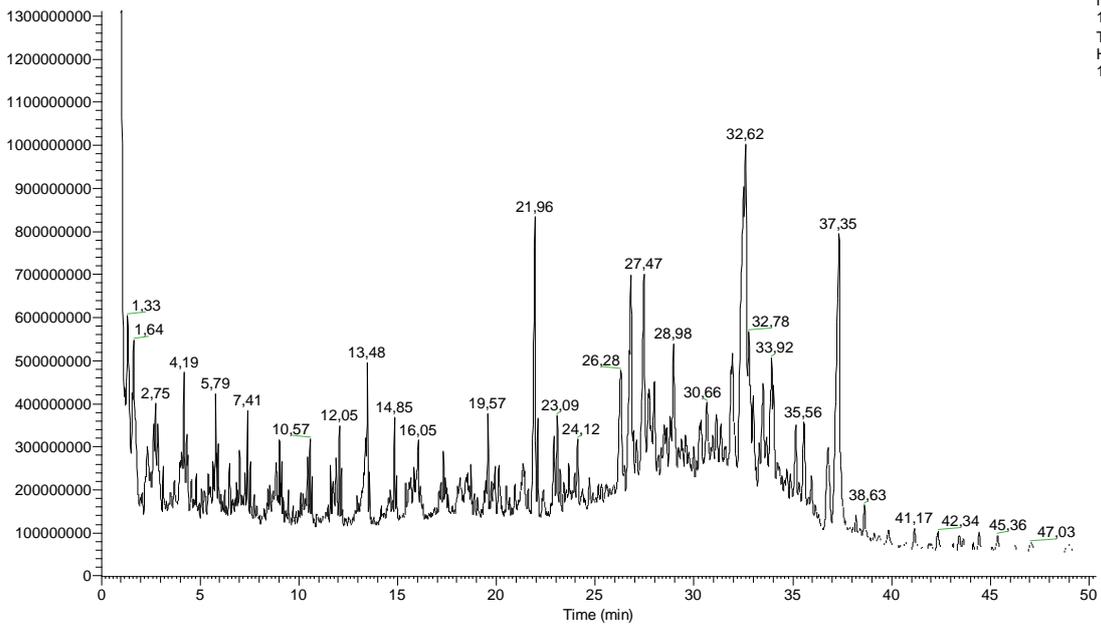


Abbildung 59: Pyrogramm der Probe 114; Es sind dieselbe Substanzen auffindbar, wie in Probe 112.

Gefundene Substanzgruppen: Aromaten, Alkane, Fettsäuren, Betulin

Rückschlüsse und Interpretation:

Es handelt sich vermutlich um die gleiche Probe wie Probe 112. Das Kohlestück stammt jedoch nicht aus dem Gefäß, sondern aus dem Kunststoffsack. Durch die Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände auf dem Kohlerückstand als Birkenpech identifiziert werden, was wiederum eine Bestätigung für das Ergebnis der Probe 112 darstellt. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 59* dargestellt.

4.2.4 Objektnummer V1154 – Fundnummer 7559 - Probe 115

Probenbeschreibung:

Es handelt sich um ein kleines Stückchen Holzkohle mit einem Überzug aus „Harz“. Die Fragestellung bezog sich auf das mögliche Vorhandensein eines Peches.

RT: 0,00 - 43,46

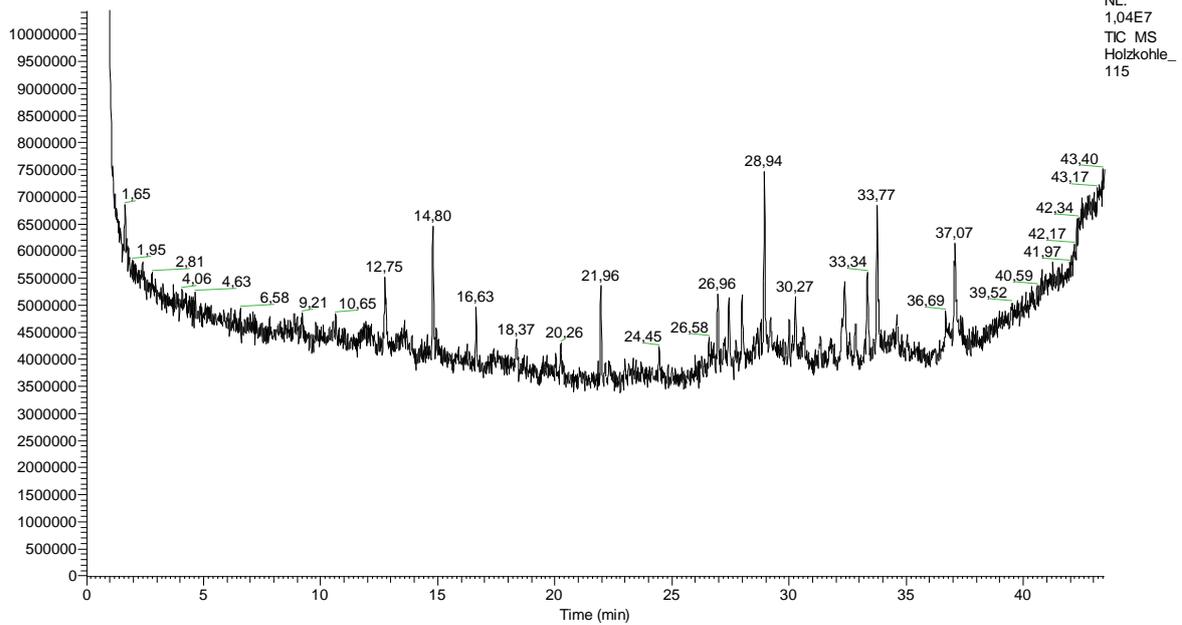


Abbildung 60: Pyrogramm der Probe 115; Es sind kondensierte Aromaten (14 bis 27 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Im Pyrogramm (Abbildung 60) wurden hauptsächlich Pyrolyseprodukte gefunden. Es handelt sich vermutlich um reine Holzkohle ohne pechartiger Rückstände.

4.2.5 Objektnummer V1154 – Fundnummer 7559 - Probe 116

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die identische Probe, wie Probe 115. Es wurden jedoch für die Pyrolyse 7 mg eingewogen.

RT: 0,90 - 30,48

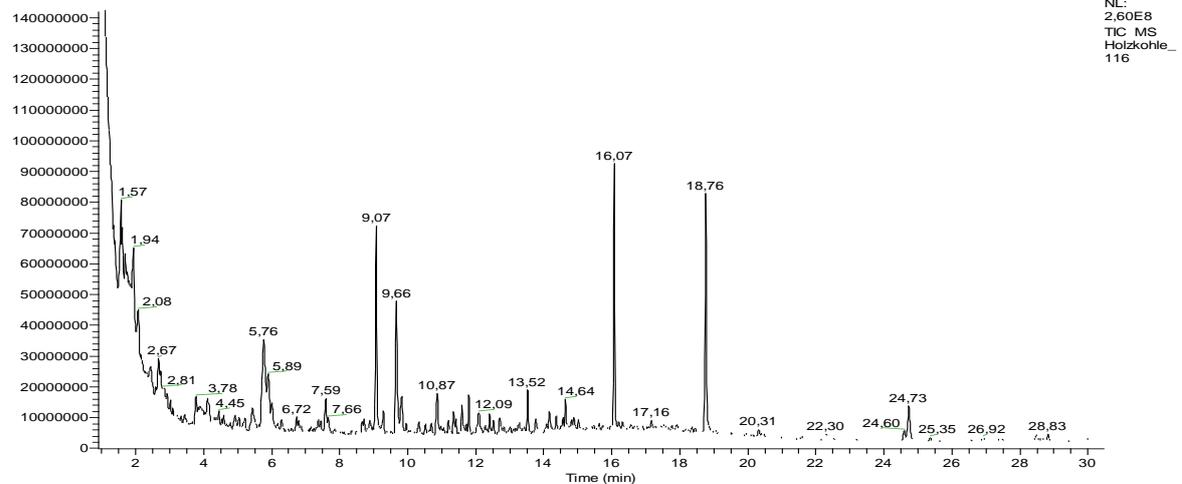


Abbildung 61: Pyrogramm der Probe 116; Es sind kondensierte Aromaten (9, 16, 18 min) zu erkennen.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden im Pyrogramm (*Abbildung 43*) hauptsächlich Pyrolyseprodukte gefunden. Es handelt sich vermutlich um reine Holzkohle ohne pechartiger Rückstände, wie bereits bei der Probe 115.

4.2.6 Ohne Objektnummer– Ohne Fundnummer - Probe 117

Probenbeschreibung: Es liegt eine Ascheprobe mit grünen Rückständen vor, vermutlich aus pflanzlichem Material. Die Fragestellung bezog sich auf mögliche Unterschiede zu den Proben 118 und 119.

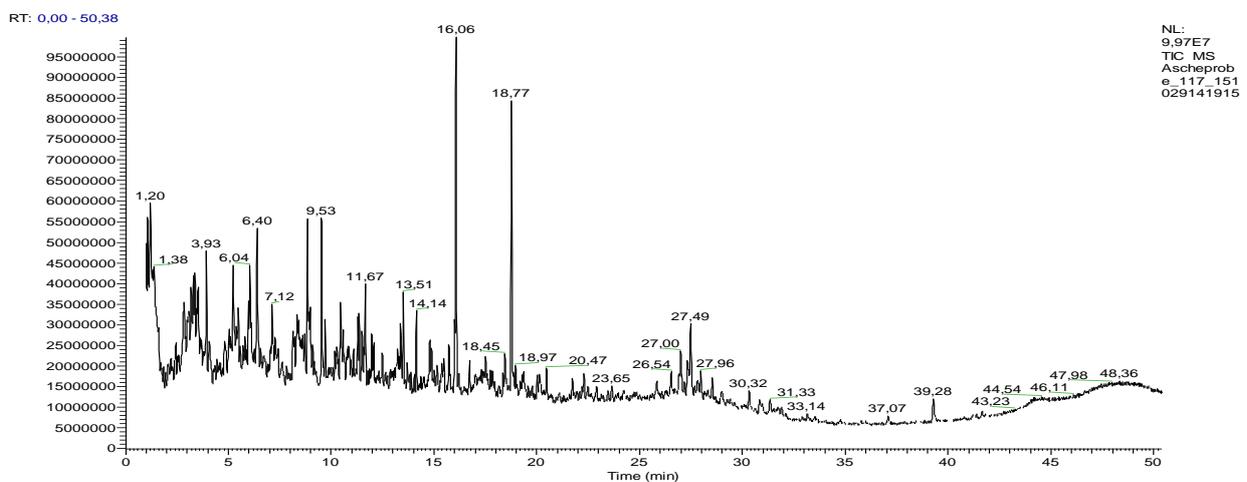


Abbildung 62: Pyrogramm der Probe 117; Es sind kondensierte Aromaten (3 bis 10 min) und Triterpene wie Betulin (16, 18, 27 min) detektierbar.

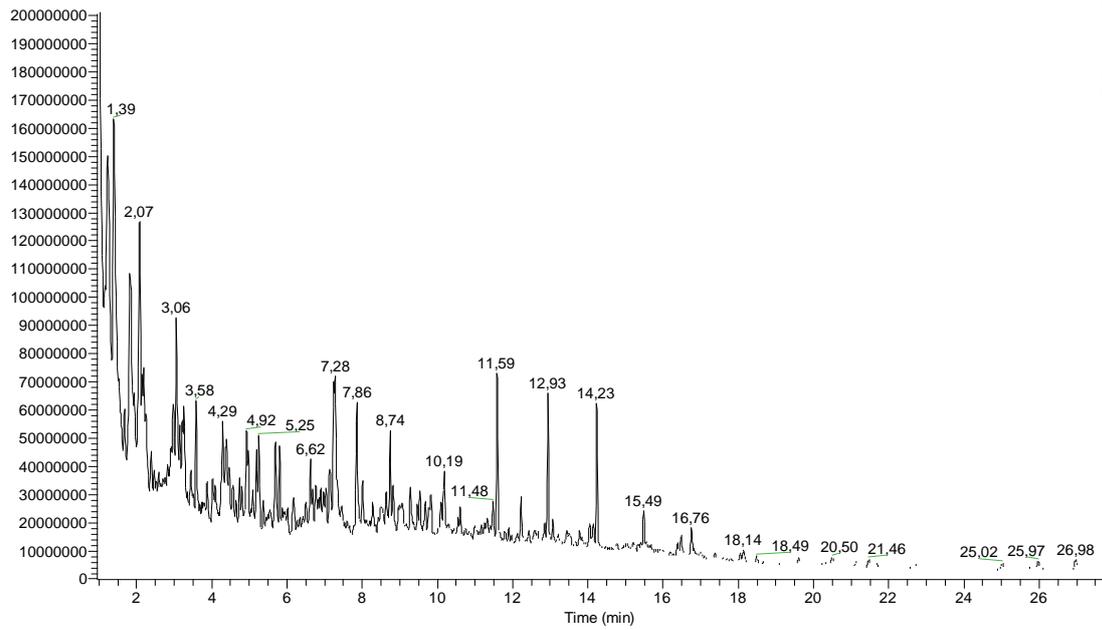
Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Triterpene

Rückschlüsse und Interpretation: Es wurden im Pyrogramm in *Abbildung 62* hauptsächlich Pyrolyseprodukte, wie kondensierte Aromaten, aber auch Betulin gefunden. Durch die Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände auf dem Kohlerückstand einem Rotbuchenpech zugeordnet werden.

4.2.7 Objektnummer v1138/1212 – Fundnummer 7616 - Probe 118

Probenbeschreibung: Es handelt sich um weiße, feine Asche, welche von einem Ofen stammt, womöglich sind in ihr Getreiderückstände enthalten.

RT: 0,94 - 27,70

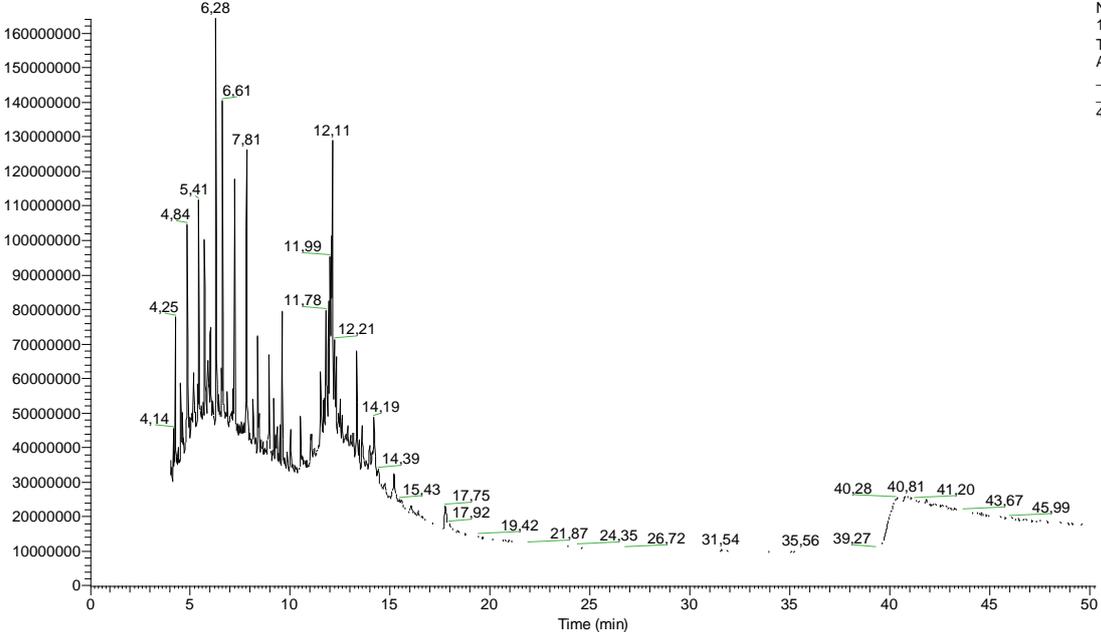


NL:
2,81E8
TIC MS
Ascheprob
e_118_151
030110651

Abbildung 63: Pyrogramm der Probe 118; Es sind Alkane (4 bis 11 min) und Fettsäureester (12 min) erkennbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Fettsäureester

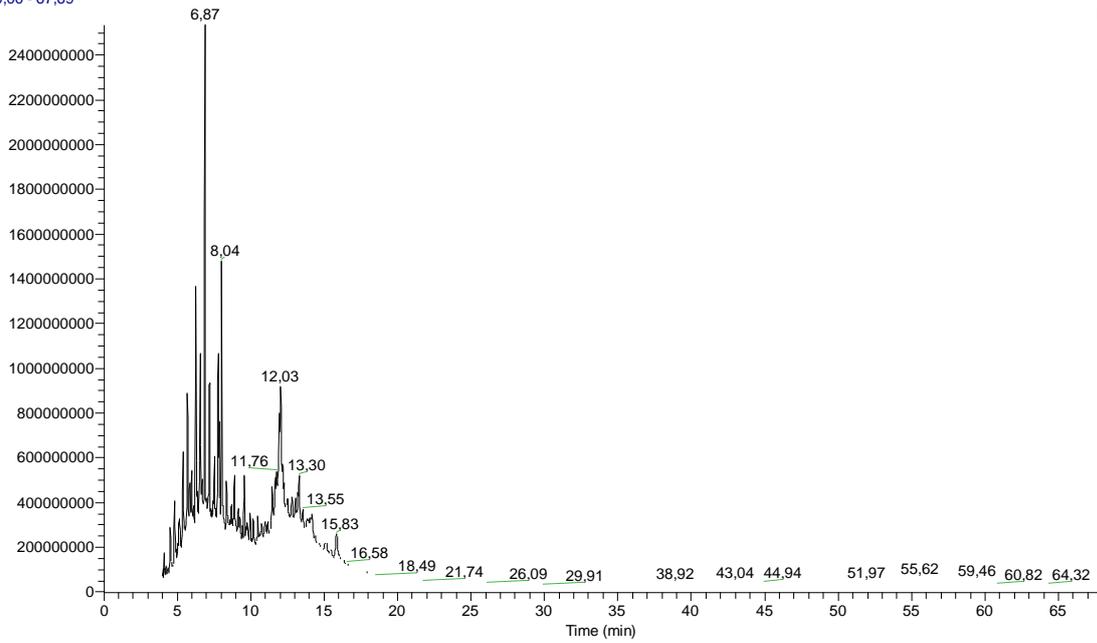
RT: 0,00 - 50,29



NL:
1,64E8
TIC MS
Asche_118
_extr_unsil2
_15112715
4127

Abbildung 64: Chromatogramm der underivatisierten Probe 118. Es konnte eine Vielzahl verschiedener Substanzklassen, wie Alkane oder Fettsäuren identifiziert werden. Diese Substanzen konnten auch bei der silylierten Form der Probe (Abbildung 65) detektiert werden.

RT: 0,00 - 67,69



NL:
2,53E9
TIC_MS
Asche_118
_extr_sil1

Abbildung 65: Chromatogramm der silylierten Probe 118. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 14 angeführt.

Tabelle 14: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
4,12	Phtalat (Verunreinigung)
5,69	Phtalat (Verunreinigung)
6,28	Phtalat (Verunreinigung)
6,87	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,20	1-Hexadecanol, 2-methyl-
7,53	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-
8,04	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,56	Phtalat (Verunreinigung)
12,03	Lupan-3-ol, acetate

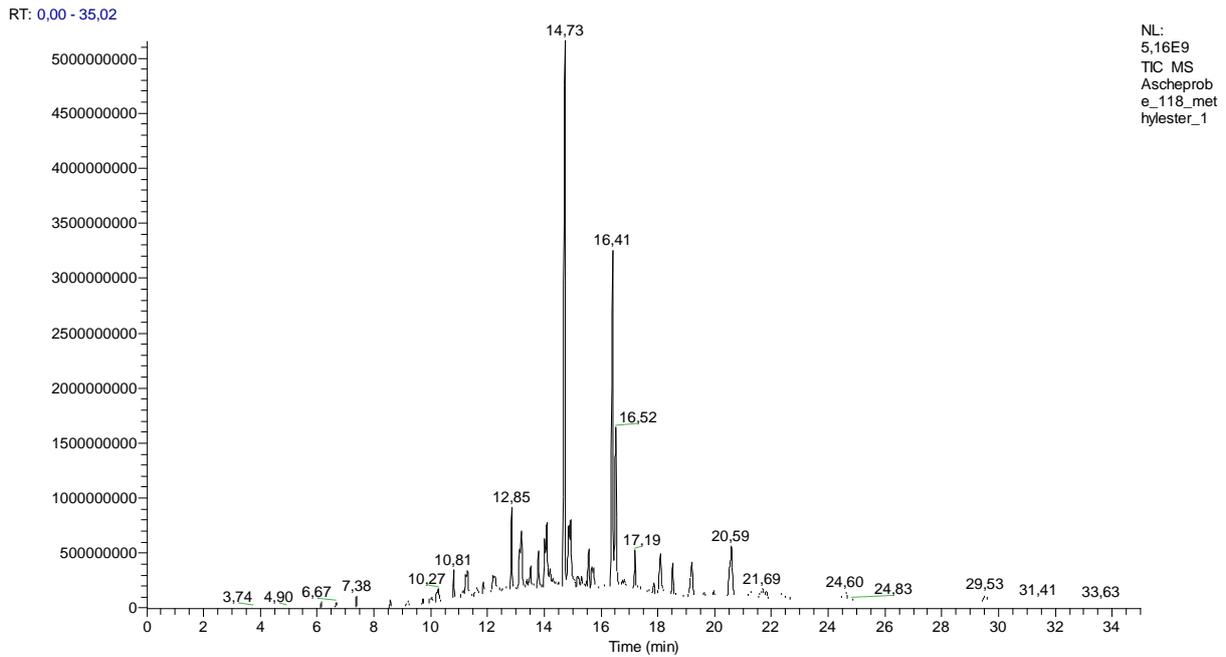


Abbildung 66: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Probe 118. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 15 angeführt.

Tabelle 15: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
12,85	Methyl tetradecanoate
14,09	Heptacosane
14,73	Hexadecanoic acid, methylester
15,57	Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester
16,41	Octadecanoic acid, methylester
16,52	10-Octadecenoic acid, methylester
17,19	Phtalat (Verunreinigung)
18,10	Eicosanoic acid, methylester
19,20	Heneicosanoic acid, methylester
20,59	Docosanoic acid, methylester

Rückschlüsse und Interpretation:

Bei der Pyrolyse-GC-MS wurden hauptsächlich Alkane aber auch Fettsäureester gefunden. Die Anwesenheit eines Peches konnte ausgeschlossen werden. Da der Fingerprint der Probe interessante Ergebnisse liefert, wurde die Probe mit weiteren Methoden analysiert. Es konnten bei der chromatographischen Untersuchung neben der Anwesenheit von Alkanen und den üblichen Fettsäuren (Palmitinsäure, Stearinsäure) auch noch Markersubstanzen wie Lupan-3-ol-acetat festgestellt werden. Diese Substanz weist auf Arznei-Engelwurz (*Angelica archangelica*) oder Hundsgiftgewächse hin, welche vor allem für die Zubereitung von damaligen Arzneimitteln verwendet worden sein könnten. Identifiziert wurde ebenfalls ein 2-Methyl-1-Hexadecanol, was durch mikrobielle Umwandlung von 1-

Hexadecanol entstanden sein kann. 1-Hexadecanol kommt vor allem im Knoblauch (*Allium sativum*) vor, welches ebenfalls als Arzneimittel verwendet worden sein könnte. Das Konzentrationsverhältnis von Palmitinsäure und Stearinsäure weist überdies auf Getreide, im Speziellen Weizen, hin. Es ist somit davon auszugehen, dass diese Asche tatsächlich von der möglichen Zubereitung wertvoller Arznei- oder Lebensmittel stammt. Auch die Herstellung von Kosmetika muss in Betracht gezogen werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass diese Pflanzen im Rahmen des Opferkults verbrannt wurden. Das Vorhandensein von ungesättigten Fettsäuren mit einer C-Zahl größer 18 (C20 bis C22) deutet auf eventuelles Moringaöl hin. Die 10-Octadecensäure kommt vor allem in der Erdnuss vor. Da die Erdnuss in jedoch in Südamerika heimisch war, ist zu hinterfragen, ob dies tatsächlich zutrifft oder um es sich um eine Kontamination handelt.

4.2.8 Objektnummer v1138/1212 – Fundnummer 7616 - Probe 119

Probenbeschreibung: Es handelt sich um weiße, feine Asche, wie bei Probe 118. Die Fragestellung bezieht sich auf mögliche Unterschiede zu der Probe 118. Es wird vermutet, dass es sich bei der Asche um ursprüngliches Gerstenstroh handelte.

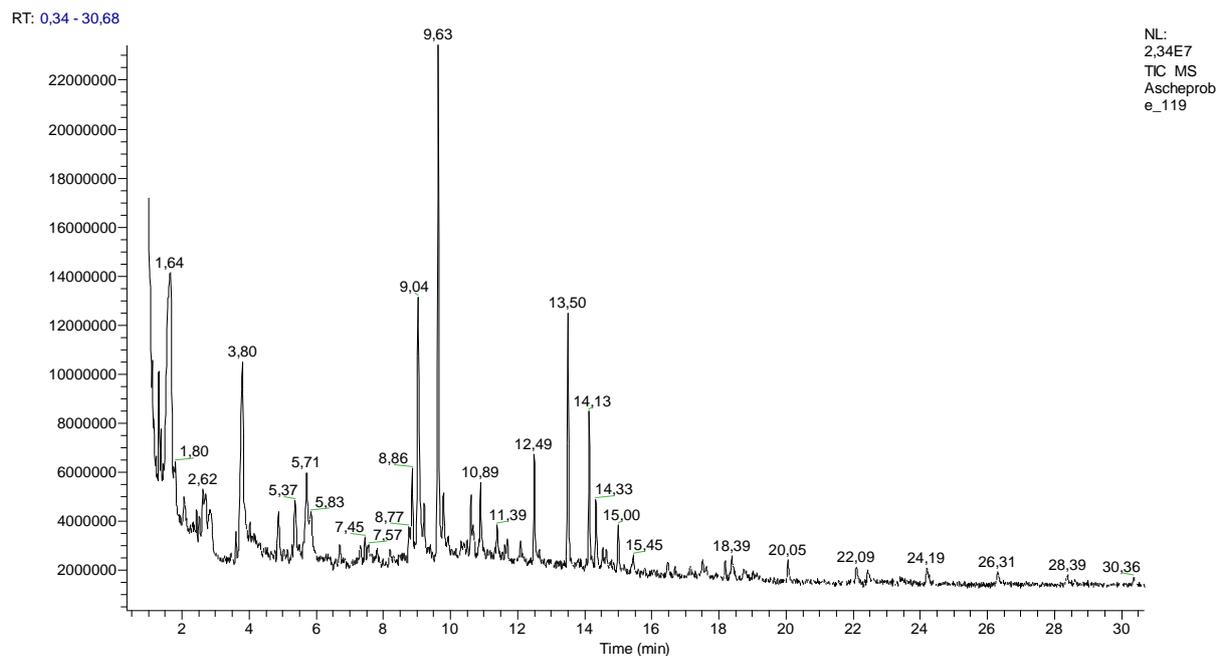


Abbildung 67: Pyrogramm der Probe 119; Es sind hauptsächlich kondensierte Aromaten (ca. 9 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten (Naphthalen, Fluoranthen, Pyren)

RT: 0,00 - 60,19

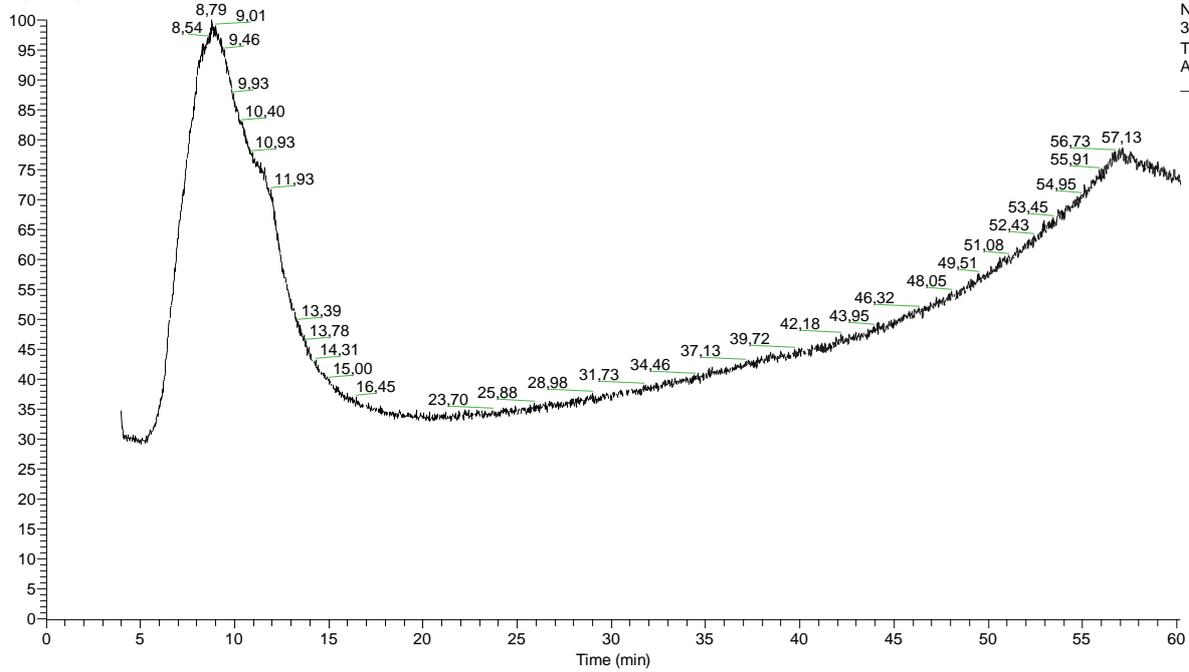


Abbildung 68: Chromatogramm der underivatisierten Probe 119. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

RT: 0,00 - 60,15

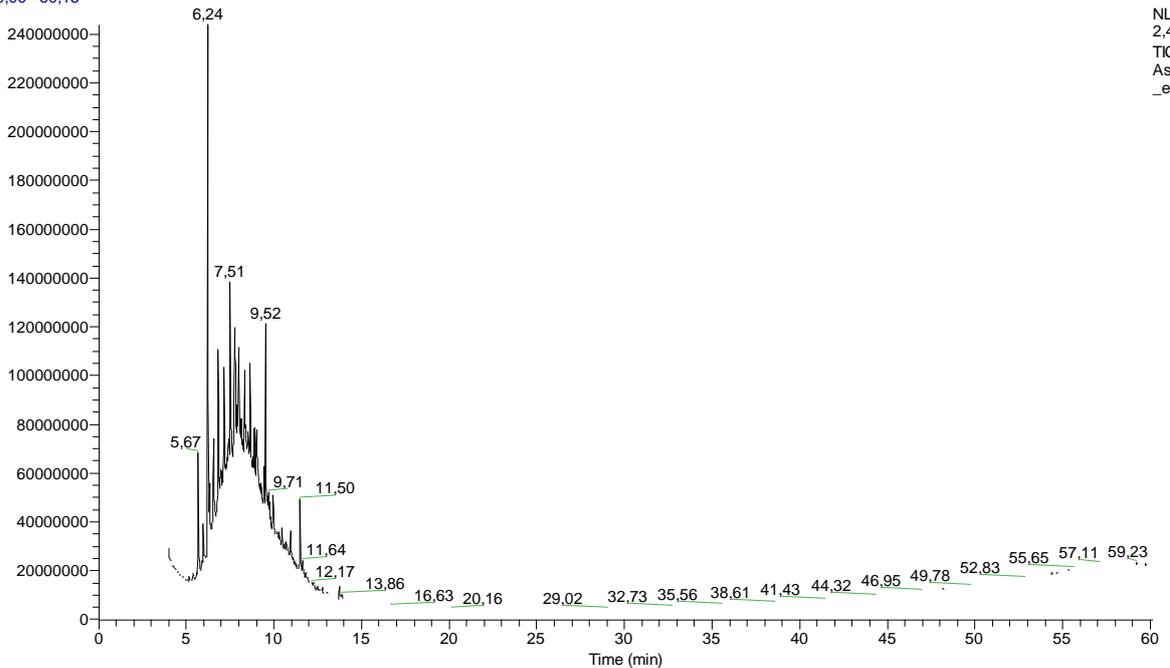


Abbildung 69: Chromatogramm der silylierten Probe 119. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 16 angeführt

Tabelle 16: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,32	Phtalat (Verunreinigung)
6,57	1-Hexadecanol, 2-methyl-
6,83	Hexadecanoic acid, trimethylsilylester
7,51	1,3-Dioxane, 4-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-
8,65	Dehydroabietic acid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
11,50	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-

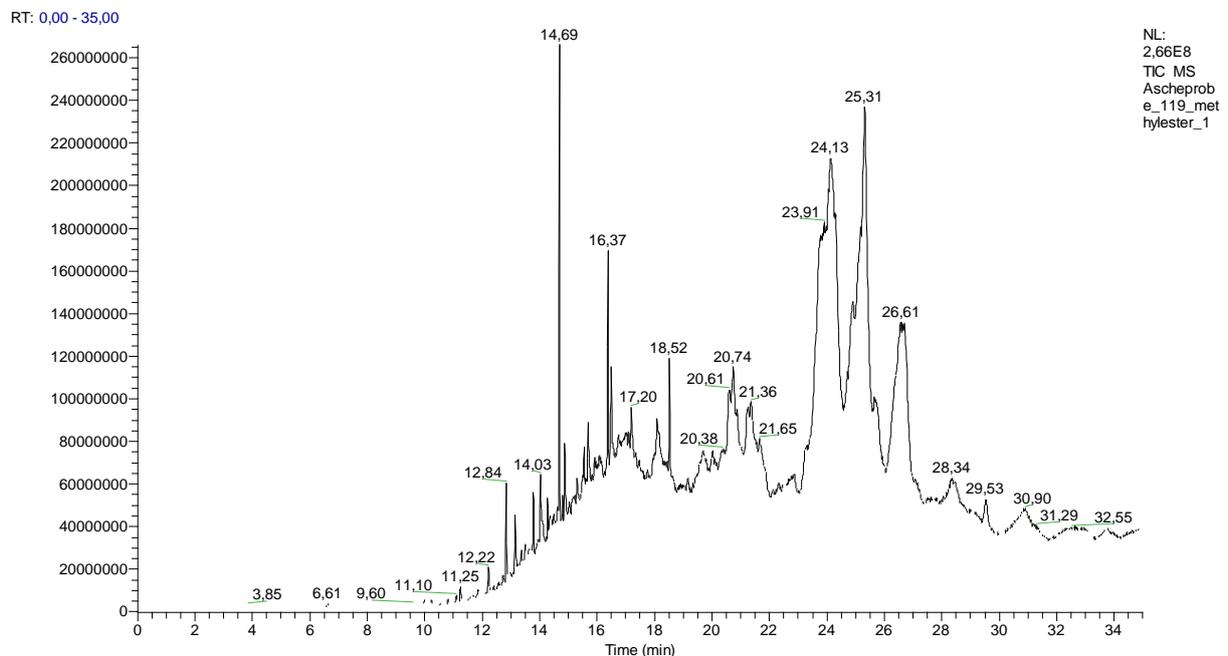


Abbildung 70: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Probe 119. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
12,84	Methyl tetradecanoate
14,69	Hexadecanoic acid, methylester
16,37	Heptadecanoic acid, 16-methyl-, methyl ester
17,20	Phtalat (Verunreinigung)
20,38	Betulin
24,13	Lupan-3-ol, acetate
26,61	Lup-20(29)-en-3-ol, acetate, (3β)-

Rückschlüsse und Interpretation:

Im Pyrogramm (*Abbildung 67*) wurden hauptsächlich Pyrolyseprodukte gefunden, wodurch die Anwesenheit eines Peches unwahrscheinlich ist. Bei den weiteren chromatographischen (*Abbildung 68* und *69*) Erkenntnissen konnten, neben Verunreinigungen durch die Kunststoffverpackung (Phtalate), Alkane und Palmitinsäure, aber auch Markersubstanzen wie die Harzsäure (Dehydriobiaticacid) gefunden werden. Die Harzsäure kommt vor allem in Waldkieferrückständen (*Pinussylvestris*) vor, wodurch der Rückschluss gezogen werden kann, dass diese Asche womöglich von Waldkieferholz abstammt. Das bedeutet wiederum, dass diese Asche vollkommen anderer Natur ist als die Probe 118. Auch die Farbe der beiden Proben ist unterschiedlich. Während die Probe 118 einen bräunlichen Farbton aufweist, ist die Farbe der Probe 119 grau. Es wurde zwar im Rahmen der Fettsäuremusterbestimmung der Probe 119 (*Abbildung 70*) auch der Marker Lupan-3-ol-acetat und das 2-Methyl-1-Hexadecanol (wie in Probe 118) gefunden, die Anwesenheit der Harzsäure und der farbliche Unterschied deutet jedoch auf eine grundsätzlich andere Herkunft dieser Ascheprobe hin. Es lässt sich abschließend zusammenfassen, dass die Probe 118 von einem grünen Gewächs, die Probe 119 hingegen von Holzrückständen stammt. Eine Verbrennung von Waldkieferholz im Rahmen eines Opferkults ist möglich. Bei der Probe 119 waren darüber hinaus auch noch Spuren von Amininen vorhanden, welche ein DNA-Abbauprodukt darstellen könnten. Bei der Bestimmung des Fettsäuremusters wurden Spuren Betulin identifiziert, welches interessanterweise im Pyrogramm nicht auffindbar war. Es ist möglich, dass zu den Waldkieferrückständen auch kleine Mengen an Birkenhölzer verbrannt wurden.

4.2.9 Ohne Objektnummer– Ohne Fundnummer - Probe 120

Probenbeschreibung: Diese Probe bestand aus einer braunen verkohlten Substanz.

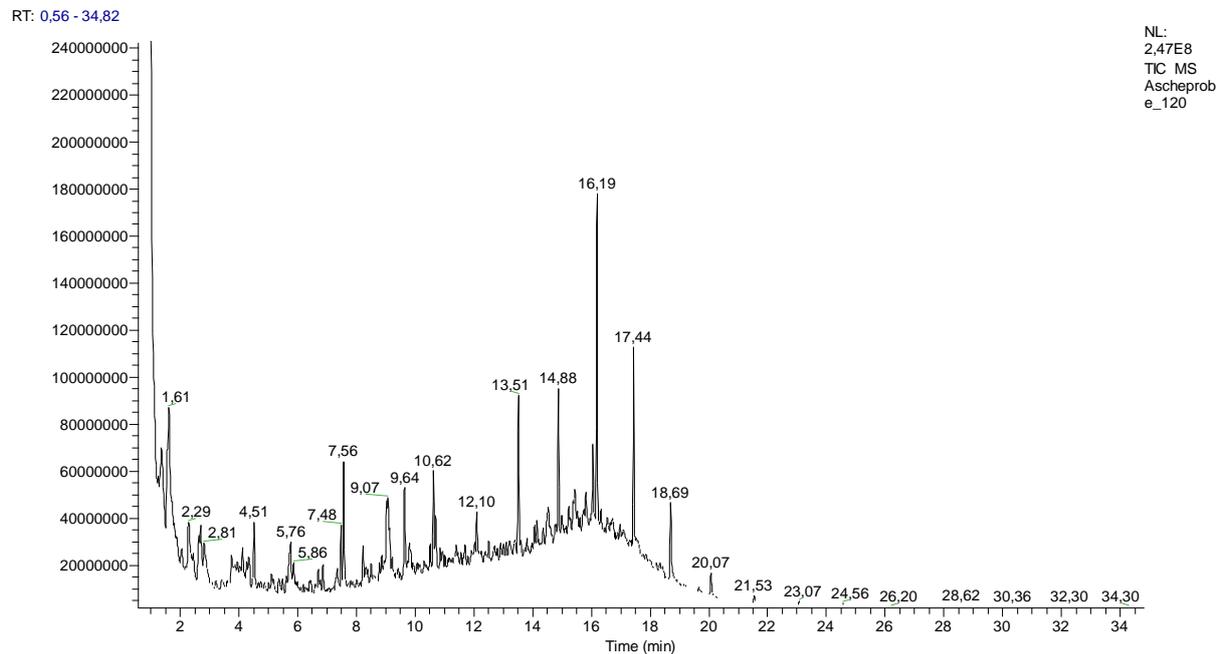


Abbildung 71: Pyrogramm der Probe 120; Alkane (7 min) und kondensierte Aromaten (13 bis 17 min) sind zu erkennen.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Alkane

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden hauptsächlich Pyrolyseprodukte gefunden. Die Anwesenheit eines Peches konnte ausgeschlossen werden. Da die Probe Ähnlichkeiten mit der Probe 118 aufwies und nur sehr wenig Probenmaterial vorhanden war, wurden keine weiteren Untersuchungen an dieser Probe durchgeführt. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 71* dargestellt.

4.2.10 Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 121

Probenbeschreibung: Es handelt sich um braune Asche.

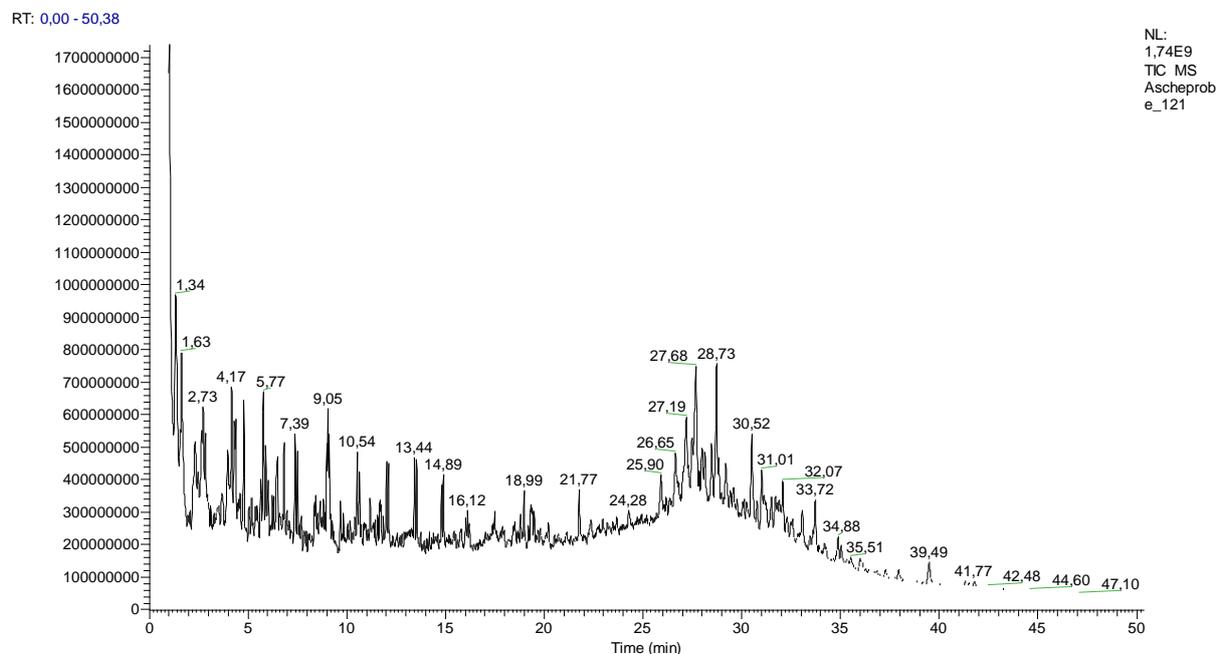


Abbildung 72: Pyrogramm der Probe 121; Neben den Aromaten und Carbonsäuren (4 bis 10 min) ist vor allem Betulin (27 min) auffällig.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Sterole, Ester, Carbonsäuren, Betulin (RT= 27 min), Aldehyde, Alkohol

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden interessante Substanzklassen im Pyrogramm (Abbildung 72) identifiziert. Mittels Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände eindeutig dem Birkenpech zugeordnet werden.

4.2.11 Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 122

Probenbeschreibung: Es handelt sich um braune Asche.

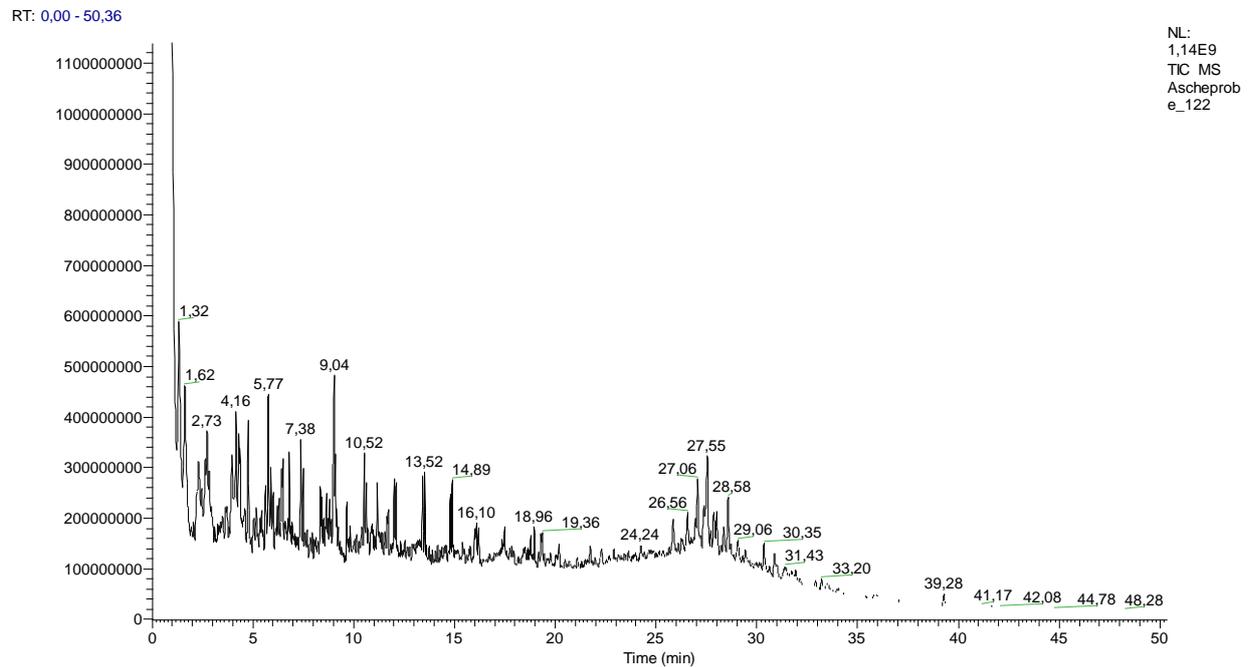


Abbildung 73: Pyrogramm der Probe 122; Kondensierte Aromaten und Alkohle (4 bis 10 min) und Betulin (27 min) sind zu detekieren.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Betulin (RT= 27 min), Aldehyde, Alkohol

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (Abbildung 73) wies Ähnlichkeiten mit jenem der Probe 121 auf. Mittels Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände jedoch eindeutig dem Rotbuchenpech zugeordnet werden. Es wurde daher auf eine weitere Analyse verzichtet.

4.2.12 Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe 123

Probenbeschreibung: Es handelt sich um braune Asche.

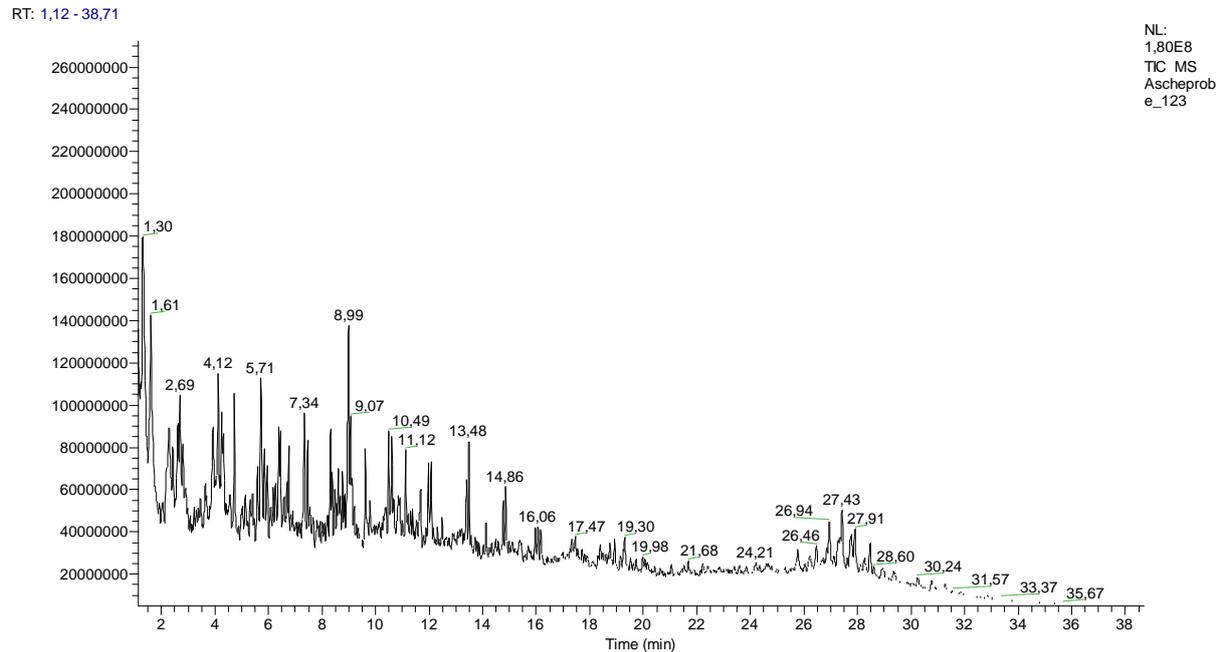


Abbildung 74: Pyrogramm der Probe 123; Kondensierte Aromaten, Alkohole und Aldehyde (4 bis 14 min) und Betulin (27 min) sind identifizierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Betulin (RT= 27 min), Aldehyde, Alkohol

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (Abbildung 74) wies Ähnlichkeiten mit jenem der Probe 121 und 122 auf. Mittels Hauptkomponentenanalyse konnten die Rückstände wiederum eindeutig dem Rotbuchenpech zugeordnet werden. Es wurde daher auf eine weitere Analyse verzichtet.

4.3 Herdplatten- und Ofenfragmente

4.3.1 Objektnummer V841 – Fundnummer ST13198 - Probe 124

Probenbeschreibung: Es handelt sich um ein Lochtennenfragment mit einem weißen Überzug (siehe *Abbildung 75*). Es soll festgestellt werden, um welche Substanz es sich bei diesem weißen Überzug handelt.



Abbildung 75: Probe 124

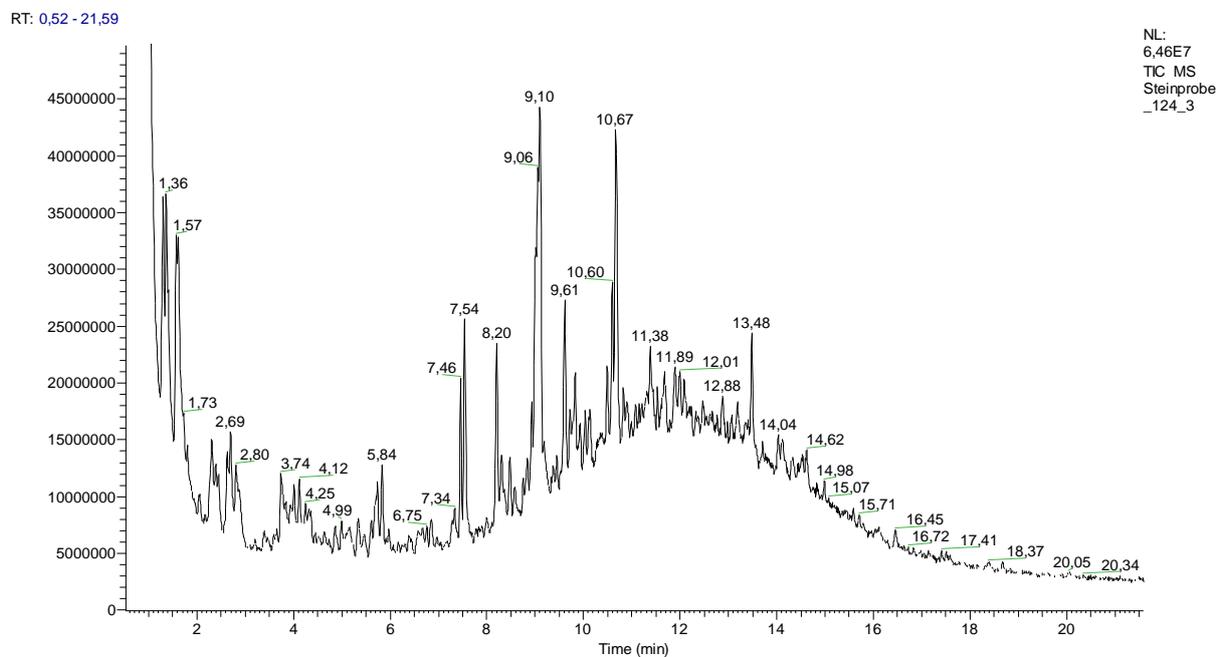


Abbildung 76: Pyrogramm der Probe 124; Hauptsächlich kondensierte Aromaten sind detektierbar.

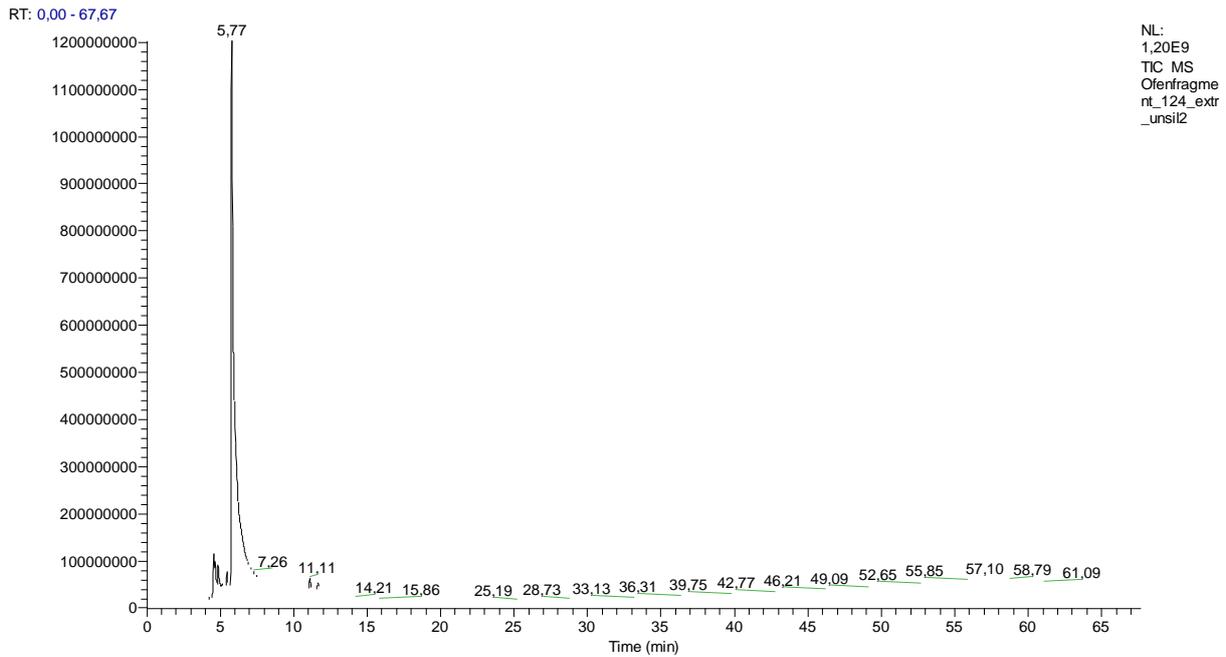


Abbildung 77: Chromatogramm der underivatisierten Probe 124. Auffällig ist der Peak bei 5,77 min, welcher von Verunreinigungen der Probe (Phtalate) herrührt..

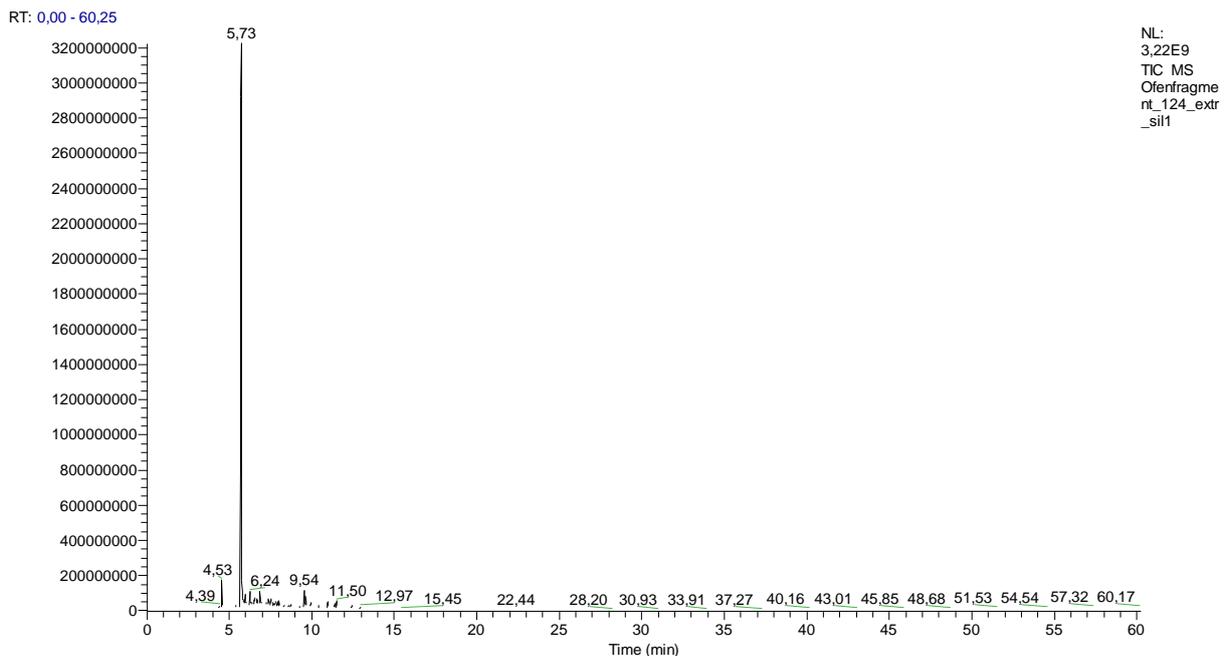


Abbildung 78 Chromatogramm der silylierten Probe 124. Bei 5,73 min ist ein Peak, welcher Phtalat-Verunreinigungen zuzuordnen ist, detektierbar.

Rückschlüsse und Interpretation:

Die Analyse ergab hauptsächlich einen hohen Anteil an Verunreinigungen, welche womöglich von einem modernen Kleber stammen. Die weißen Rückstände an der Probe sind diesem Kleber zuzuordnen, da auch die Probennahme von dieser Stelle erfolgte. Da die Verunreinigung an Phtalaten relativ hoch ist, ist davon auszugehen, dass nicht nur Kontaminationen durch die Probenverpackung aus Kunststoffverpackungen, wie bei vielen anderen Proben, vorhanden sind, sondern dass es sich tatsächlich um einen modernen Kleber handeln könnte.

4.3.2 Objektnummer V841 – Fundnummer ST13198 - Probe 125

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite desLochtennenfragments.



Abbildung 79: Probe 125

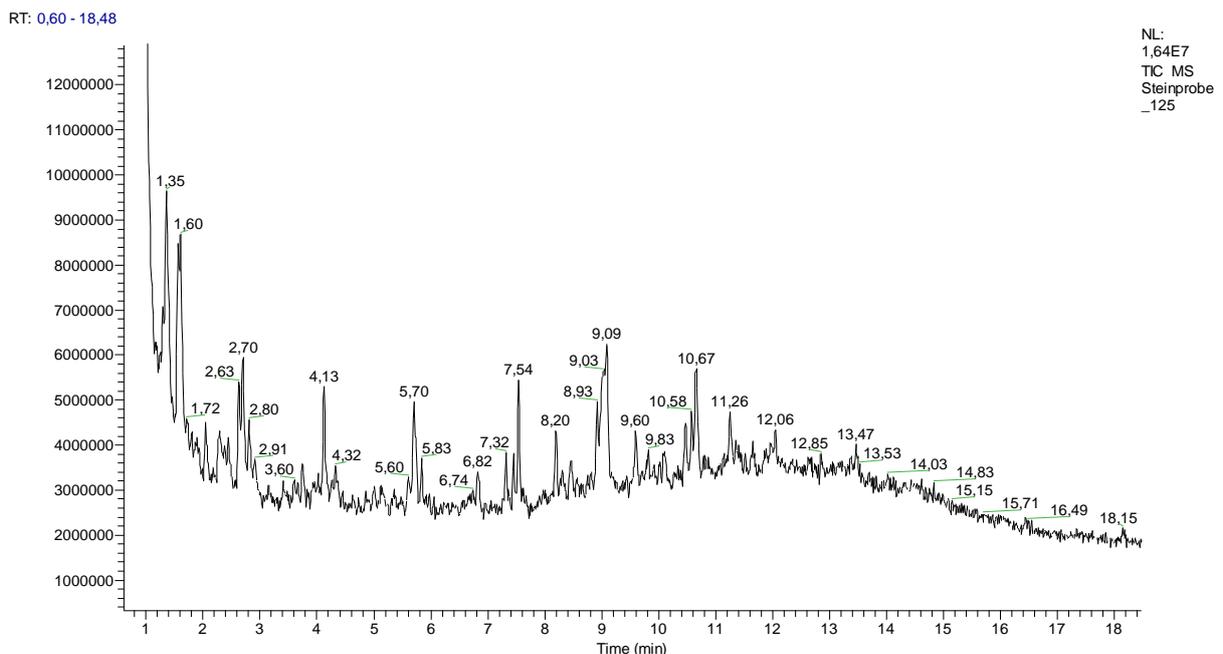


Abbildung 80: Pyrogramm der Probe 125; Alkane (2 bis 7 min) und kondensierte Aromaten (ab 9 min) sind detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Aus dem Pyrogramm (Abbildung 80) waren kaum Auffälligkeiten und interessante Informationen zu entnehmen, wodurch beschlossen wurde, diese Probe nicht weiter zu untersuchen. Es wurden hauptsächlich geringe Mengen an Alkanen und Aromaten identifiziert. Sie stellt, wie bereits erwähnt, die Rückseite der Probe 124 dar. Da sich die weißen Überreste an der Probe 124 befinden, war natürlich diese Probe für eine genauere Untersuchung interessanter.

4.3.3 Objektnummer V841 – Fundnummer ST13356 - Probe 126

Probenbeschreibung: Es handelt sich um ein Herdplattenfragment mit möglichen Nahrungsmittelrückständen.



Abbildung 81: Probe 126

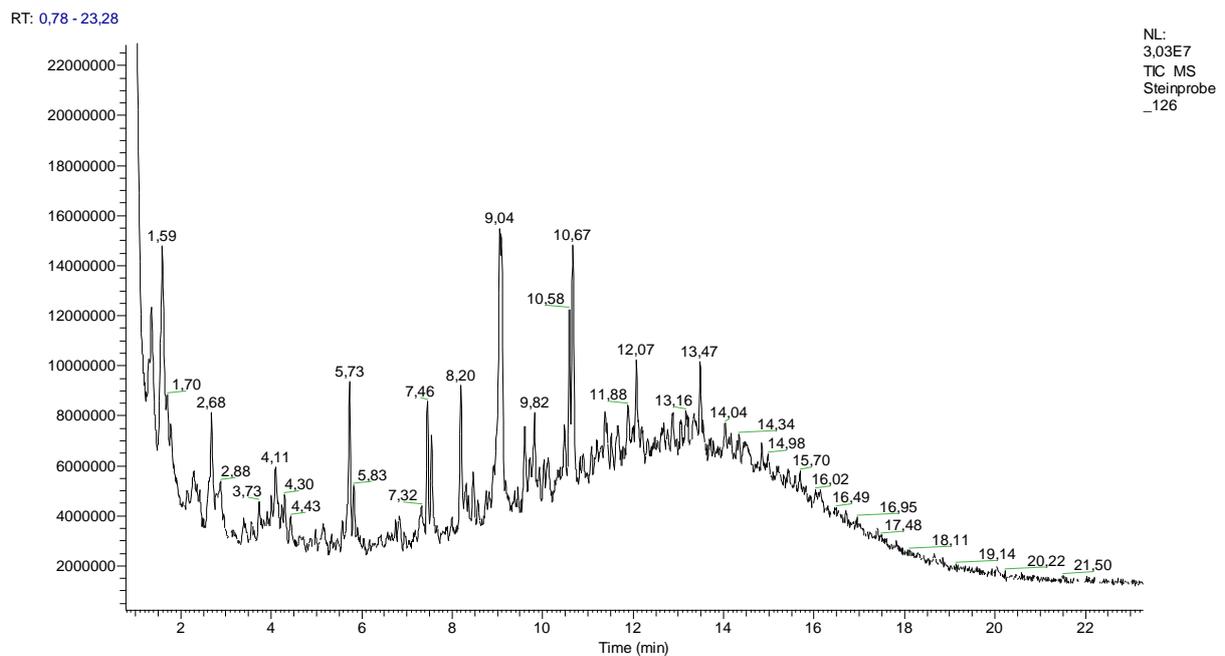


Abbildung 82: Pyrogramm der Probe 126; Hauptsächlich Alkane (2 bis 8 min) und kondensierte Aromaten (9 bis 10 min) sind detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden nur wenige relevante organische Substanzen, wie geringe Mengen Alkane und Aromaten, gefunden. Das Pyrogramm war zudem wenig auffällig, womit die Probe nicht weiter untersucht wurde. Es ist in *Abbildung 82* dargestellt.

4.3.4 Objektnummer V841 – Fundnummer ST13356 - Probe 127

Probenbeschreibung: Es handelt sich um die Rückseite des Herdplattenfragments mit möglichen Nahrungsmittelrückständen.



Abbildung 83: Probe 127

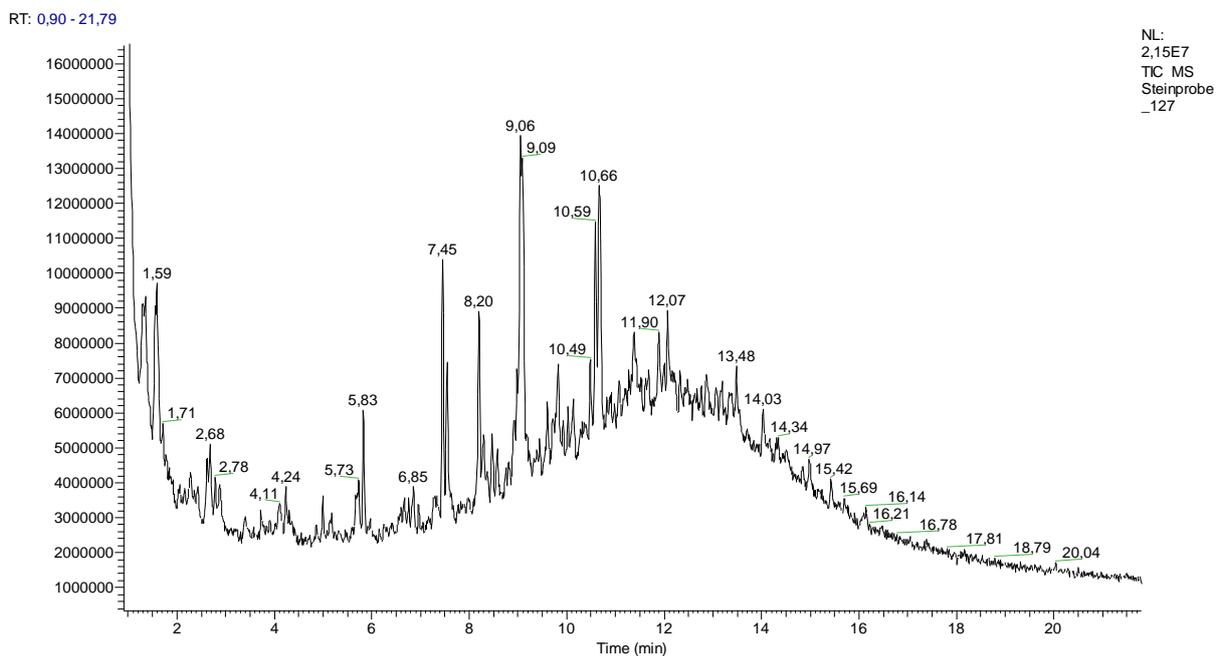
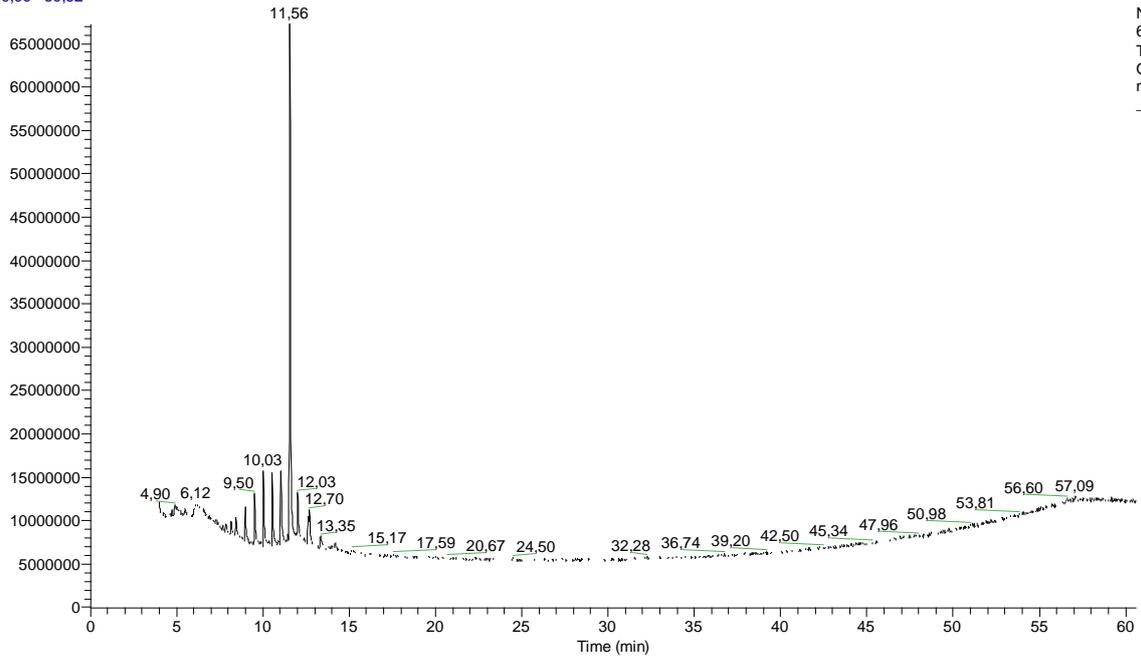


Abbildung 84: Pyrogramm der Probe 127; Alkane (2 bis 8 min) und Aromaten (9 bis 12 min) sind vorhanden.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

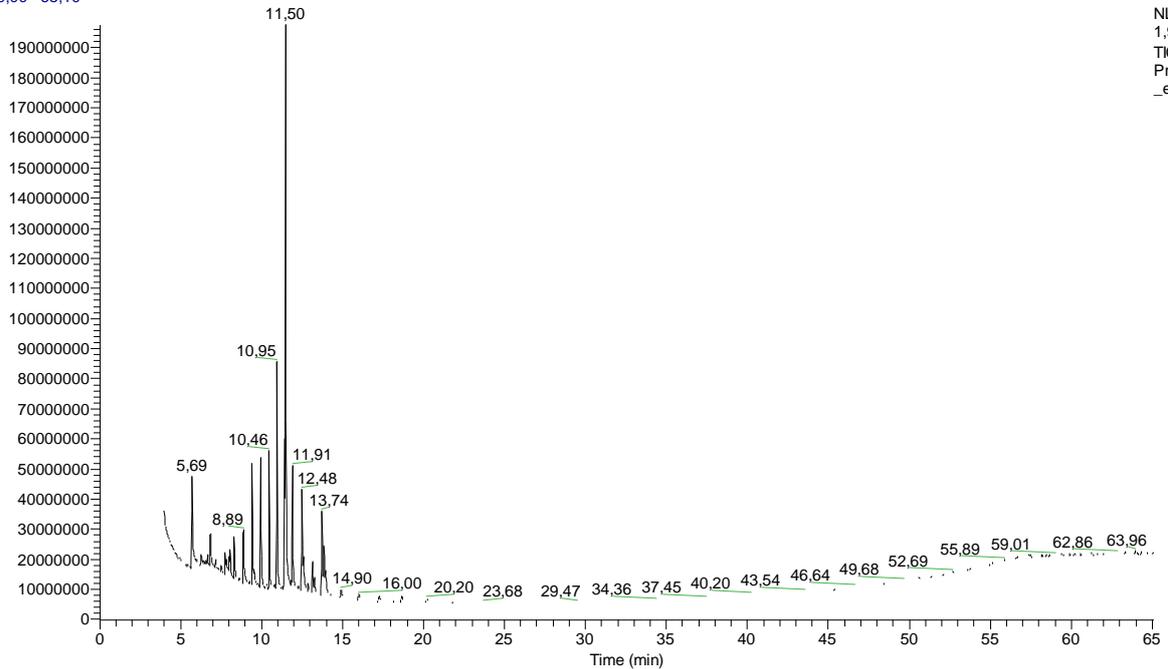
RT: 0,00 - 60,62



NL:
6.72E7
TIC MS
Ofenfragme
nt_127_extr
_unsil1

Abbildung 85: Chromatogramm der underivatisierten Probe 127. Es können dieselben Substanzen, wie bei der silylierten Probe (Abbildung 86) identifiziert werden.

RT: 0,00 - 65,10



NL:
1.98E8
TIC MS
Probe_127
_extr_sil2

Abbildung 86: Chromatogramm der silylierten Probe 127. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 18 angeführt.

Tabelle 18: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,69	Phtalat (Verunreinigung)
6,85	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,75	Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-
10,46	Heptacosane
10,95	Heptacosane
11,42	Octacosane
11,50	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-
12,48	Hexacosane, 13-dodecyl-
12,58	Dibenz[a,h]anthracene, 5,6,12,13-tetrahydro-5,12-diphenyl-
13,74	β -Sitosteroltrimethylsilylether
13,86	Stigmasteroltrimethylsilylether

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (*Abbildung 84*) wies hauptsächlich Alkane und Aromaten auf. Dennoch war das Herdplattenfragment aufgrund seiner Herkunft (von einem Ofen) für weitere Analysen interessant. Bei der herkömmlichen chromatographischen Analyse (*Abbildung 85, 86*) konnten neben den üblichen Verunreinigungen (Phtalate) sowohl Alkane, als auch die Biomarker β -Sitosterol und Stigmasterol gefunden werden, was auf pflanzliche Rückstände schließen lässt. Sehr auffällig war auch, dass relativ große Mengen an Aminen vorhanden sind, welche ein DNA-Abbauprodukt darstellen können. Somit ist es durchaus möglich, dass auch tierische Rückstände an diesem Herdplattenfragment anhaften. Auffällig ist das Vorhandensein eines kondensierten Aromaten (RT= 12,58 min) bei der herkömmlichen chromatographischen Analyse, was auf eventuelle Kochprodukte schließen lässt. Damit kann nachgewiesen werden, dass es sich tatsächlich um einen Fund handelt, der erhitzt wurde. Die Alkane (Heptacosan, Octacosan) können nicht eindeutig zugeordnet werden. Möglich ist, dass sie von einem Wachs stammen.

4.3.5 Objektnummer V841 – Fundnummer ST13291 - Probe 128

Probenbeschreibung: Es handelt sich um einen Korbabdruck auf Lehm. Dieser Abdruck soll auf mögliche Rückstände von Getreide oder Korbüberreste überprüft werden.



Abbildung 87: Probe 128

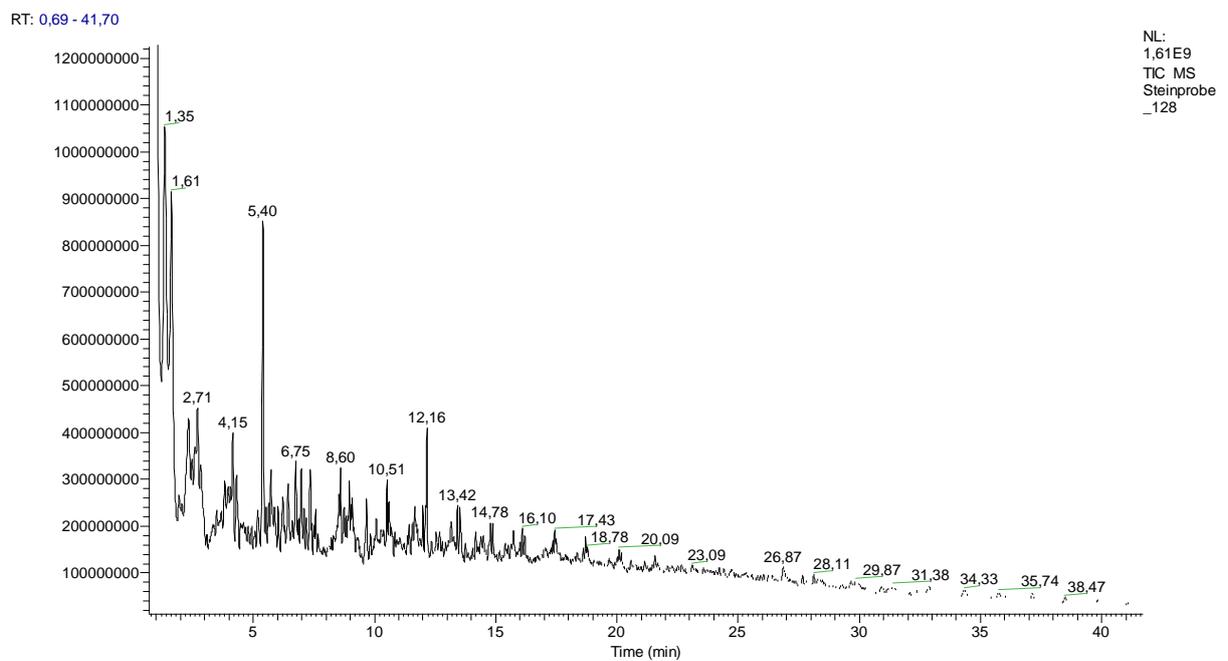
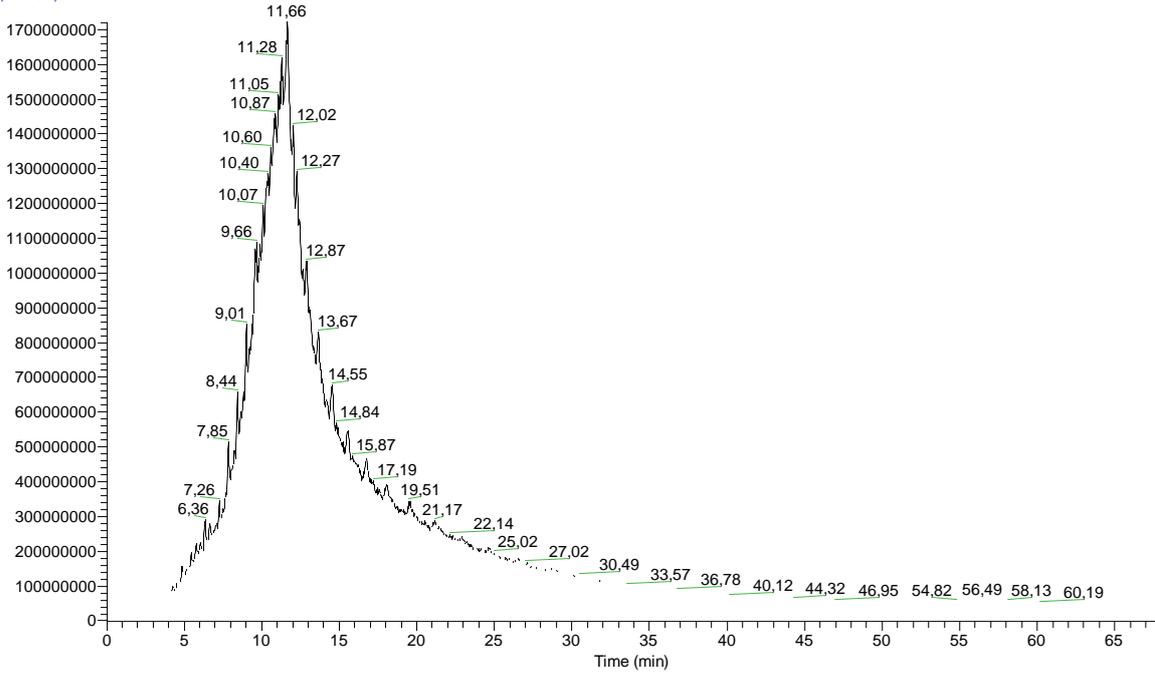


Abbildung 88: Pyrogramm der Probe 128; Fettsäuren (5 min), kondensierte Aromaten (6 bis 8 min), Ester (12 min) und Phorbol (16 min) sind vorhanden.

Gefundene Substanzgruppen: Kondensierte Aromaten, Fettsäuren, Fettsäurester, Phorbol

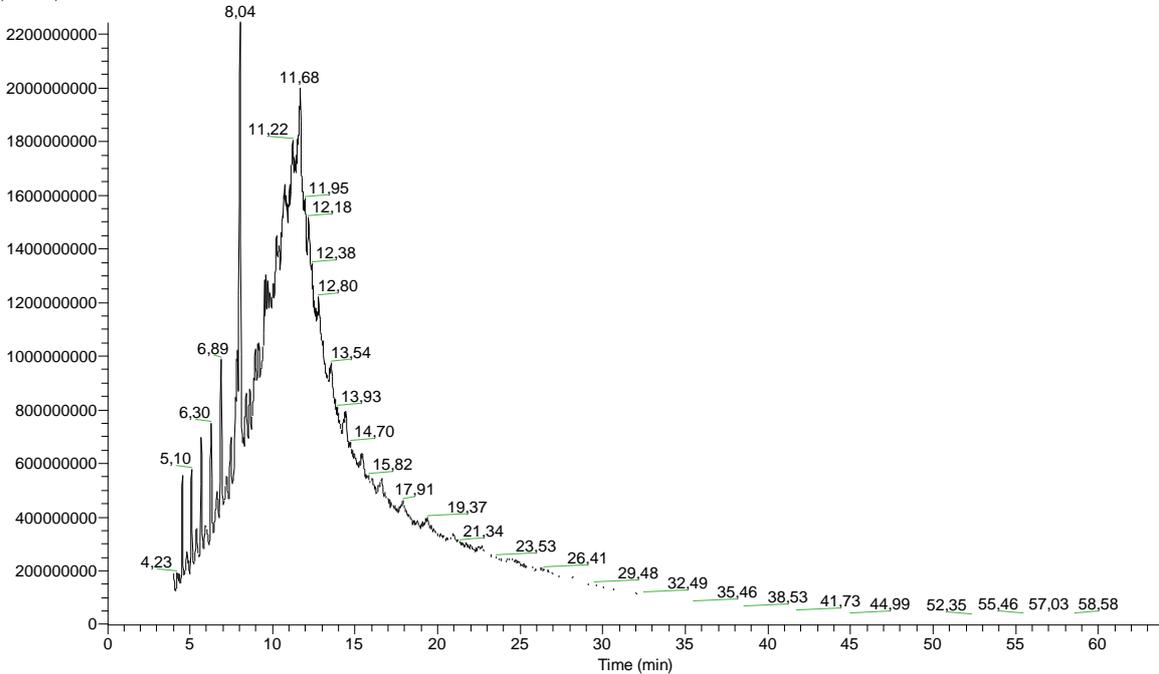
RT: 0,00 - 67,67



NL:
1,72E9
TIC MS
Lehmprobe
_128_extr_
unsil2

Abbildung 89: Chromatogramm der underivatisierten Probe 128. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

RT: 0,00 - 63,94



NL:
2,24E9
TIC MS
Lehmprobe
_128_extr_
sil1

Abbildung 90: Chromatogramm der silylierten Probe 128. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 19 angeführt.

Tabelle 19: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
4,55	Dodecanoicacid, trimethylsilylester
5,10	n-Tridecanoicacid, trimethylsilylester
5,69	Tetradecanoicacid, trimethylsilylester
6,30	Phtalat (Verunreinigung)
6,89	Palmitinsäuretrimethylsilylester
7,89	Phorbol
8,04	Stearinsäuretrimethylsilylester
11,68	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-

Rückschlüsse und Interpretation:

Im Pyrogramm (Abbildung 88) sind hauptsächlich Pyrolyseprodukte, aber auch Fettsäuren und unverändertes Phorbol zu finden. Phorbol ist auch bei den weiteren Untersuchungen vorhanden und stellt eine Markersubstanz dar, da es vor allem im Krotonölbaum (*Crotontiglium*) vorkommt (Abbildung 90). Zudem wurden auch verschiedene Fettsäuren mit einer geringen C-Zahl (bis C18) gefunden. Da es sich jedoch um einen Korbabdruck handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die Fettsäuren nicht von Milch abstammen, sondern womöglich von den Blättern des Korbes. Die ungeradzahlige Fettsäure n-Tridecansäure lässt auf mikrobiellen Abbau schließen. Das gefundene Amin bei einer Retentionszeit von 11,68 min lässt auf eventuelle DNA-Abbauprodukte, womöglich von Mikroorganismen abstammend, schließen.

4.3.6 Objektnummer V1138 – Fundnummer ST7616 - Probe 129

Probenbeschreibung: Es handelt sich um eine gewöhnliche braune Erdprobe.

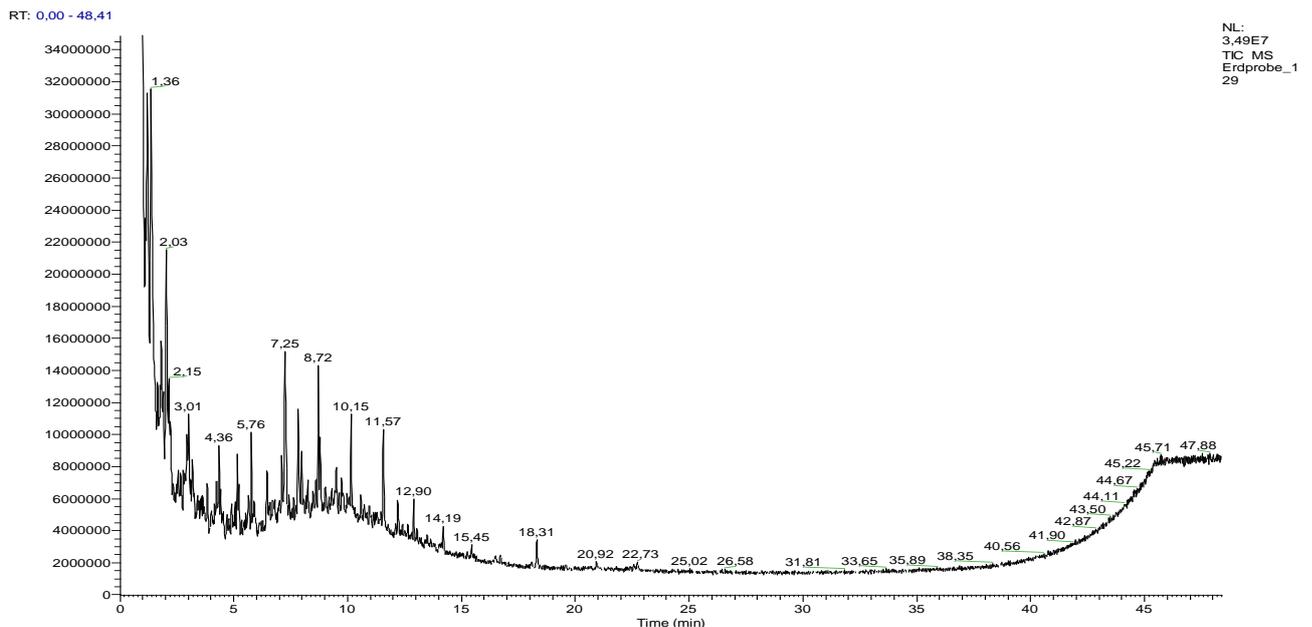


Abbildung 91: Pyrogramm der Probe 129; Es sind Alkane (5 min), Aromaten (10 min) und Alkohole erkennbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Alkohole, Aromaten

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (*Abbildung 91*) ist relativ unauffällig. Die Anwesenheit von Pechen kann ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein anderer interessanter Rückstände ist relativ unwahrscheinlich, da nur sehr geringe Mengen Alkane, Alkohole und Aromaten gefunden werden konnten. Es handelt sich vermutlich hauptsächlich um Humus. Deswegen wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

4.4 Keramikscherben und Topffragmente

4.4.1 Objektnummer V0841 – Fundnummer 13354 - Probe 1 (12 h)

Probenbeschreibung: Es handelt sich um Überreste eines Tontopfes, welche von Julian Schrattenecker bereits mittels Pyrolyse-GC-MS untersucht wurde und der Verdacht auf Nahrungsmittelrückstände besteht.

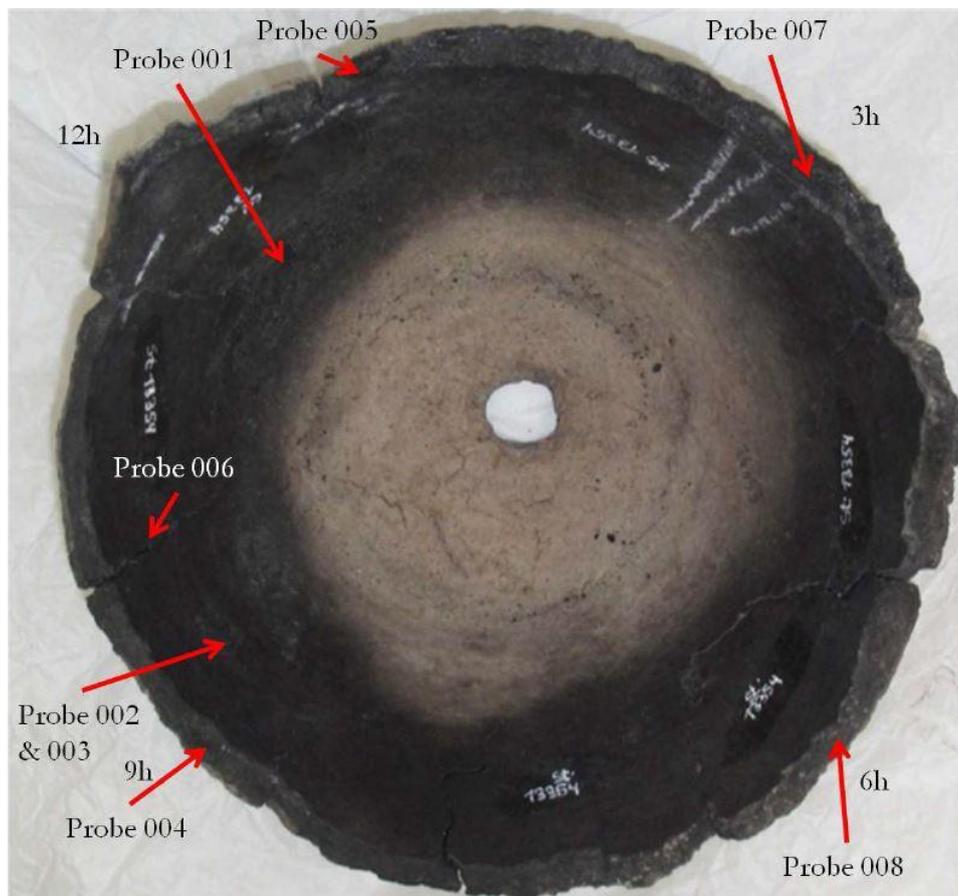
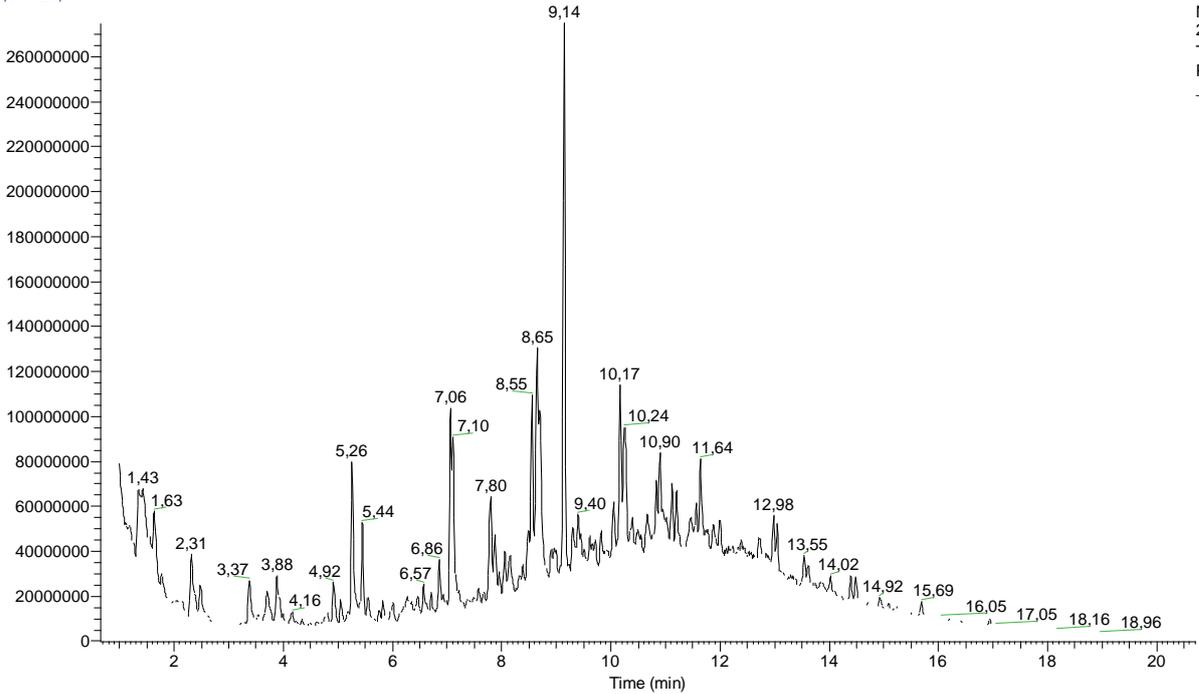


Abbildung 92: Tontopf mit eingezeichneten und nummerierten Stellen für die Probennahme

RT: 0,64 - 20,71

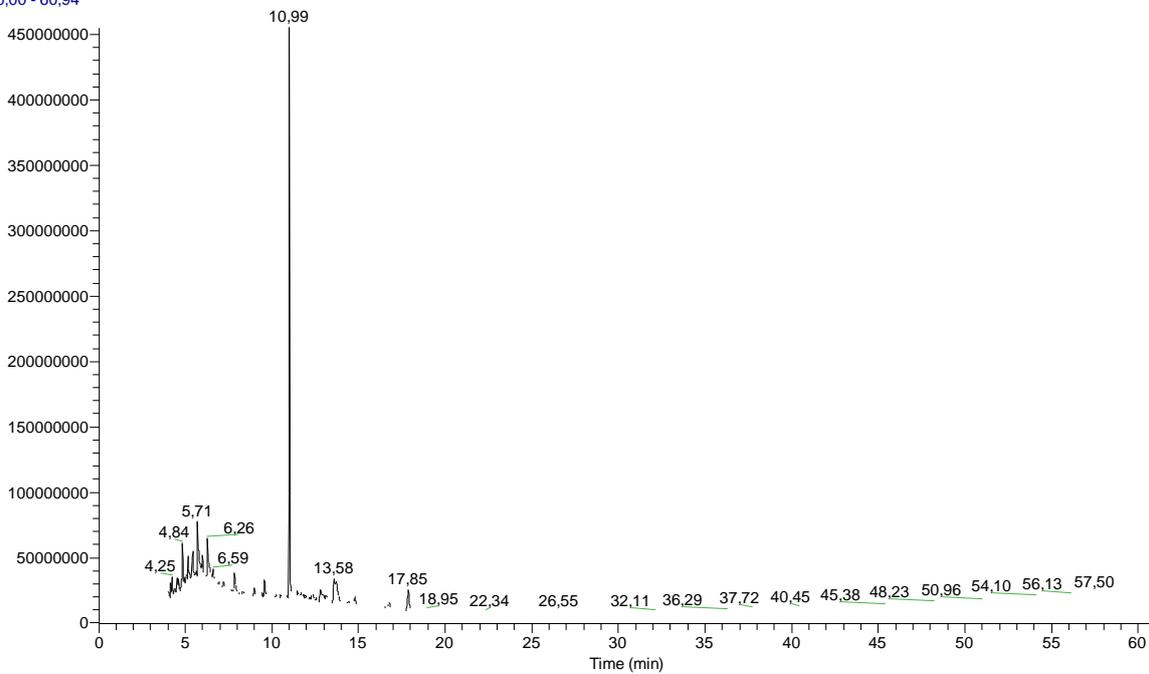


NL:
2,75E8
TIC MS
Probe_001
_3_31

Abbildung 93: Pyrogramm der Probe 1; Alkane und Alkohole sind erkennbar und ergeben einen Verdacht auf das Vorhandensein von Nahrungsmitteln.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Aromaten

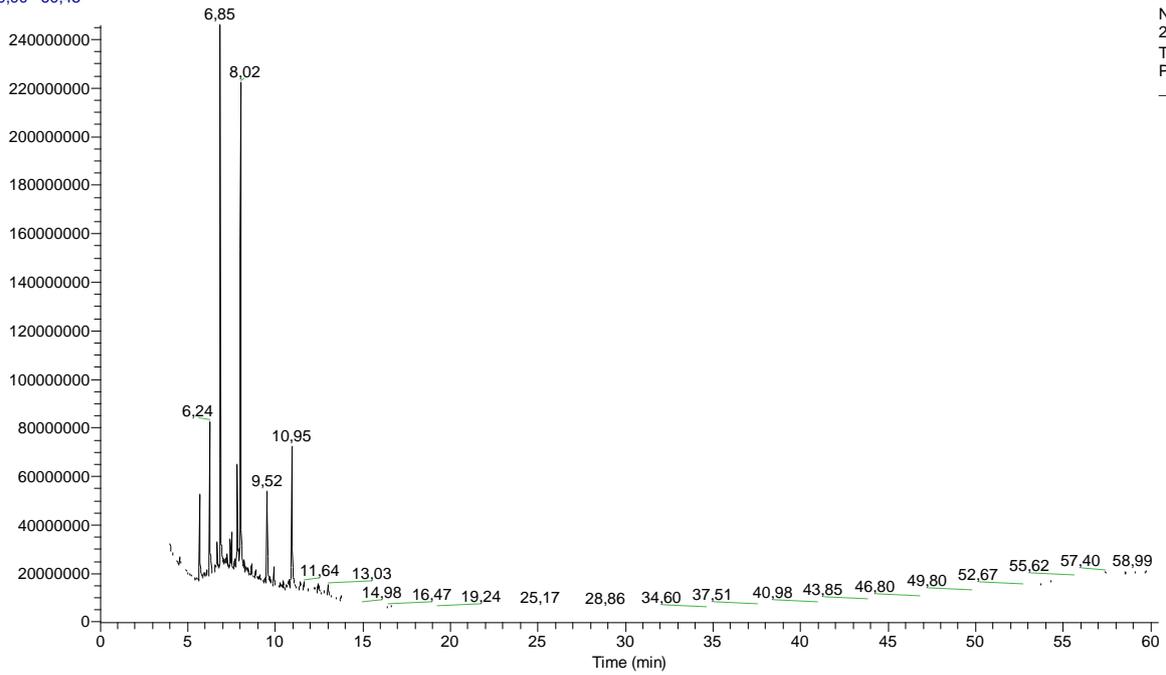
RT: 0,00 - 60,94



NL:
4,55E8
TIC MS
Probe_12h
_extr_unsil1

Abbildung 94: Chromatogramm der unterderivatisierten Probe 1. Es waren nur wenige Substanzen (Alkane) detektierbar. Diese Substanzen sind auch im silylierten Extrakt (Abbildung 95) auffindbar.

RT: 0,00 - 60,45



NL:
2,46E8
TIC MS
Probe_12h
_extr_sil1

Abbildung 95: Chromatogramm der silylierten Probe 1. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 20 angeführt.

Tabelle20: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,85	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,51	1,3-Dioxane, 5-(hexadecyloxy)-2-pentadecyl-, trans-
7,83	11-cis-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester
8,02	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
9,91	1,3-Dipalmitin trimethylsilylether
12,44	Cholesteroltrimethylsilylether

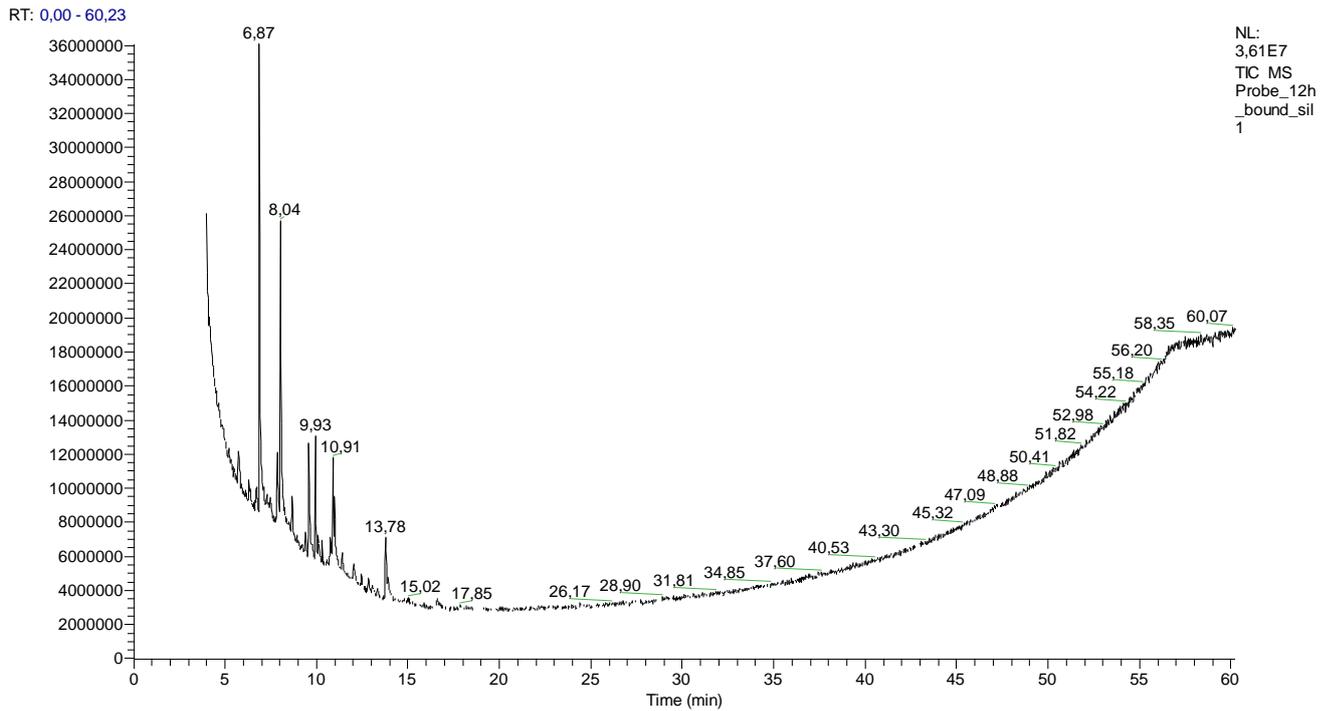


Abbildung 96: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Probe 1 mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Triglyceridsbestimmung. Es gibt keine Unterschiede zum Chromatogramm der silylierten Probe.

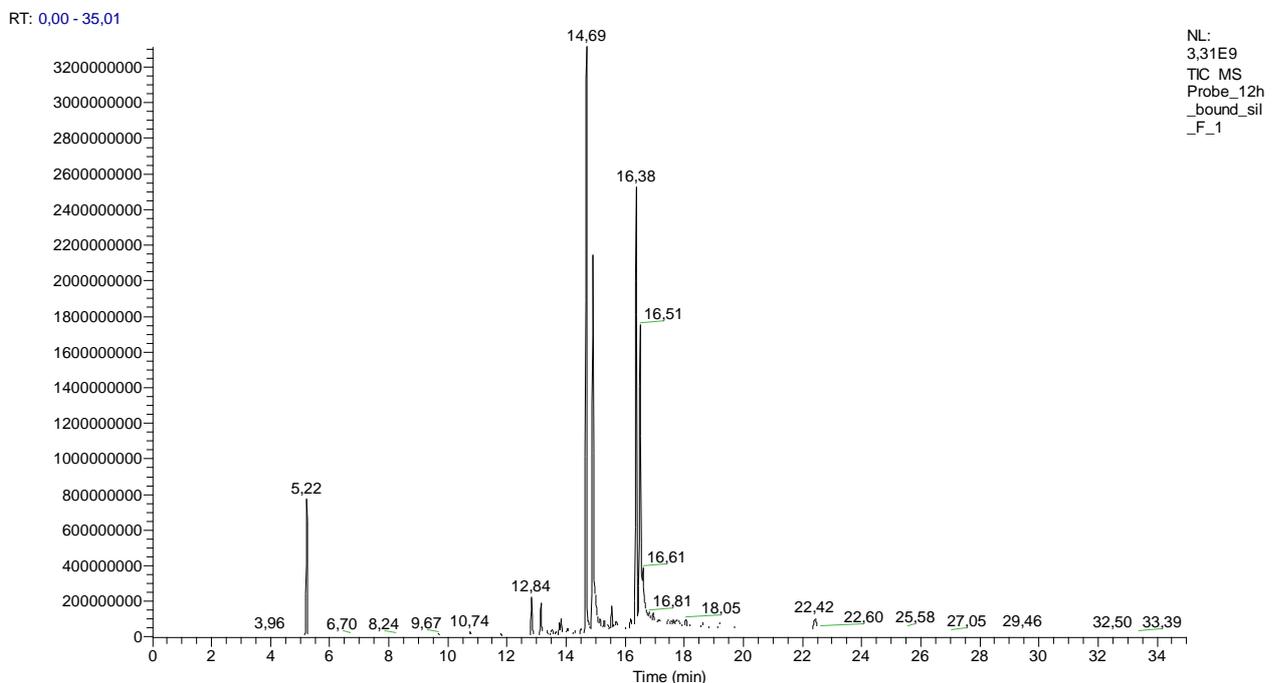


Abbildung 97: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Probe 1 mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Es gibt keine neuen Erkenntnisse.

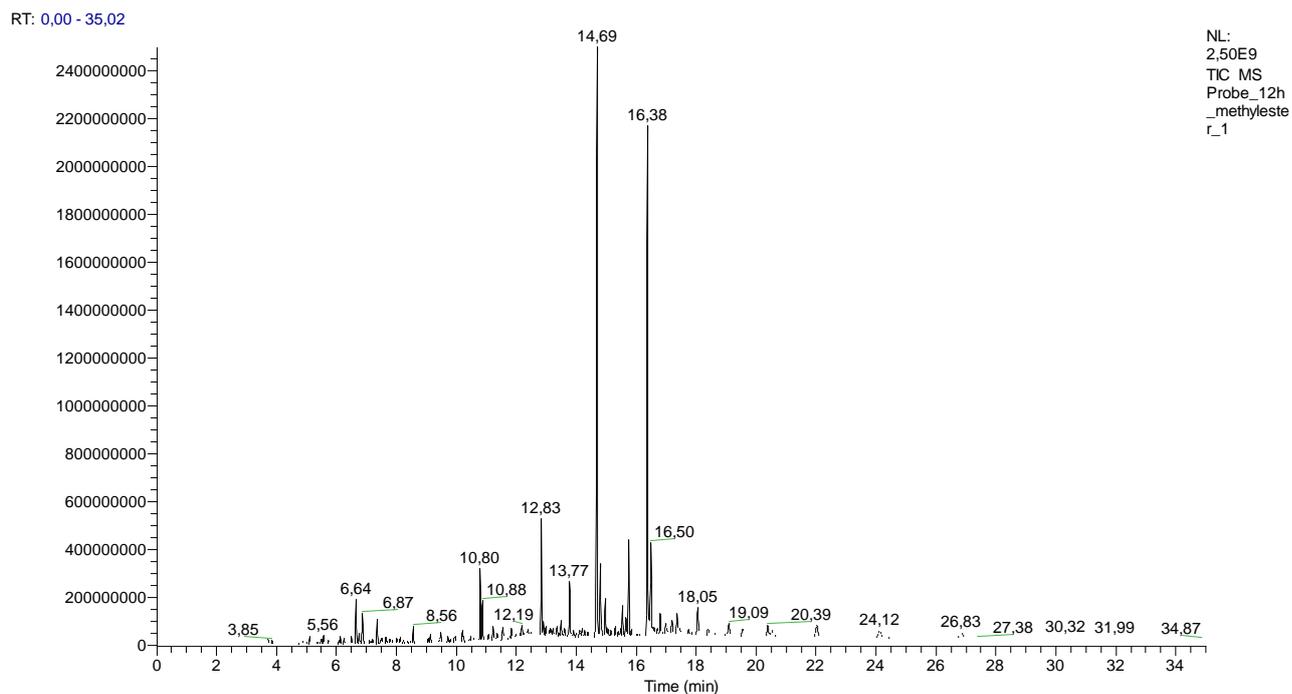
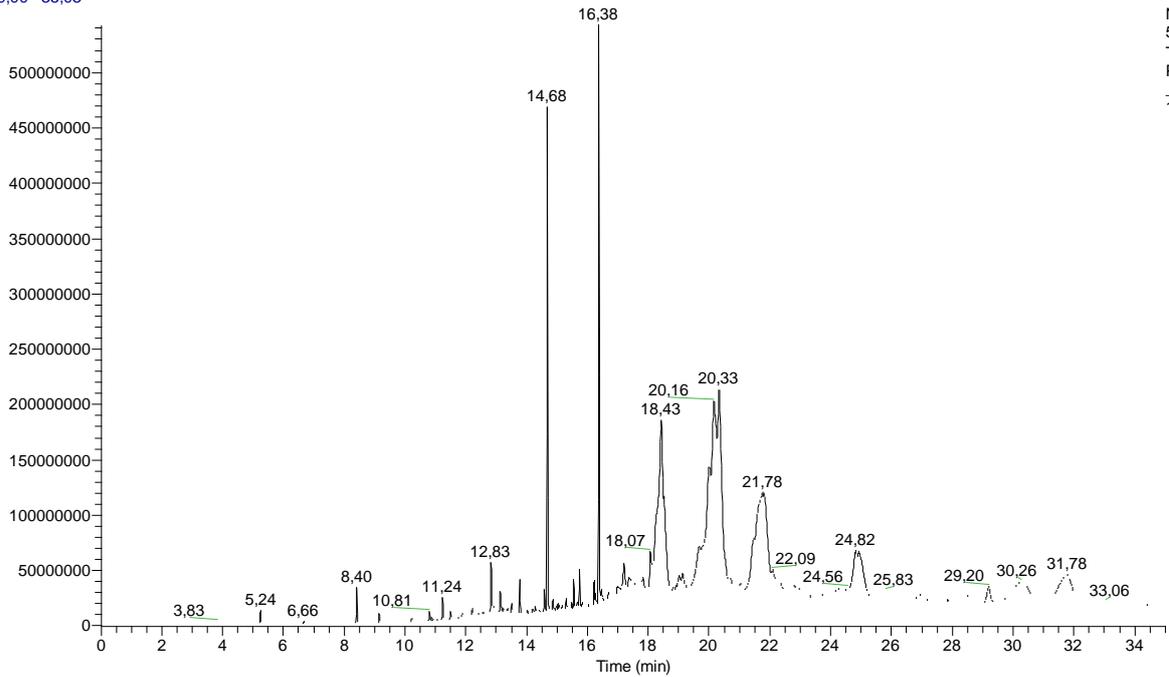


Abbildung 98: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Probe 1. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 21 angeführt.

Tabelle 21: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,64	2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide
6,87	1,4-Dioxane, 2-ethyl-5-methyl-
8,56	Decanoic acid, methylester
10,80	Dodecanoic acid, methylester
12,83	Methyl tetradecanoate
13,77	Pentadecanoic acid, methylester
14,69	Hexadecanoic acid, methylester
15,74	Benzophenone
16,38	Octadecanoic acid, methylester
16,50	10-Octadecenoic acid, methylester
16,79	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-

RT: 0,00 - 35,03



NL:
5,43E8
TIC MS
Probe_12h
schwefel
1

Abbildung 99: Chromatogramm der Analyse der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Fettsäuremethylester der Probe 1 mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Bei einer Retentionszeit von 18,43 min ist der Peak der derivatisierten Ölsäure zu erkennen.

Probe_12h_schwefel_1 #1348 RT: 18,43 AV: 1 NL: 1,25E7
T: + c Full ms [50,00-650,00]

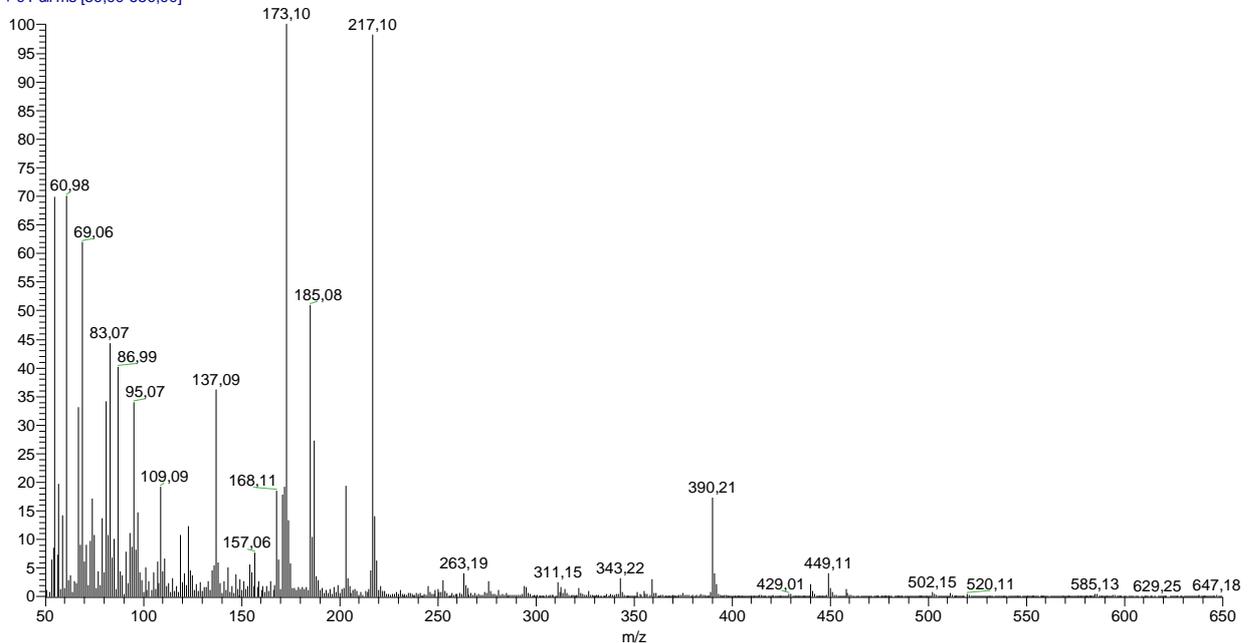


Abbildung 100: Massenspektrum des Peaks der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Ölsäure aus der Topfprobe (Innenseite) im Chromatogramm (18,43 min) der Abbildung 99. Es sind deutlich die Fragmente mit einem m/z von 173 und 217 zu erkennen, was auf eine Doppelbindung an der Position 9 der C18-Fettsäure hindeutet.

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (*Abbildung 93*) lässt die Vermutung zu, dass es sich um Lebensmittelrückstände handeln kann. Die Anwesenheit von Pechen kann ausgeschlossen werden. Bei den weiteren Untersuchungen kann ein Diglycerid (Dipalmitin) identifiziert werden. Dieses Diglycerid könnte auch ursprünglich ein Triglycerid gewesen sein, was durch Hydrolyse und mikrobiellen Abbau umgesetzt wurde. Das Vorhandensein von Decansäure, Dodecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Linolsäure lässt in diesem Fall darauf schließen, dass sie Bestandteile des ursprünglich vorliegenden Triglycerids waren. Da mehr Palmitinsäure als Stearinsäure vorhanden ist, kann es sich um Schweinefett handeln. Im Weiteren wurde Cholesterol gefunden, was das Vorliegen eines tierischen Fettes erhärtet (*Abbildung 94* und *95*). Die Analyse des KOH-Extraktes ergab keine weiteren Erkenntnisse (*Abbildung 96* und *97*). Es waren ausschließlich die bereits in den anderen chromatographischen Methoden gefundenen Substanzen vorhanden. Das Fettsäuremuster (*Abbildung 98*) wies überdies hinaus noch eine Vielzahl von ungeradzahigen Fettsäuren auf, was auf die Umsetzung durch Mikroorganismen schließen lässt. Des Weiteren konnte mit Benzophenon eine Substanz identifiziert werden, welche durch die Einwirkung von Hitze entstanden sein könnte. Die Verwendung des Topfes als Kochgeschirr für die Zubereitung tierischer Speisen ist daher wahrscheinlich. Die 10-Octadecensäure könnte aus der herkömmlichen Ölsäure durch Erhitzen möglicherweise während des Kochvorganges entstanden sein. Diese Säure kommt zwar auch in der Erdnuss vor, was aber aufgrund ihres Nicht-Vorhandenseins in diesem Gebiet ausgeschlossen werden kann.

4.4.2 Objektnummer V0841- Fundnummer 13354 - Probe 6 (10 h)

Probenbeschreibung: Es handelt sich um einen Teil der Tontopfprobe.

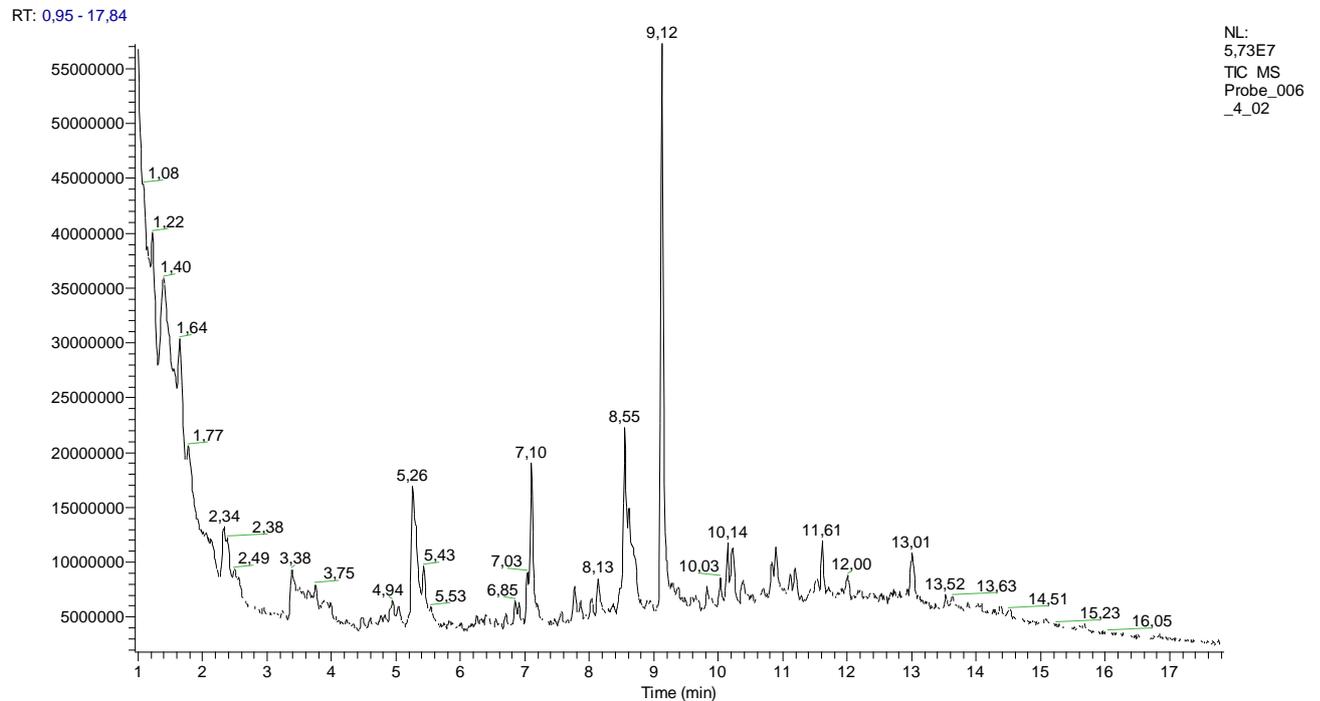


Abbildung 101: Pyrogramm der Probe 6; Es sind kondensierte Aromaten (5 bis 10 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Aromaten

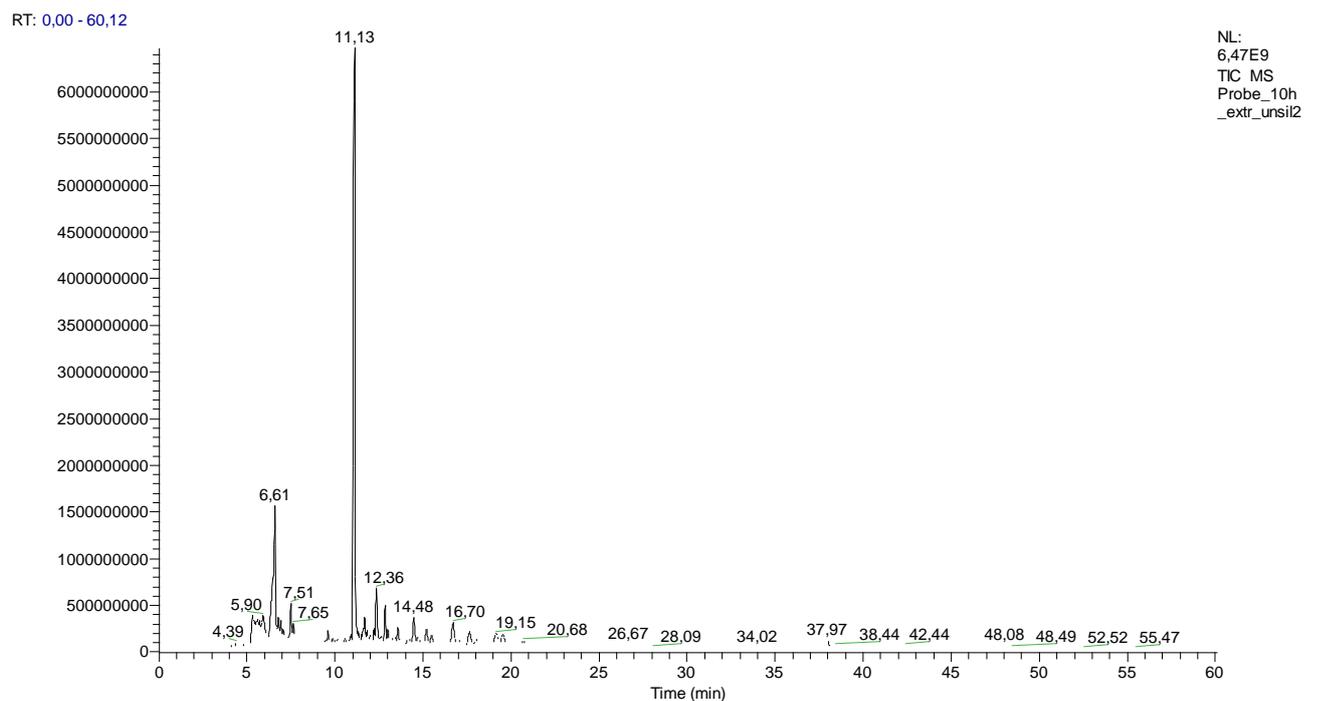


Abbildung 102: Chromatogramm der underivatisierten Probe 6. Es konnten nahezu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt identifiziert werden.

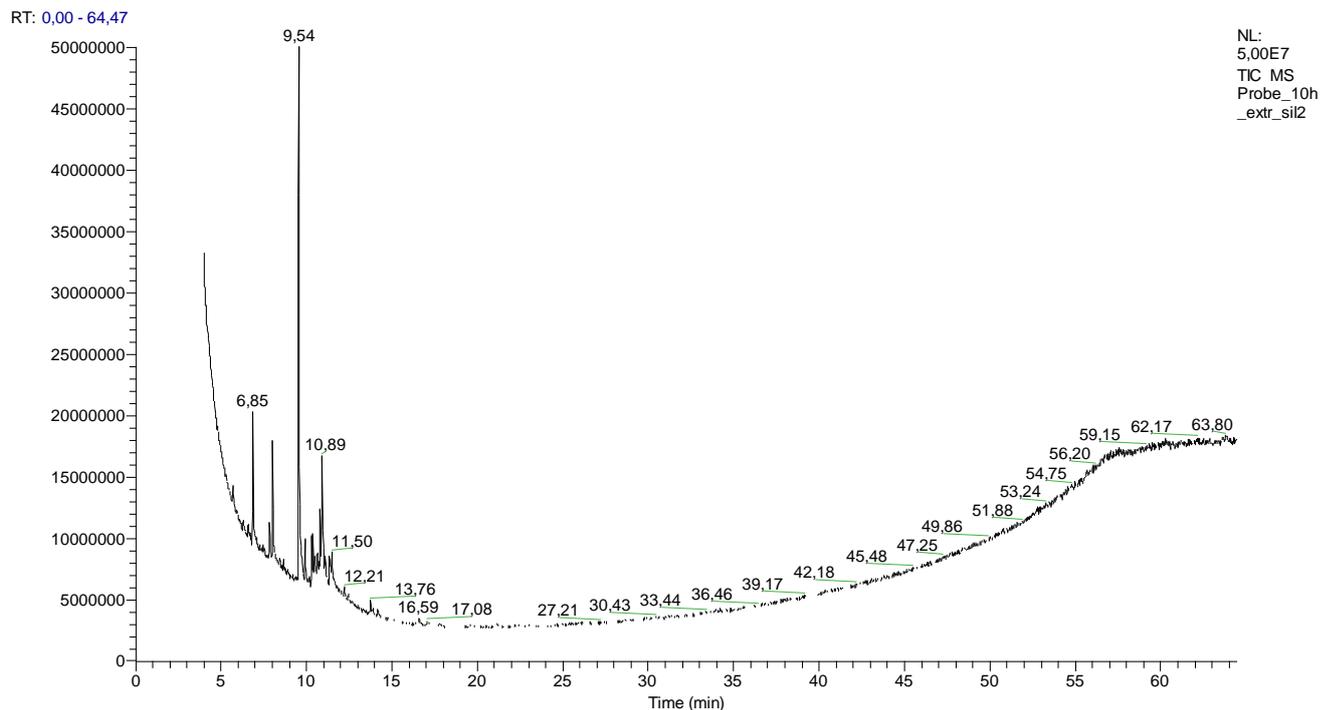


Abbildung 103: Chromatogramm der silylierten Probe 6. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 22 angeführt.

Tabelle 22: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,85	Hexadecanoic acid, trimethylsilylester
7,83	9-Octadecenoic acid, (2-phenyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl ester, cis-
8,01	Octadecanoic acid, trimethylsilylester
9,54	Phtalat (Verunreinigung)
9,91	Hexadecanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester
10,38	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester, (Z,Z,Z)-
10,79	Phtalat (Verunreinigung)
10,89	Octadecanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester
13,76	β -Sitosteroltrimethylsilylether

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (Abbildung 101) lässt auf Lebensmittelrückstände schließen. In den weiteren chromatographischen Untersuchungen (Abbildung 102 und 103) ist hauptsächlich Palmitinsäure und Stearinsäure zu identifizieren, wobei wiederum Verunreinigungen in Form von Phtalaten auftreten. Es konnten auch Monoglyceride gefunden werden (RT= 7,83; 10,38; 10,89 min), welche möglicherweise als Hydrolyse-Abbauprodukte ursprünglich vorhandener Triglyceride zu sehen sind. Da mehr Palmitinsäure als Stearinsäure vorhanden ist, kann auf ein pflanzliches Öl

geschlossen werden. Als Biomarker konnte β -Sitosterol identifiziert werden, welches ebenfalls auf pflanzliche Rückstände insbesondere pflanzliche Öle schließen lässt. Darüber hinaus wurde bei einer Retentionszeit von 7,83 min ein sehr komplexer Fettsäureester identifiziert, der auch als Folge angewandter höherer Temperaturen entstanden sein könnte.

4.4.3 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST99 - Probe 34

Probenbeschreibung: Es handelt sich um eine Tonscherbe mit möglichen Nahrungsmittelrückständen und schwarzen Rückständen.



Abbildung 104: Probe 34

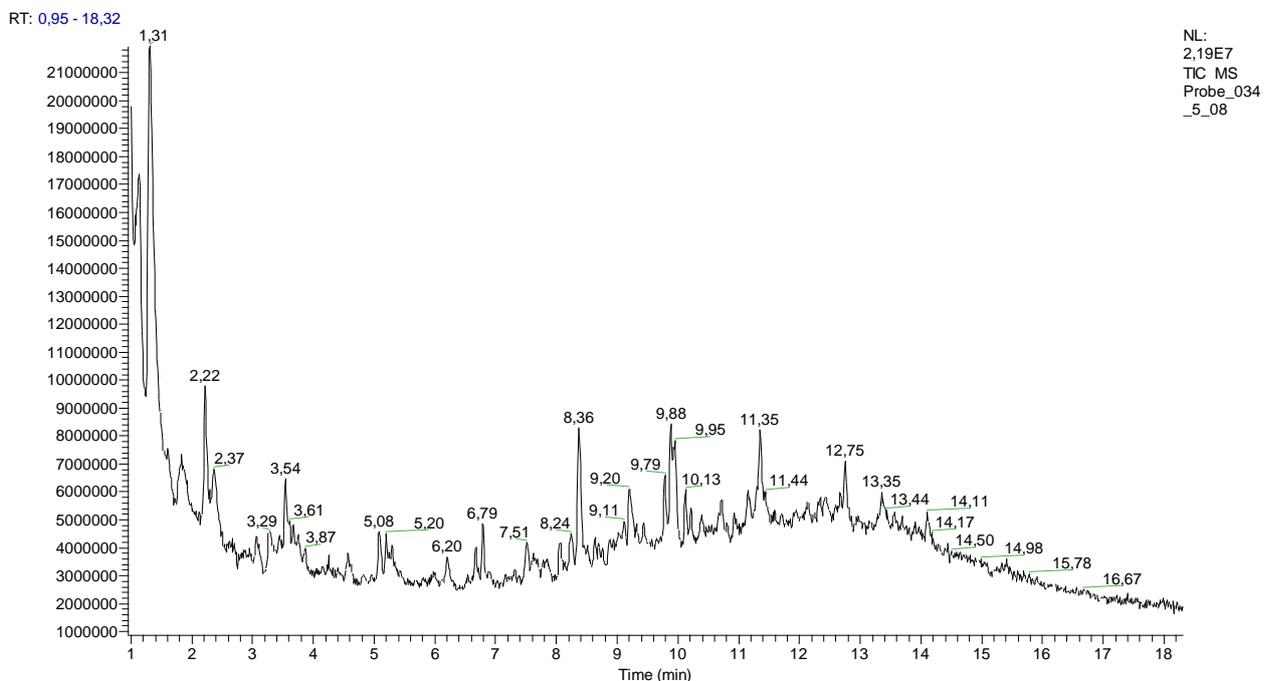
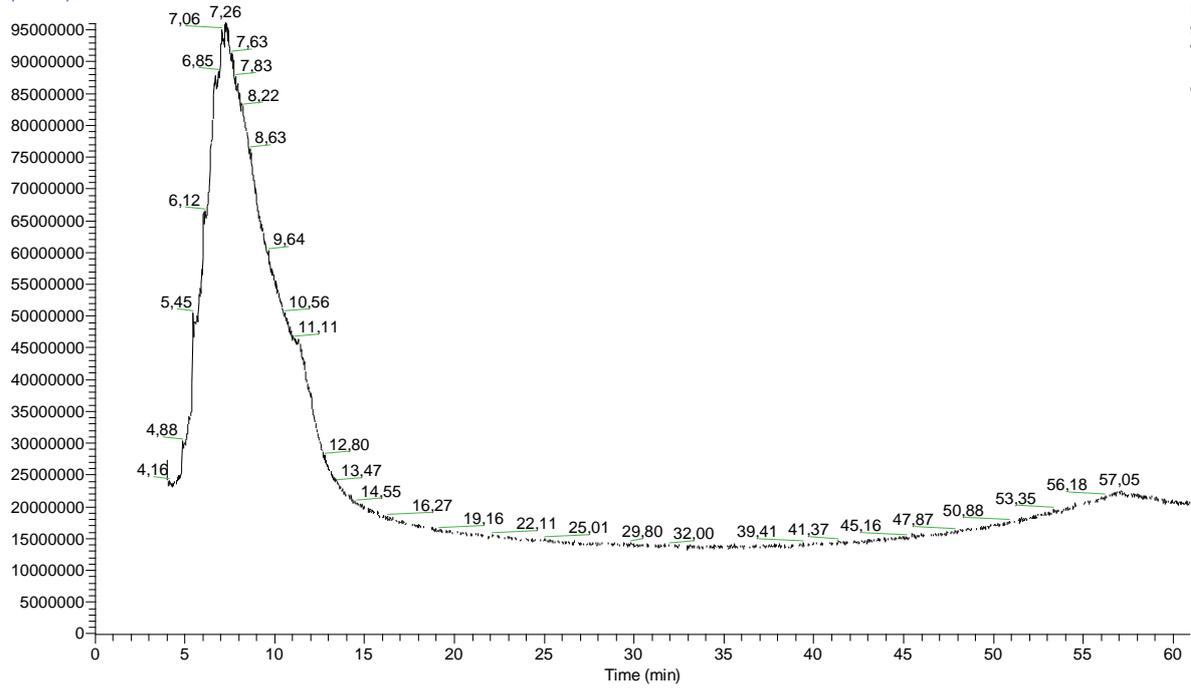


Abbildung 105: Pyrogramm der Probe 34; Es sind vor allem Fettsäuren detektierbar (8 bis 12 min).

Gefundene Substanzgruppen: Fettsäuren

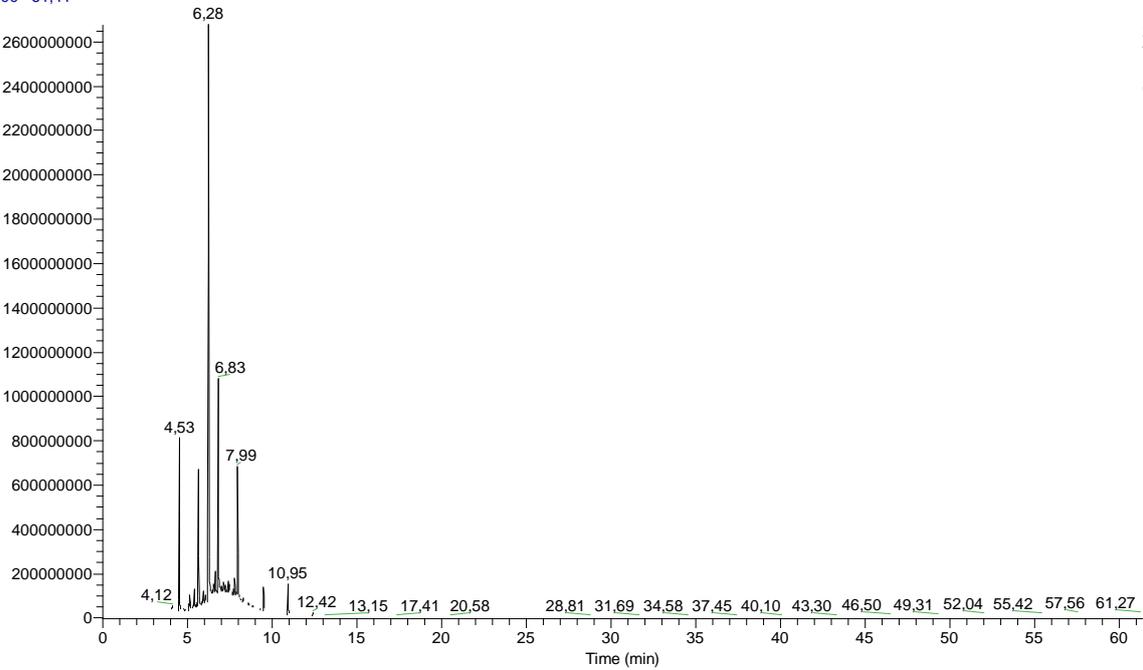
RT: 0,00 - 60,94



NL:
9,61E7
TIC MS
Probe_34_
extr_unsil1

Abbildung 106: Chromatogramm der underivatisierten Probe 34. Durch die ähnlichen Retentionszeiten der unterschiedlichen Substanzen kann keine gute Auflösung erzielt werden.

RT: 0,00 - 61,41



NL:
2,68E9
TIC MS
Probe_34_
extr_sil1

Abbildung 107: Chromatogramm der silylierten Probe 34. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 23 angeführt.

Tabelle23: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
4,53	Dodecanoicacid, trimethylsilylester
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
6,28	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,99	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)

Rückschlüsse und Interpretation:

Das Pyrogramm (*Abbildung 105*) ist relativ unauffällig, wobei geringe Mengen Fettsäuren identifiziert wurden. Die Anwesenheit von Pechen kann ausgeschlossen werden. Bei der chromatographischen Analyse (*Abbildung 106* und *107*) sind hauptsächlich Phtalate vorhanden, was auf Verunreinigungen durch die Kunststoffverpackung schließen lässt. Die Anwesenheit der oft vorkommenden Palmitinsäure und Stearinsäure hat wenig Aussagekraft. Die zusätzliche Anwesenheit von Dodecansäure und die Abwesenheit von Fettsäuren mit einer C-Zahl größer als 18 lässt möglicherweise auf Milchrückstände schließen.

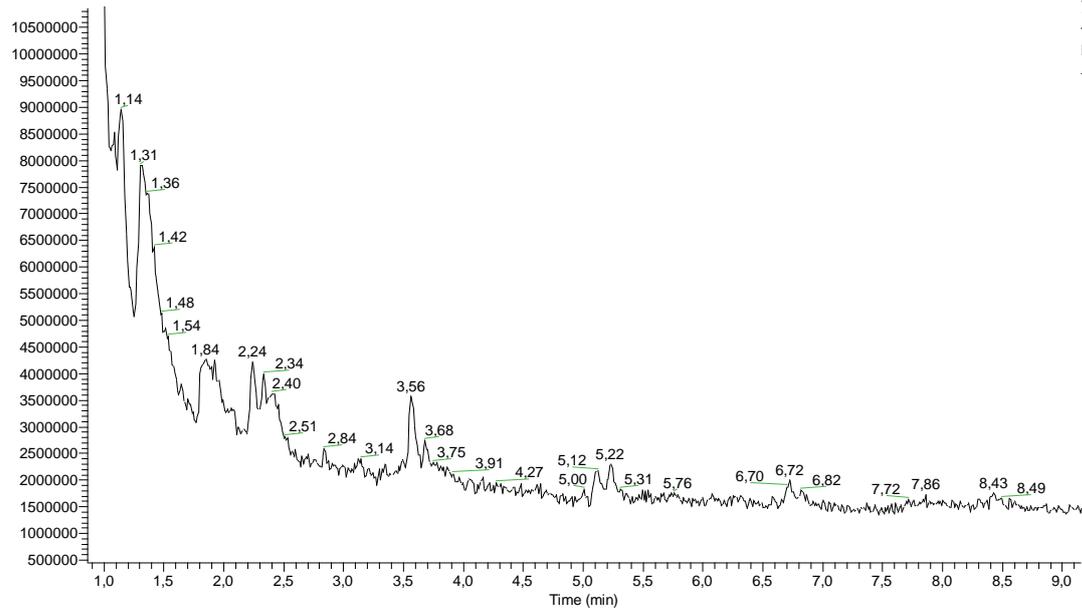
4.4.4 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST107 - Probe 35

Probenbeschreibung: Es handelt sich um eine Tonscherbe mit einem schwarzen Überzug.



Abbildung 108: Probe 35

RT: 0,86 - 9,16

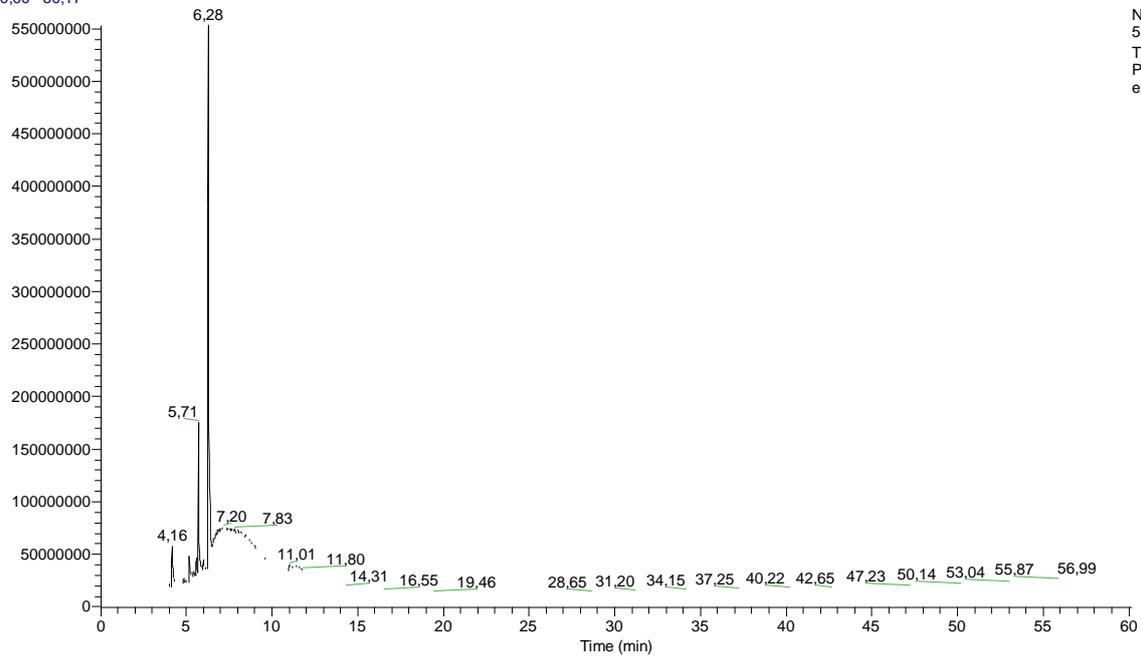


NL:
1,13E7
TIC MS
Probe_035
_5_08

Abbildung 109: Pyrogramm der Probe 35; Es sind hauptsächlich Fettsäuren detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Fettsäuren

RT: 0,00 - 60,17



NL:
5,53E8
TIC MS
Probe_35_
extr_unsili1

Abbildung 110: Chromatogramm der underivatisierten Probe 35. Es konnten nahezu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt (Abbildung 111) identifiziert werden..

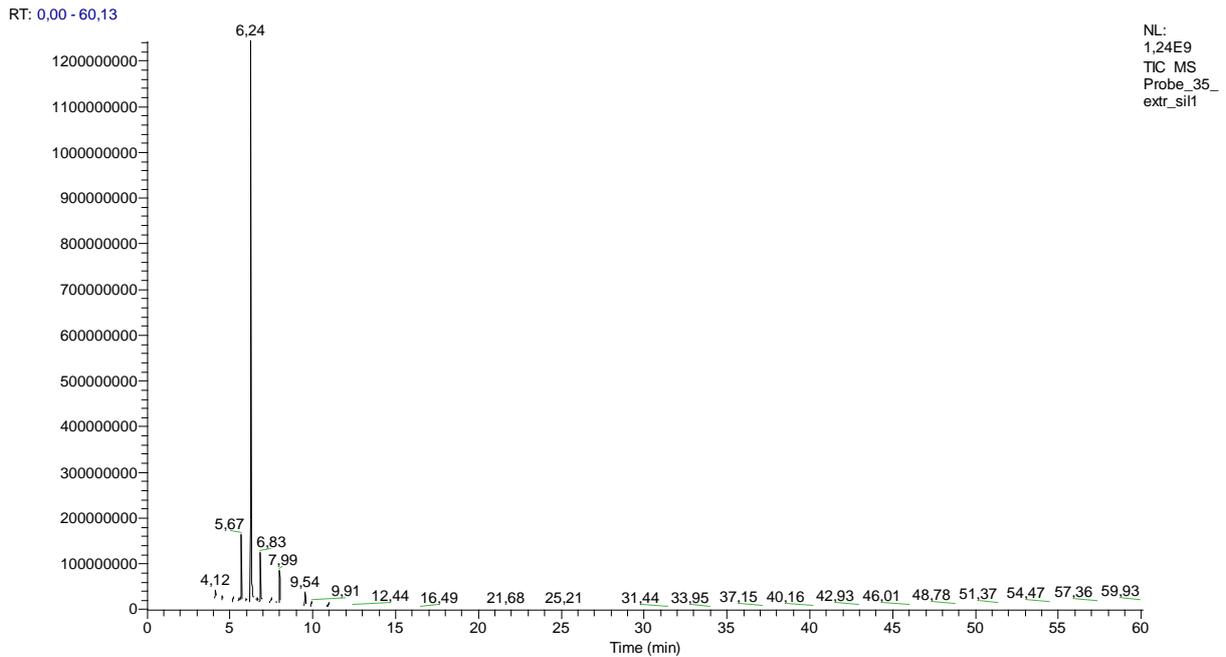


Abbildung 111: Chromatogramm der silylierten Probe 35. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 24 angeführt.

Tabelle24: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,67	Phtalat (Verunreinigung)
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,99	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,54	Phtalat (Verunreinigung)

Rückschlüsse und Interpretation:

Die Rückschlüsse sind ähnlich wie bei Probe 34. Laut Quotient der Konzentrationen von Palmitinsäure und Stearinsäure besteht Verdacht auf ein pflanzliches Produkt, vielleicht Sonnenblumenöl. Das Pyrogramm ist in *Abbildung 109* und die chromatographischen Analysen in den *Abbildungen 110* und *111* dargestellt.

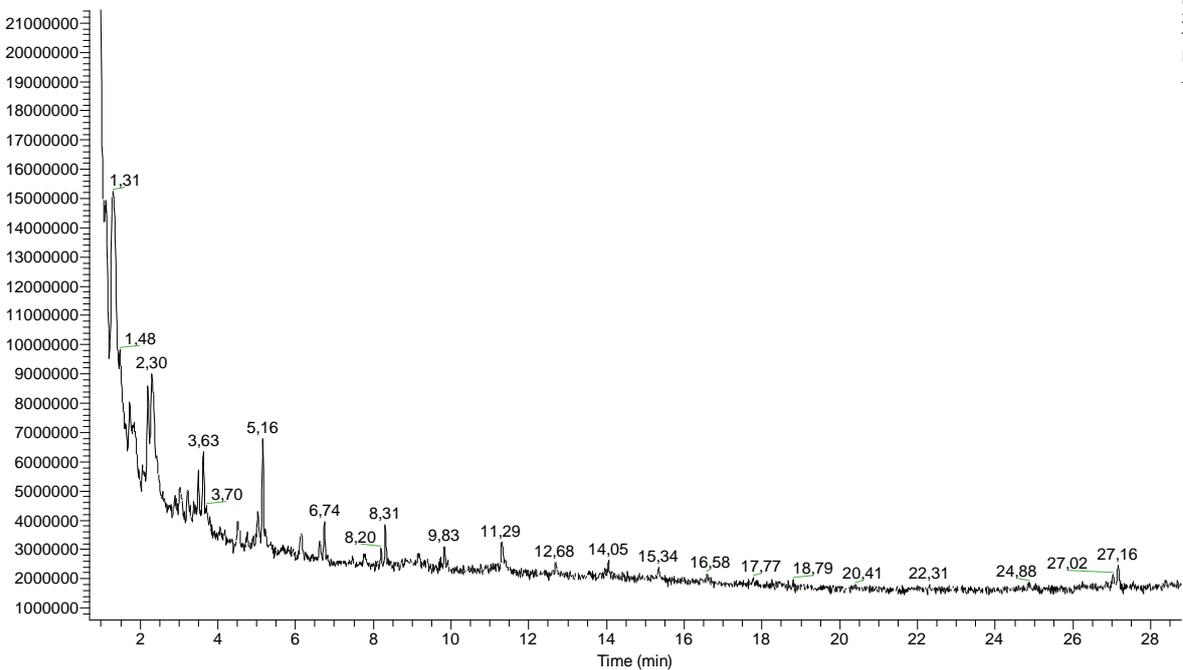
4.4.5 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer ST8677 - Probe 44

Probenbeschreibung: Es handelt sich um eine Tonscherbe mit möglichen Nahrungsmittelrückständen.



Abbildung 112: Probe 44

RT: 0,69 - 28,80



NL:
2.14E7
TIC MS
Probe_044
_5_22

Abbildung 113: Pyrogramm der Probe 44; Es sind hauptsächlich Alkane (2 bis 11 min) detektierbar.

Gefundene Substanzgruppen: Alkane

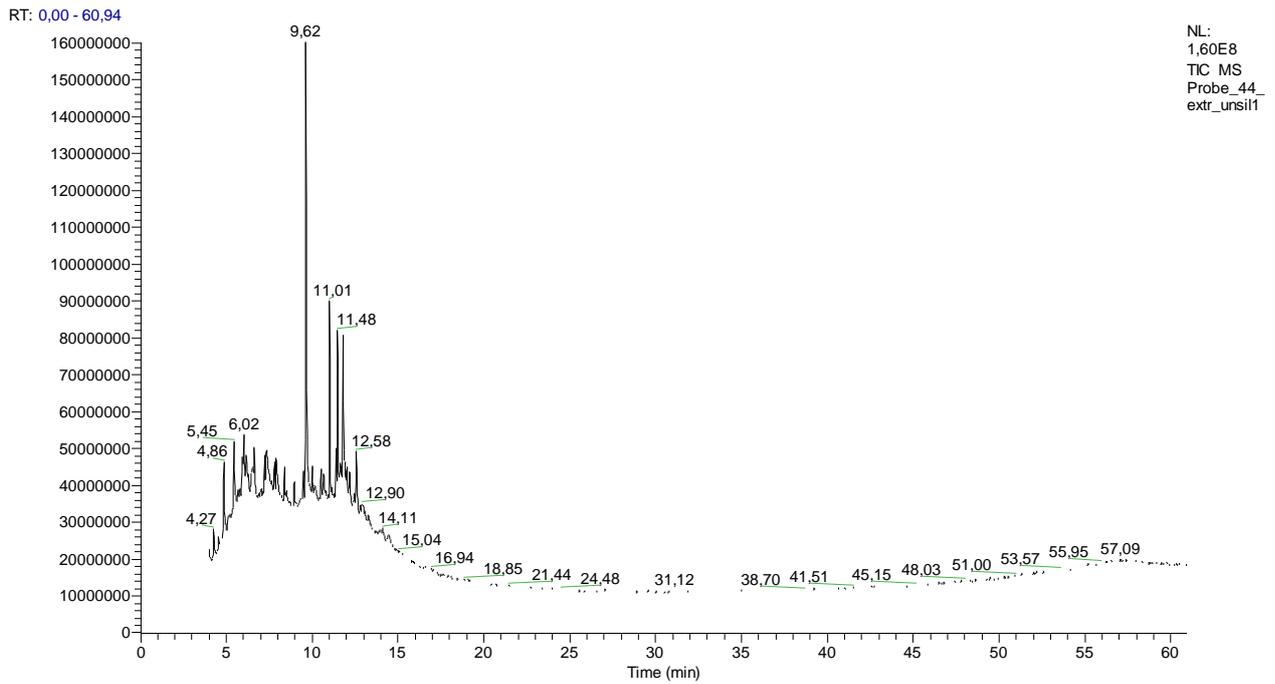


Abbildung 114: Chromatogramm der underivatisierten Probe 44. Es konnten naehzu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt (Abbildung 115) identifiziert werden..

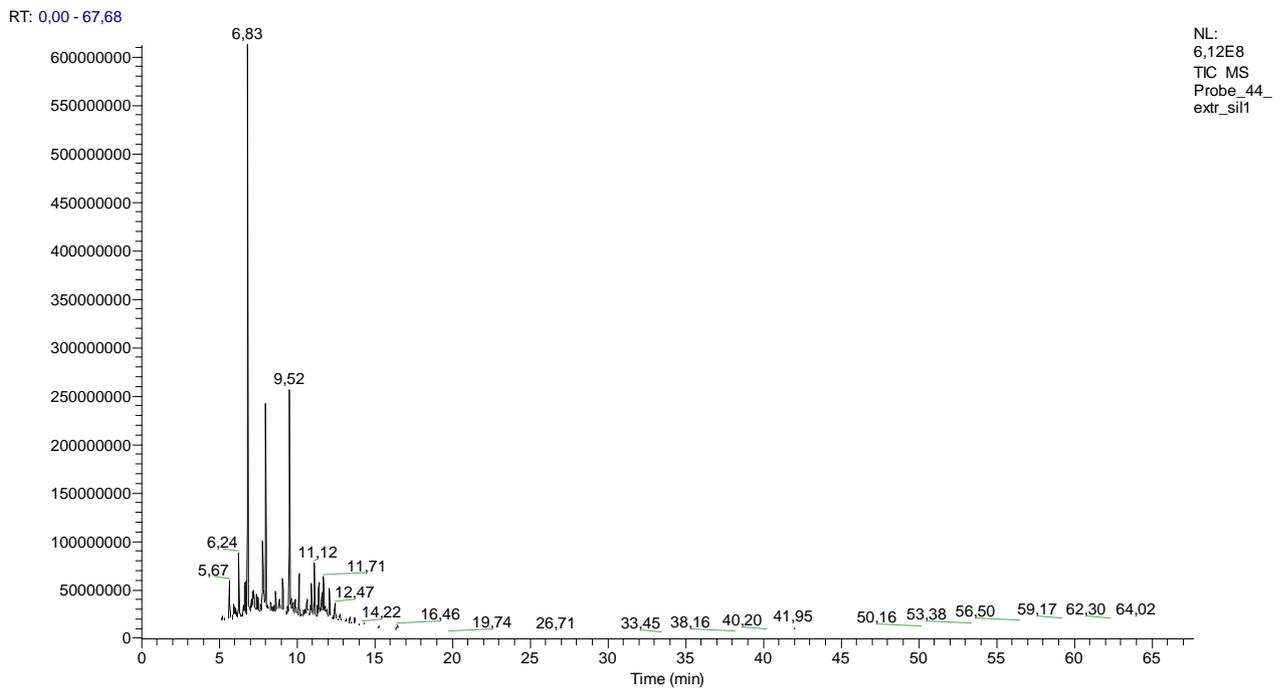


Abbildung 115: Chromatogramm der silylierten Probe 44. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 25 angeführt.

Tabelle25: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,67	Palmitelaidicacid, trimethylsilylester
6,83	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,81	11-cis-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester
7,99	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
8,65	Dehydroabieticacid, trimethylsilylester
9,09	Eicosanoicacid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,13	Docosanoicacid, trimethylsilylester
11,12	Tetracosanoicacid, trimethylsilylester
12,47	Cholesteroltrimethylsilylether
13,71	β -Sitosteroltrimethylsilylether

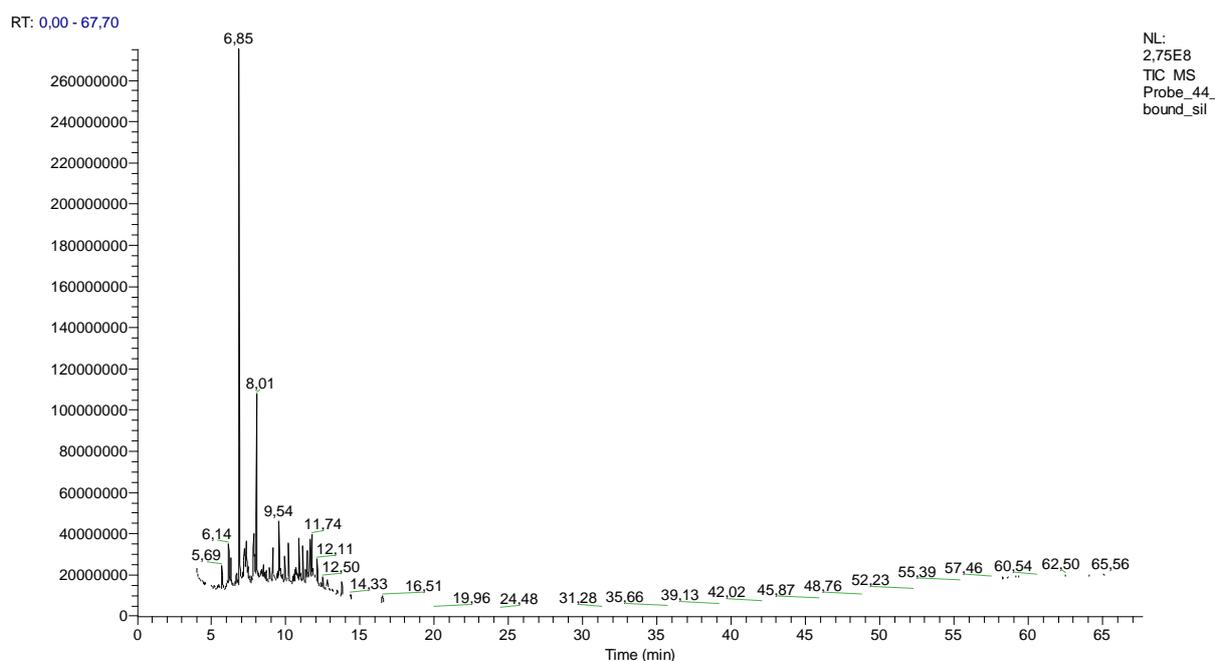
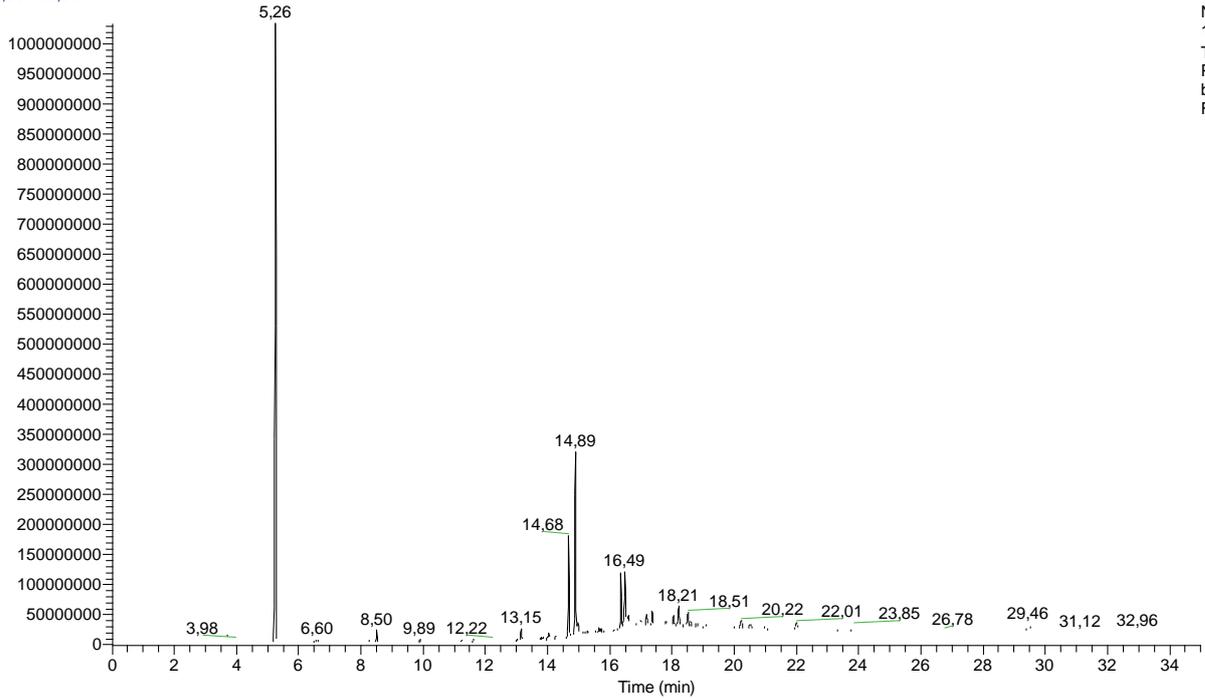


Abbildung 116: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Probe 44 mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Triglyceridsbestimmung. Es gibt keine Unterschiede zum Chromatogramm der silylierten Probe.

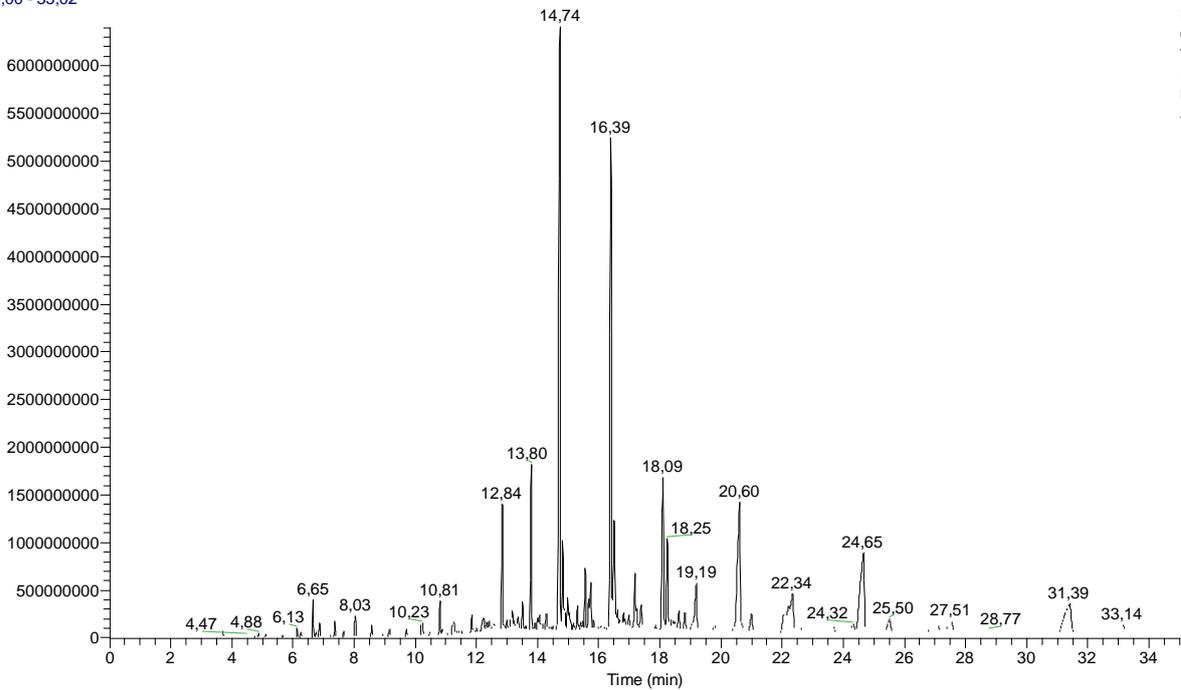
RT: 0,00 - 35,00



NL:
1,03E9
TIC MS
Probe_44_
bound_sil_
F_1

Abbildung 117: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Probe 44 mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Es gibt keine neuen Erkenntnisse.

RT: 0,00 - 35,02



NL:
6,40E9
TIC MS
Probe_44_
methylester
_1

Abbildung 118: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Probe 44. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 26 angeführt.

Tabelle 26: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,65	2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide
8,03	Pentadecane
10,81	Dodecanoic acid, methyl ester
12,84	Methyl tetradecanoate
13,80	Pentadecanoic acid, methyl ester
14,74	Hexadecanoic acid, methyl ester
14,82	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-
16,39	Octadecanoic acid, methyl ester
18,09	Eicosanoic acid, methyl ester
18,25	Octadecanenitrile
19,19	Heneicosanoic acid, methyl ester
20,60	Docosanoic acid, methyl ester
22,34	Tricosanoic acid, methyl ester
24,65	Tetracosanoic acid, methyl ester
27,51	Pentacosanoic acid, methyl ester
31,39	Hexacosanoic acid, methyl ester

Rückschlüsse und Interpretation:

Bei der Pyrolyse-GC-MS (Abbildung 113) wurden hauptsächlich Alkane gefunden, wobei das Vorhandensein eines Peches ausgeschlossen werden konnte. Die chromatographische Analyse (Abbildung 114 bis 118) ergab neben der Anwesenheit von Fettsäuren bis zu einer C-Zahl von 26 auch das Vorhandensein von Cholesterol und β -Sitosterol, wodurch der Rückschluss zulässig ist, dass es sich um tierische und pflanzliche Rückstände handelt. Im Fettsäuremuster ist darüberhinaus auch noch die Anwesenheit von Nitrilen ersichtlich. Nitrile kommen in der Natur sowohl in Bakterien, Pilzen oder Algen vor. Die Anwesenheit von ungeradzahligem Fettsäuren, wie die Pentadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure und Pentacosansäure sind ein weiteres Indiz auf chemische Umwandlung aufgrund von Mikroorganismen. Die cis-9-Hexadecensäure und die cis-11-Octadecensäure könnten auf die gewöhnliche Seidenpflanze (*Asclepias syriaca*) hindeuten (wie in Probe 101). Da diese zwei Substanzen im Scherben identifiziert werden konnten, ist irgendeine Verbindung zur Seidenpflanze anzunehmen. Die gewöhnliche Seidenpflanze ist in pannonischen Gebieten heimisch. Das Vorhandensein von ungesättigten Fettsäuren von C20 bis C26 deutet laut Duke-Datenbank auf die Anwesenheit eines pflanzlichen Öls (evt. Moringaöl) oder auf ein Wachs hin (C26). Obwohl es keinen Hinweis auf diese Fettsäuren in der gewöhnlichen Seidenpflanze gibt, ist ihr Vorkommen darin mangels an entsprechenden Untersuchungen nicht auszuschließen. Diese Fettsäuren sind relativ stabil gegenüber dem Abbau durch Mikroorganismen und Alterung. Auch die Harzsäure (Dehydroabietic acid) ist enthalten und deutet auf Waldkiefer-Rückstände hin. Die Analyse des KOH-Extrakts (Abbildung 117 und 118) ergab keine interessanten Erkenntnisse.

4.4.6 Objektnummer nicht bekannt – Fundnummer 10720 - Probe 93

Probenbeschreibung: Es handelt sich um eine Tonscherbe mit möglichen Nahrungsmittelrückständen oder einem Wachs.



Abbildung 119: Probe 93

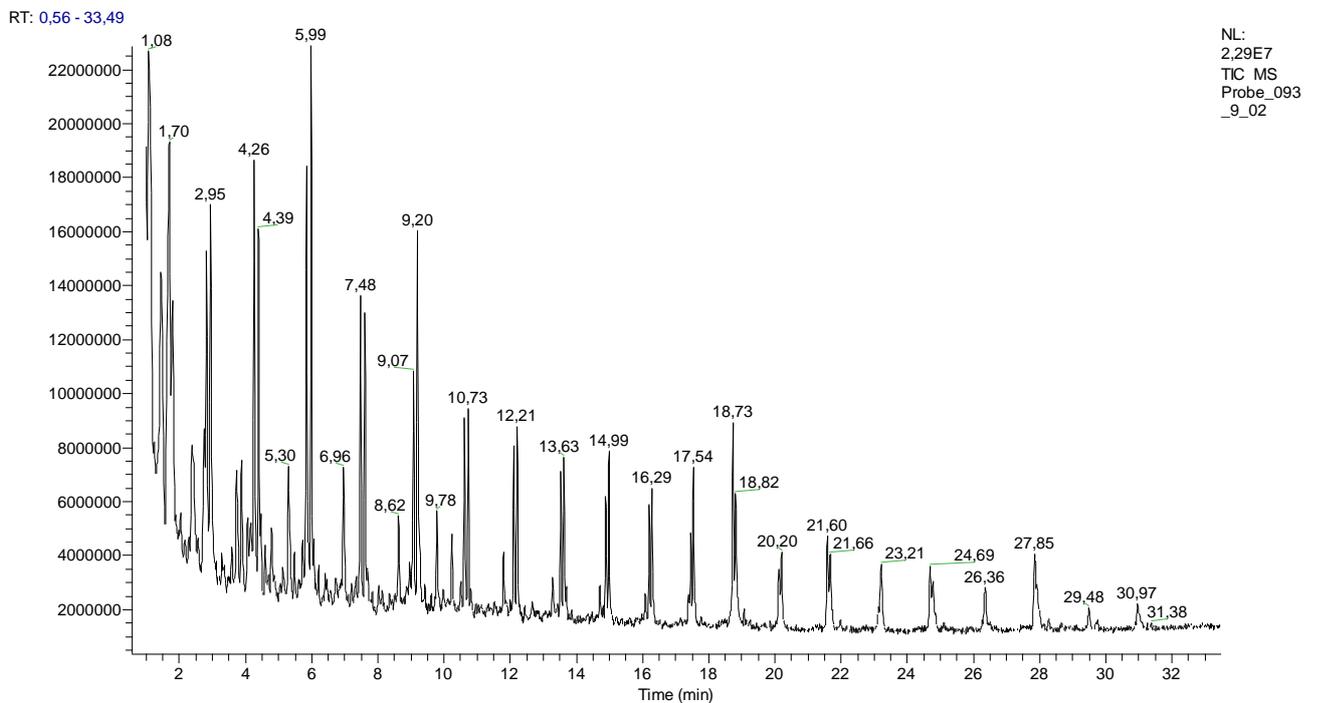
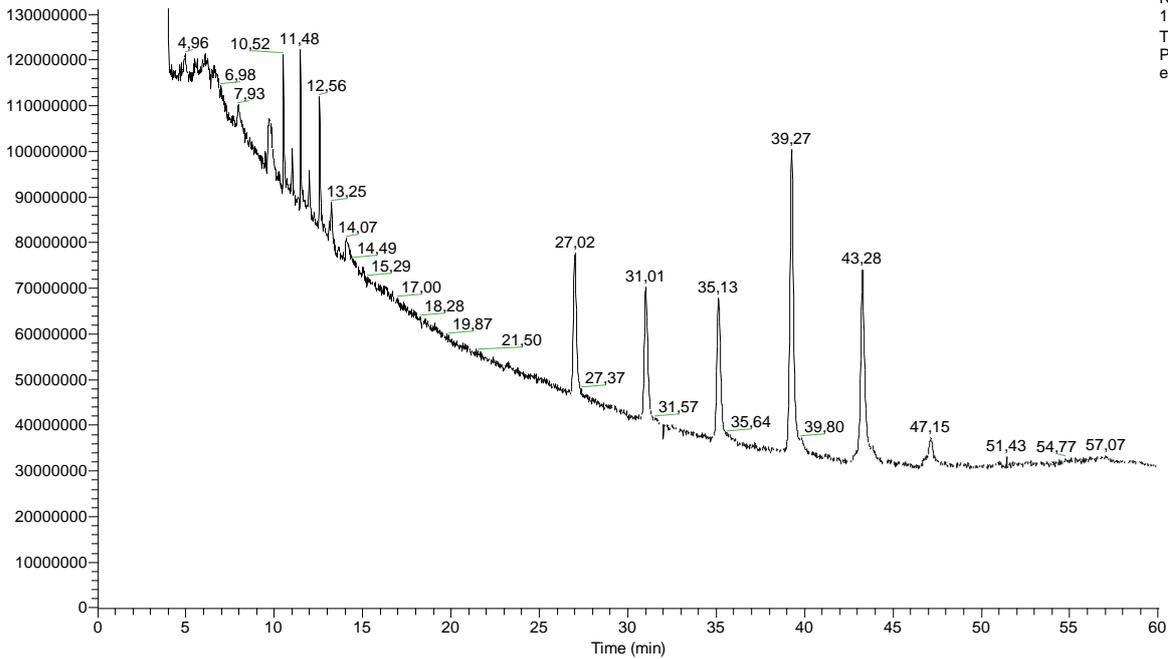


Abbildung 120: Pyrogramm der Probe 93; Es ist eine homologe Reihe von Alkanen identifizierbar.

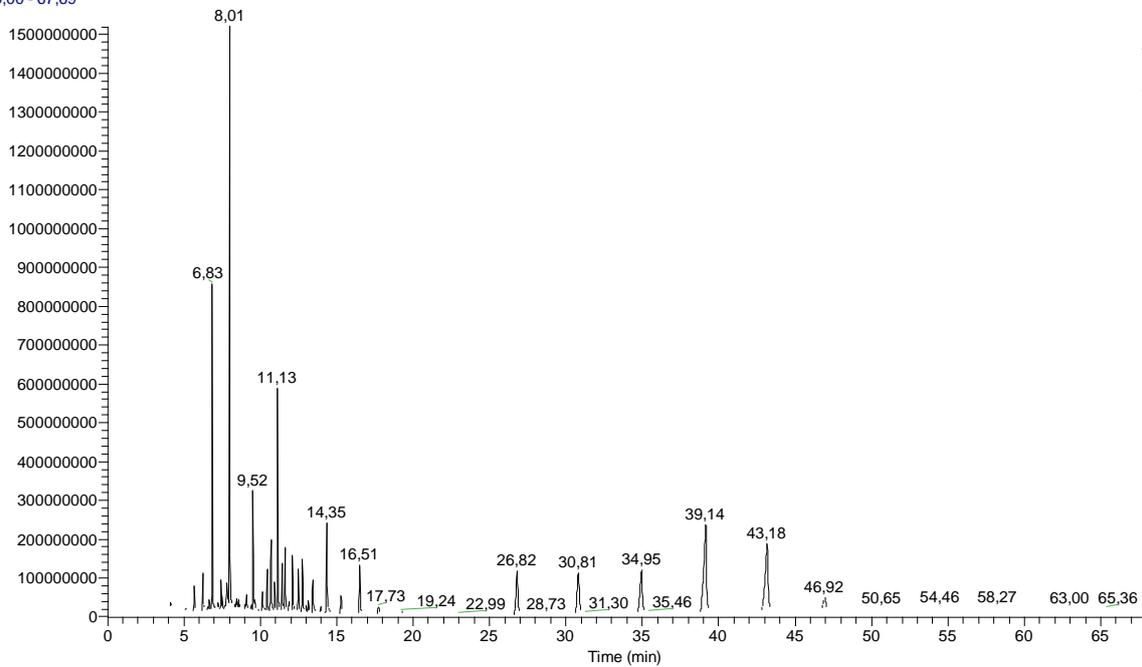
RT: 0,00 - 60,07



NL:
1,31E8
TIC MS
Probe_93_
extr_unsil1

Abbildung 121: Chromatogramm der underivatisierten Probe 93. Es konnten naehzu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt (Abbildung 122) identifiziert werden..

RT: 0,00 - 67,69



NL:
1,52E9
TIC MS
Probe_93_
extr_sil1

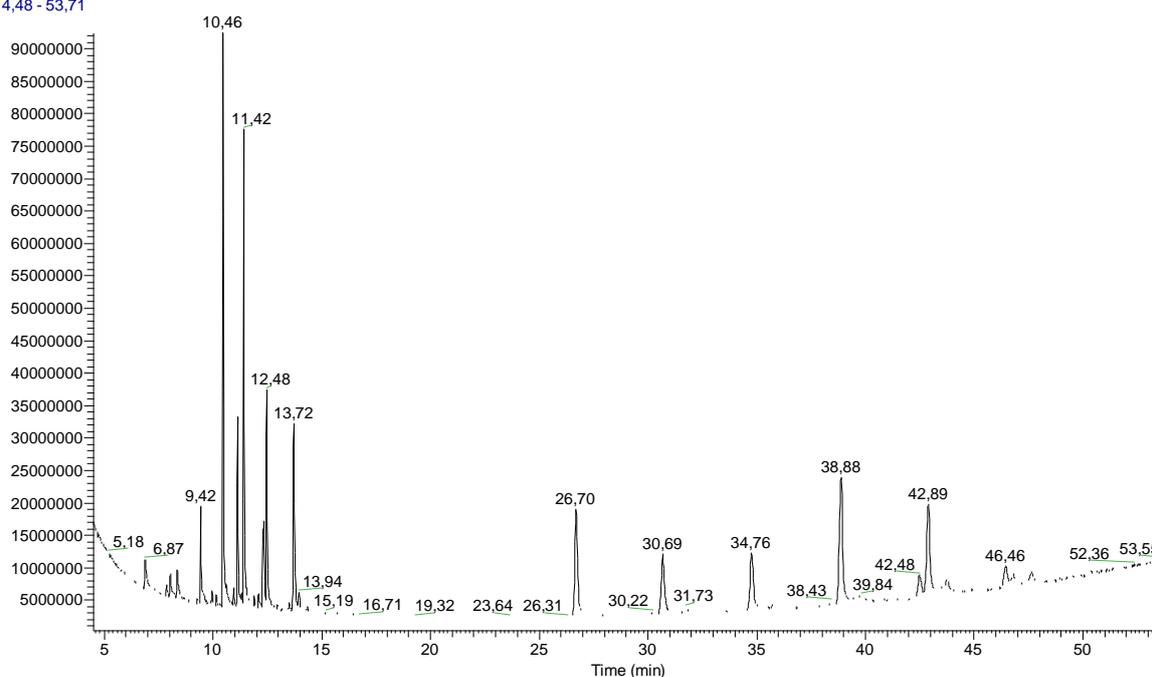
Abbildung 122: Chromatogramm der silylierten Probe 93. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 27 angeführt.

Tabelle27: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,42	Heptadecanoicacid, trimethylsilylester
8,01	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
8,44	Phtalat (Verunreinigung)
9,11	Eicosanoicacid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
10,15	Docosanoicacid, trimethylsilylester
10,99	Phtalat (Verunreinigung)
11,13	Tetracosanoicacid, trimethylsilylester
12,50	Heptacosane
13,43	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
13,96	Heptacosane
14,35	Trimyristin
26,32	Hexadecanoicacid, dodecylester
30,81	Hexadecanoicacid, tetradecylester
34,95	Hexadecanoicacid, hexadecylester
39,14	Hexadecanoicacid, octadecylester
43,18	Hexadecanoicacid, eicosylester
46,92	Octadecanoicacid, octadecylester

- Vergleichswachs aus Kritzendorf (erzeugt im Jahr 1985)

RT: 4,48 - 53,71



NL:
9,24E7
TIC MS
Wachs_Krit
zendorf_sil1

Abbildung 123: Chromatogramm des silylierten Referenzwachses aus Kritzendorf. Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 28 angeführt.

Tabelle 28: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,87	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
8,04	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,42	Heptacosane
10,15	Docosanoicacid, trimethylsilylester
10,46	Octacosane
11,13	Tetracosanoicacid, trimethylsilylester
11,42	Nonacosane
12,48	Tetratetracontane
13,72	17-Pentatriacontene
13,94	Heptacosane
26,70	Hexadecanoicacid, dodecylester
30,69	Hexadecanoicacid, tetradecylester
34,76	Hexadecanoicacid, hexadecylester
38,88	Hexadecanoicacid, octadecylester
42,89	Hexadecanoicacid, eicosylester
46,46	Octadecanoicacid, octadecylester

Rückschlüsse und Interpretation:

Julian Schrattenecker hat im Rahmen seiner Diplomarbeit diese Probe bereits mittels der Pyrolyse-GC-MS-Methode untersucht und hat eine homologe Reihe von Alkanen im Pyrogramm (*Abbildung 120*) identifiziert. Dies kann typisch sein für ein Wachs oder auch für Lebensmittel. Deswegen wurde in dieser Diplomarbeit der Rückstand extrahiert und silyliert (*Abbildung 121* und *122*), um eine genauere Aussage über die ursprüngliche Zusammensetzung der Probe treffen zu können. Auffallend war hierbei, dass eine Vielzahl von Fettsäureestern und Alkanen in der Probe aufzufinden war. Dies ist sehr charakteristisch für das Vorhandensein eines Bienenwachses. Es wurde deshalb ein Referenzbienenwachs stammend aus Kritzensdorf vom Jahr 1985 ebenfalls wie die Probe behandelt und analysiert (*Abbildung 123*). Die Substanzen des Referenzwachses und der Keramikscherbe stimmen in ihren Retentionszeiten nahezu vollständig überein, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass der Rückstand tatsächlich Bienenwachs ist.

4.5 Topfprobe aus dem 12. Jahrhundert

Probenbeschreibung: Es handelt sich um einen Tontopf aus dem 12. Jahrhundert, welcher vom Naturhistorischen Museum bereitgestellt wurde.



Abbildung 124: Tontopfprobe (Aufsicht)



Abbildung 125: Tontopfprobe (Seitenansicht)

4.5.1 Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe Topf außen

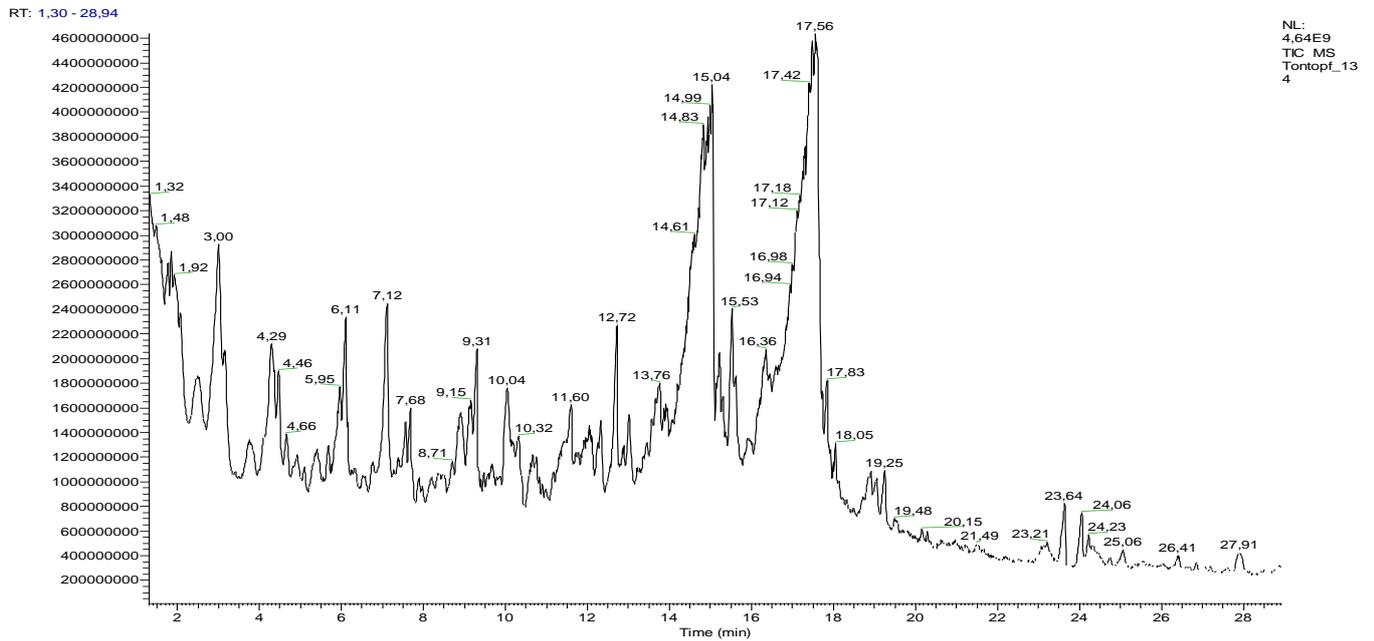


Abbildung 126: Pyrogramm der Topfporbe (Außenseite); Deutlich zu erkennen sind die unveränderte Palmitinsäure (15 min) und die Stearinsäure (17 min).

Gefundene Substanzgruppen: Alkane, Palmitinsäure, Stearinsäure

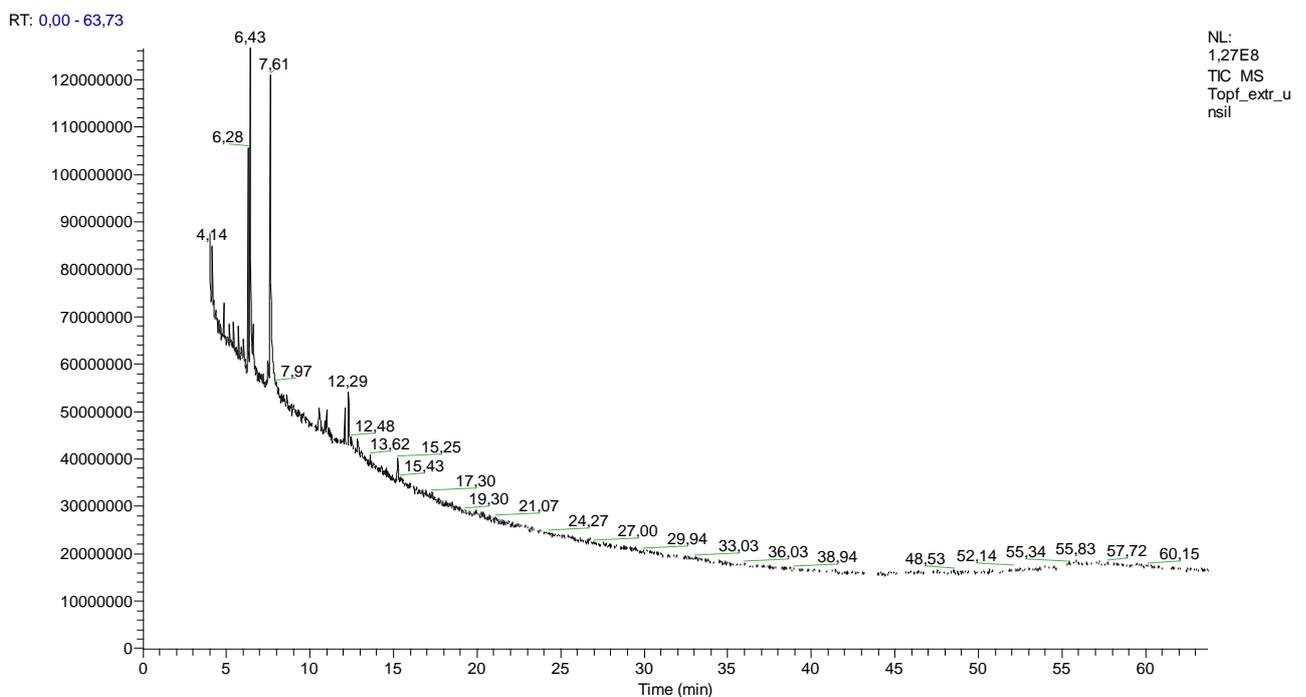
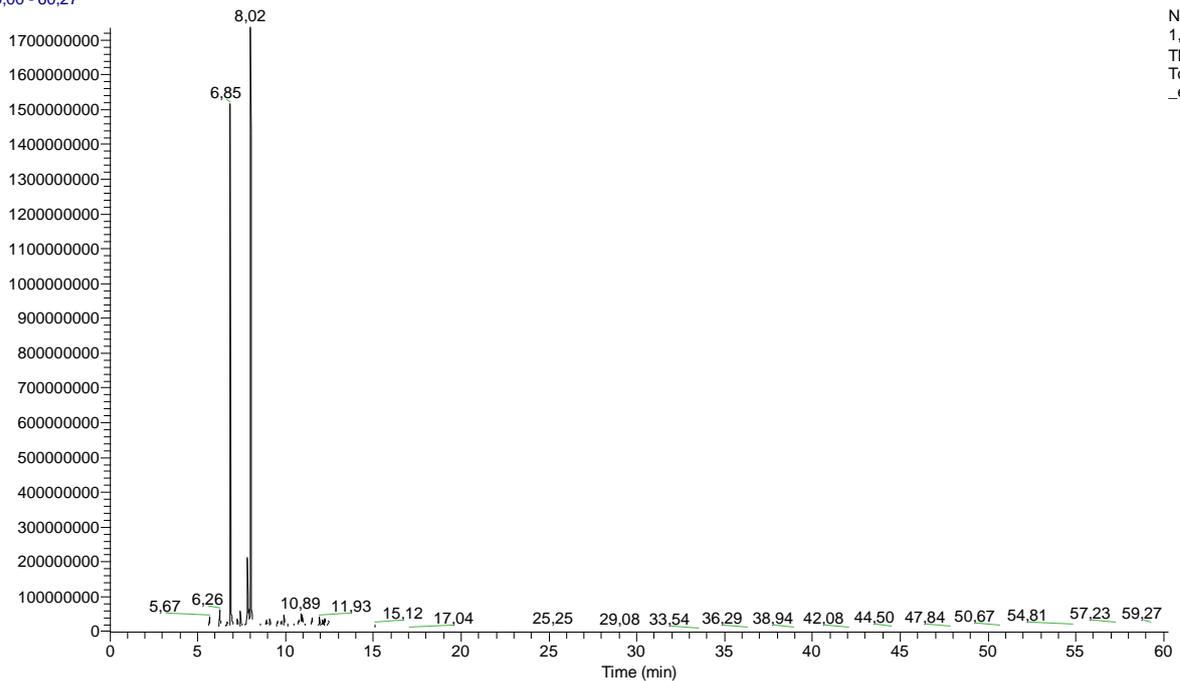


Abbildung 127: Chromatogramm der underivatisierten Topfprobe (Außenseite). Es konnten nahezu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt (Abbildung 128) identifiziert werden..

RT: 0,00 - 60,27



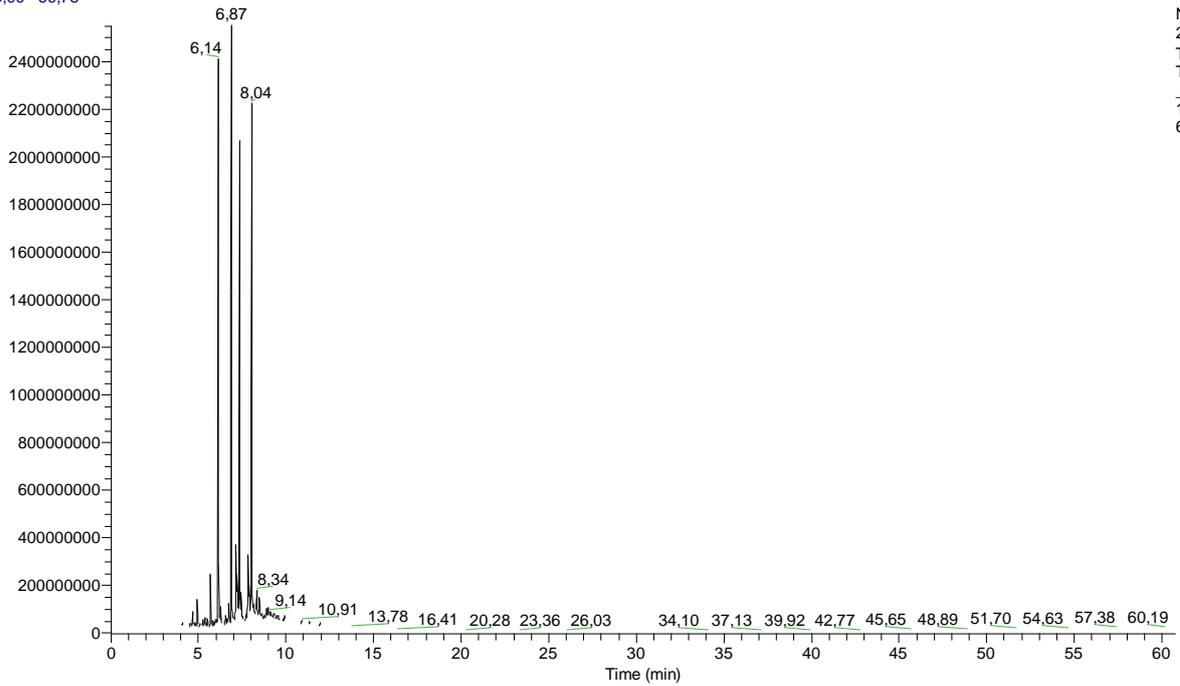
NL:
1,74E9
TIC MS
Topf_außen
_extr_sil1

Abbildung 128: Chromatogramm der silylierten Topfprobe (Außenseite). Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 29 angeführt.

Tabelle 29: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,67	Tetradecanoicacid, trimethylsilylester
6,26	Phtalat (Verunreinigung)
6,85	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,44	Heptadecanoicacid, trimethylsilylester
7,83	11-cis-Octadecenoic acid, trimethylsilyl ester
8,02	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,11	Eicosanoicacid, trimethylsilylester
9,77	2-Monopalmitin trimethylsilylether
10,54	Benzo[a]pyrene
11,50	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-
12,44	Cholesteroltrimethylsilylether
13,76	β -Sitosteroltrimethylsilylether
15,12	Friedelan-3-one

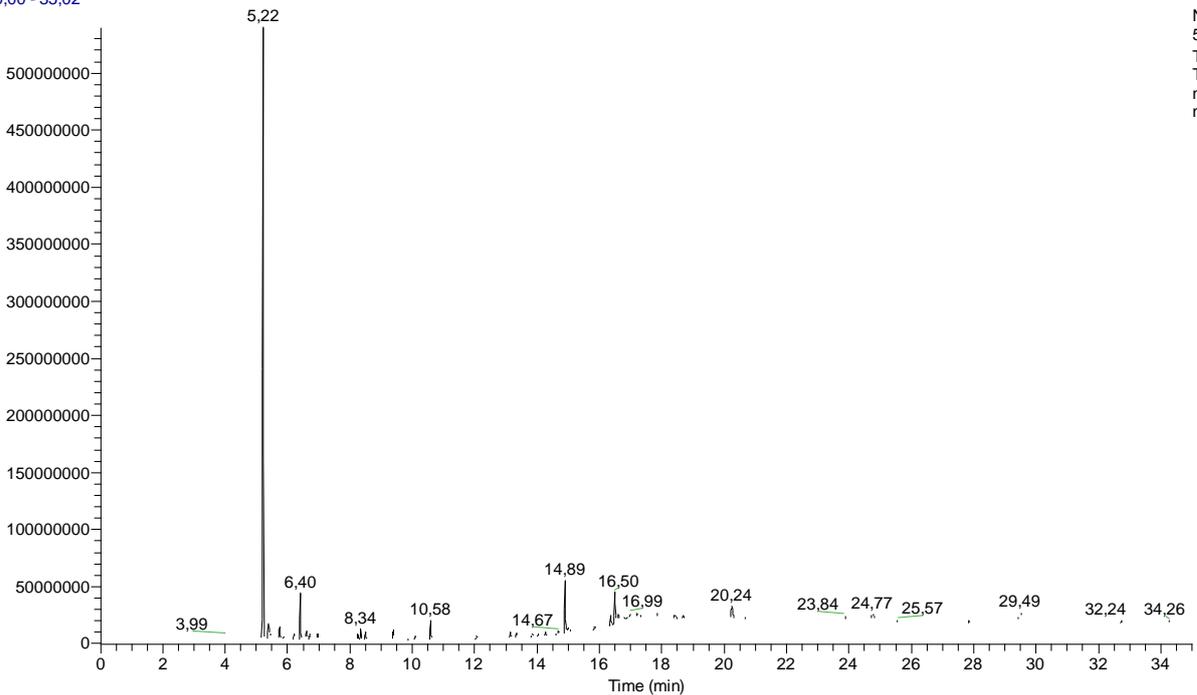
RT: 0,00 - 60,78



NL:
2,55E9
TIC MS
Topf_außen
_bound_sil
1_1601111
61512

Abbildung 129: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Topfprobe (Außenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Triglyceridsbestimmung. Es gibt keine Unterschiede zum Chromatogramm der silylierten Probe.

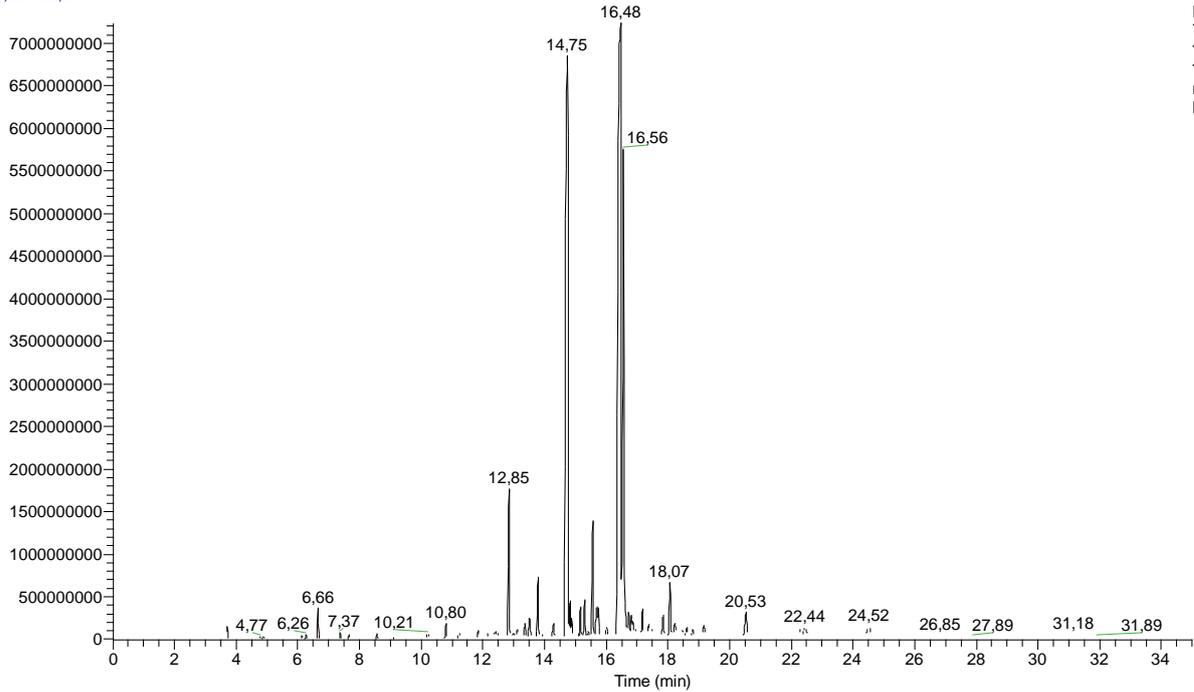
RT: 0,00 - 35,02



NL:
5,40E8
TIC MS
Topf_Auße
rseite_bou
nd_sil_F_1

Abbildung 130: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Topfprobe (Außenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Es gibt keine neuen Erkenntnisse.

RT: 0,00 - 35,01



NL:
7,24E9
TIC_MS
Topf_Auße
nseite_met
hylester_1

Abbildung 131: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Topfprobe (Außenseite). Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 30 angeführt.

Tabelle 30: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
6,66	2,5-Dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide
10,80	Dodecanoic acid, methyl ester
12,85	Methyl tetradecanoate
13,79	Pentadecanoic acid, methyl ester
14,75	Hexadecanoic acid, methyl ester
15,56	Heptadecanoic acid, methyl ester
16,48	Octadecanoic acid, methyl ester
16,56	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
18,07	Eicosanoic acid, methyl ester
20,53	Docosanoic acid, methyl ester
24,52	Tetracosanoic acid, methyl ester

RT: 0,00 - 35,01

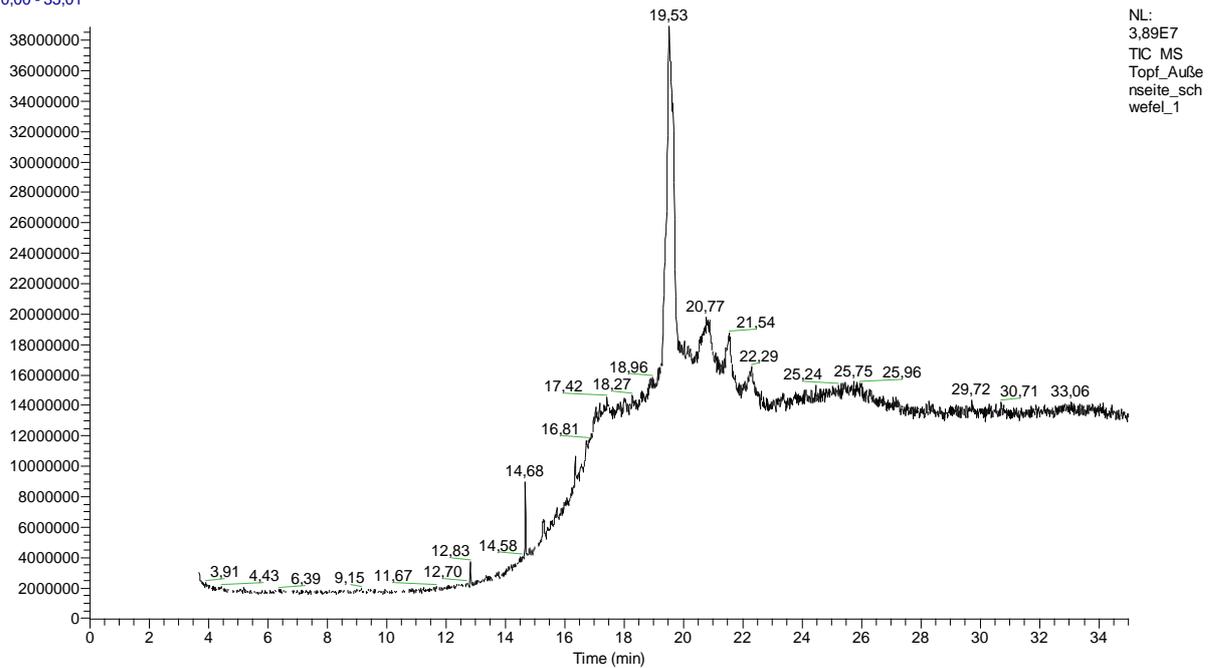


Abbildung 132: Chromatogramm der Analyse der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Fettsäuremethylester der Topfprobe (Außenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Bei einer Retentionszeit von 19,53 min ist der Peak der derivatisierten Ölsäure zu erkennen.

Topf_Außenseite_schwefel_1 #1448 RT: 19,53 AV: 1 NL: 2,09E6
T: + c Full ms [50,00-650,00]

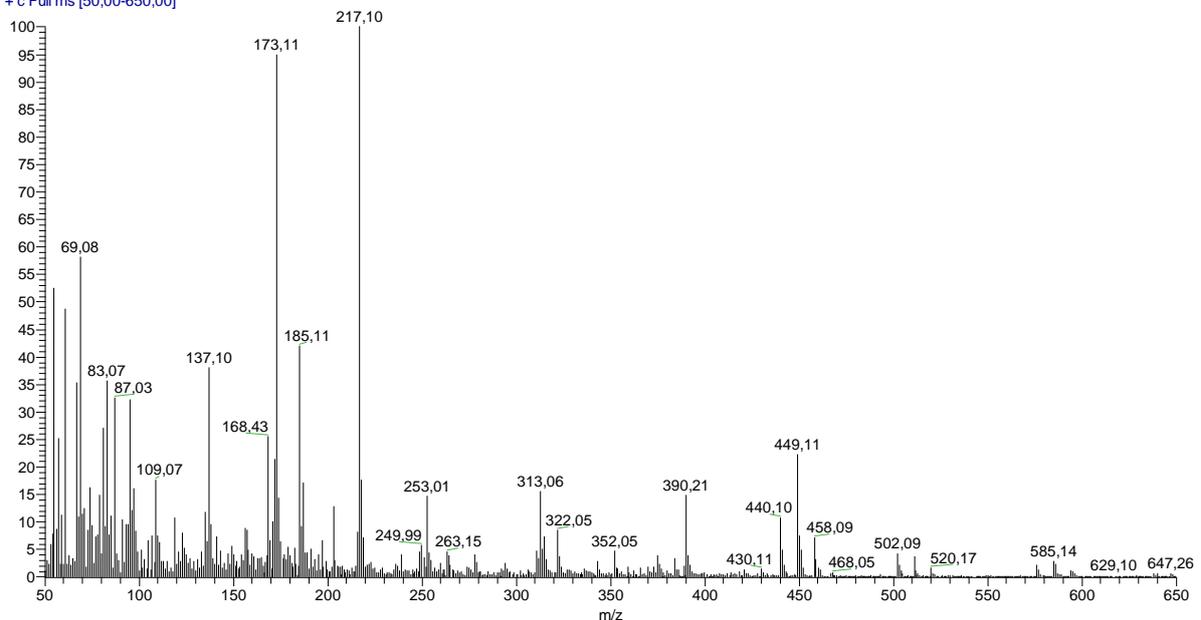


Abbildung 133: Massenspektrum des Peaks der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Ölsäure aus der Topfprobe (Außenseite) im Chromatogramm (19,53 min) der Abbildung 132. Es sind deutlich die Fragmente mit einem m/z von 173 und 217 zu erkennen, was auf eine Doppelbindung an der Position 9 der C18-Fettsäure hindeutet.

Rückschlüsse und Interpretation:

Es wurden große Mengen an Palmitinsäure und Stearinsäure (bereits in der Pyrolyse sichtbar, *Abbildung 126*) gefunden. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass in diesem Topf eventuell Kosmetika oder Speisen zubereitet wurden. Mittels Silylierungsmethode (*Abbildung 128*) konnte auch β -Sitosterol und Cholesterol gefunden werden, was sowohl auf pflanzliche als auch tierische Fette hindeutet. Ebenfalls wurde ein Monoglycerid gefunden, dessen Ursprung vielleicht ein Triglycerid war. Ein Indiz dafür, dass in diesem Gefäß gekocht wurde, stellt die Identifizierung der Substanz Benzopyren (kondensierter Aromat) dar, was auf zu hoch erhitztes Material schließen lässt. Das Vorhandensein von Aminen deutet wiederum auf DNA-Abbauprodukte hin, was wiederum von Nahrungsmitteln stammen kann. Neben Fettsäuren wurden auch Markersubstanzen, wie Fridelin gefunden, das in der Rinde der Korkeiche oder als Rückstand von Veilchen, Hopfen oder Birne zu finden ist. Das Vorhandensein von Fettsäuren mit einer C-Zahl größer 18 lässt auf Öle, wie das Moringaöl, schließen. Da auch Fettsäuren mit einer kleinen C-Zahl (C12) vorhanden sind und große Mengen an Palmitinsäure und Stearinsäure vorliegen, ist auch die Anwesenheit von Milch möglich. Die ungeradzahligen Fettsäuren (C15, C17) lassen auf einen zumindest teilweise mikrobiellen Abbau schließen. Das Vorhandensein der 11-Octadecensäure deutet auf die Anwesenheit der gewöhnlichen Seidenpflanze (*Asclepias syriaca*) hin, welche wiederum zur Zubereitung von Kosmetika Verwendung gefunden haben könnte. Die Analyse des KOH-Extraktes (*Abbildung 129/130*) ergab keine interessanten neuen Erkenntnisse. Die Fettsäuremethylester-Bestimmung (*Abbildung 131*) ergab mit Ausnahme des Nachweises von vielen langkettigen Fettsäuren nichts Neues. In *Abbildung 132* und *133* ist zu erkennen, dass die Derivatisierung mittels Dimethyldisulfid erfolgreich war. Es ist deutlich das Fragment mit dem m/z-Verhältnis 173 und 217 zu erkennen, was auf eine C18-Fettsäure mit einer Doppelbindung an der Position 9 hindeutet (Ölsäure). Damit ist ein weiteres Indiz für die Anwesenheit eines Öls gegeben.

4.5.2 Ohne Objektnummer – Ohne Fundnummer - Probe Topf innen

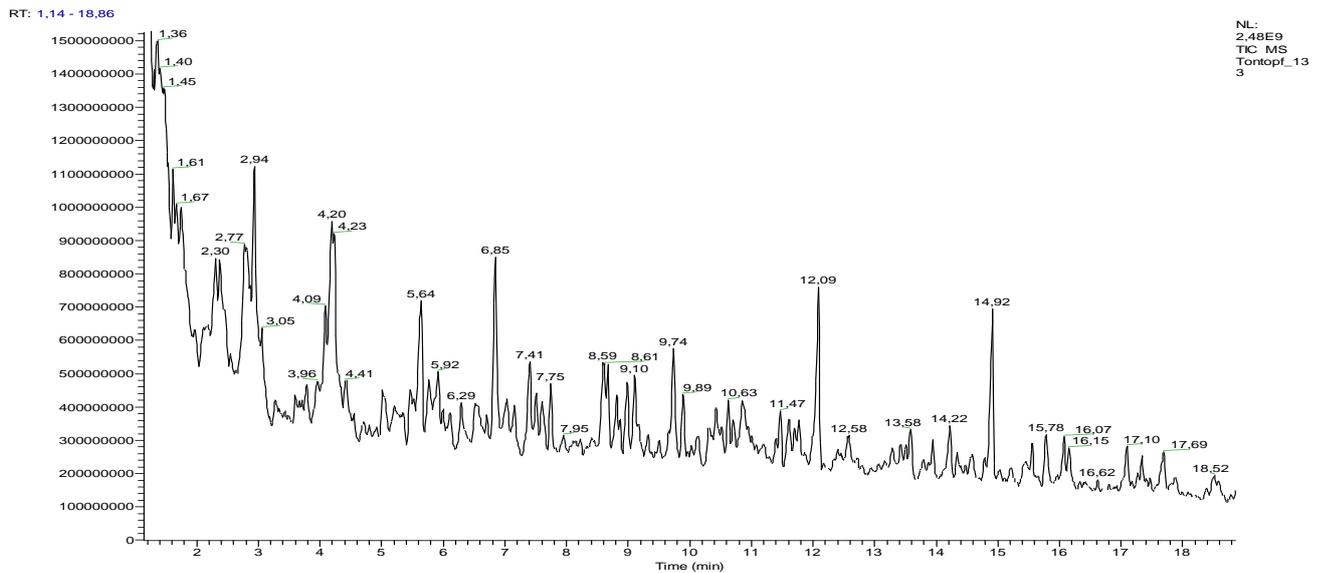


Abbildung 134: Pyrogramm der Topfprobe (Innenseite); Es sind hauptsächlich kondensierte Aromaten (4 bis 8 min) und Nitrile (12 bis 15 min) vorhanden.

Gefundene Substanzen: Aromaten, Nitrile

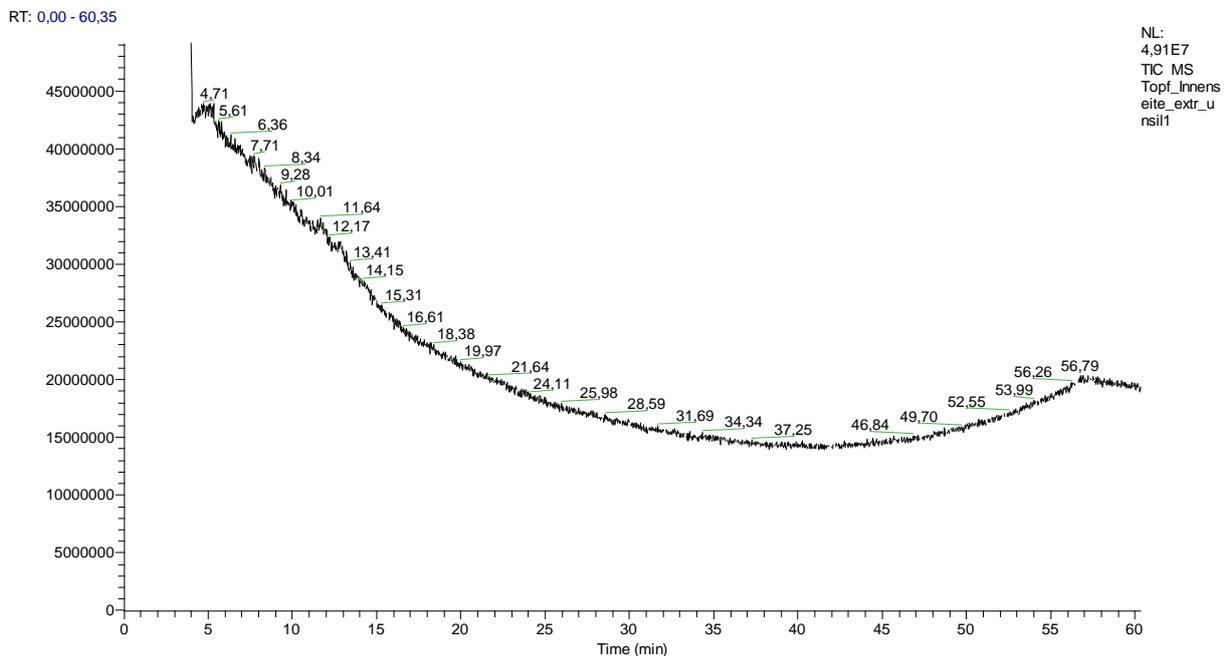


Abbildung 135: Chromatogramm der underivatisierten Topfprobe (Innenseite). Es konnten nahezu dieselben Substanzen wie beim silylierten Extrakt (Abbildung 136) identifiziert werden..

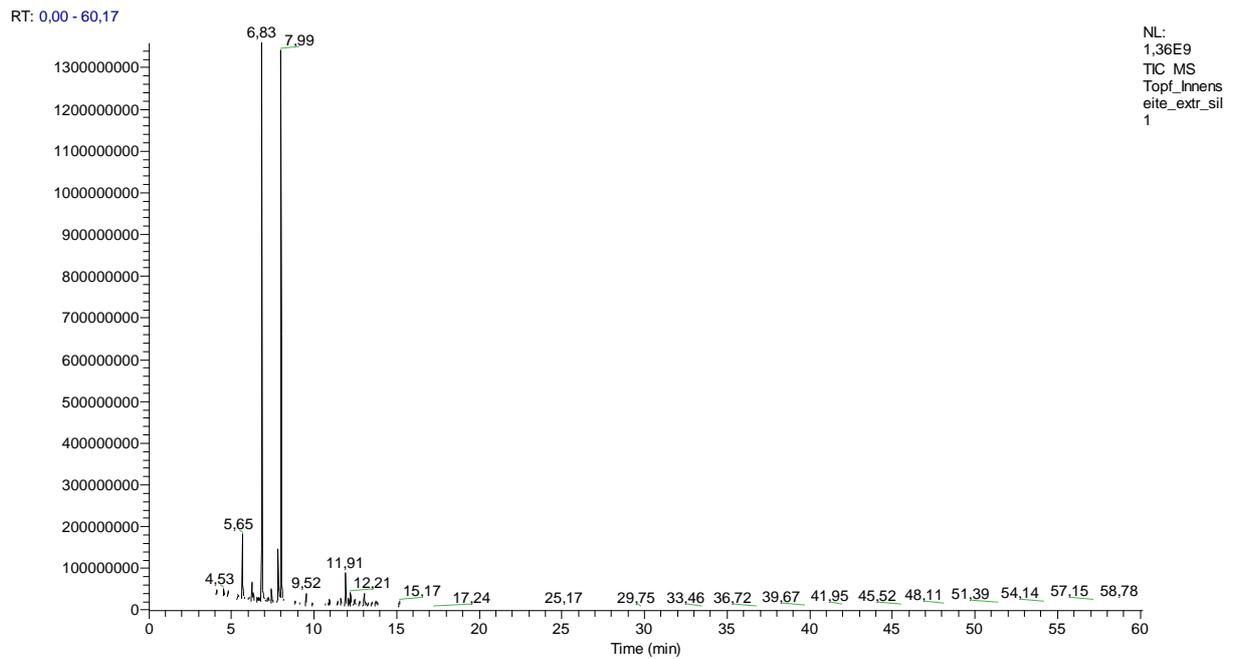
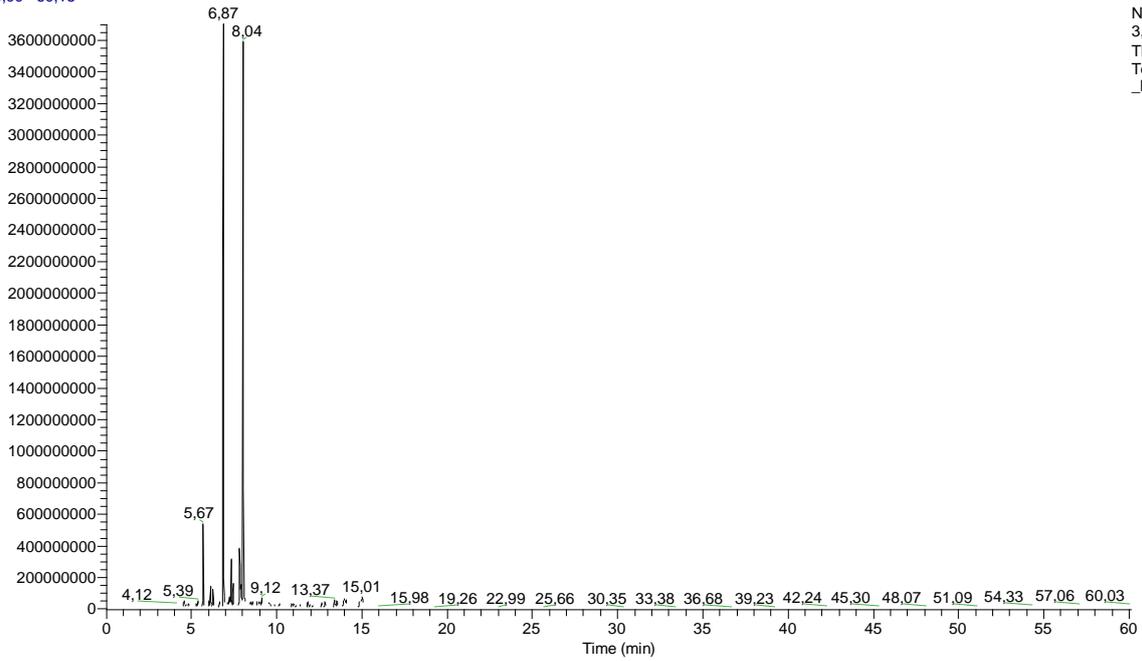


Abbildung 136: Chromatogramm der silylierten Topfprobe (Innenseite). Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 31 angeführt.

Tabelle31: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Silylierung)

Retentionszeit [min]	Substanz
5,65	Tetradecanoicacid, trimethylsilylester
6,24	Phtalat (Verunreinigung)
6,83	Hexadecanoicacid, trimethylsilylester
7,99	Octadecanoicacid, trimethylsilylester
9,52	Phtalat (Verunreinigung)
11,91	Nicht eindeutig zuordenbar
13,72	β -Sitosteroltrimethylsilylether

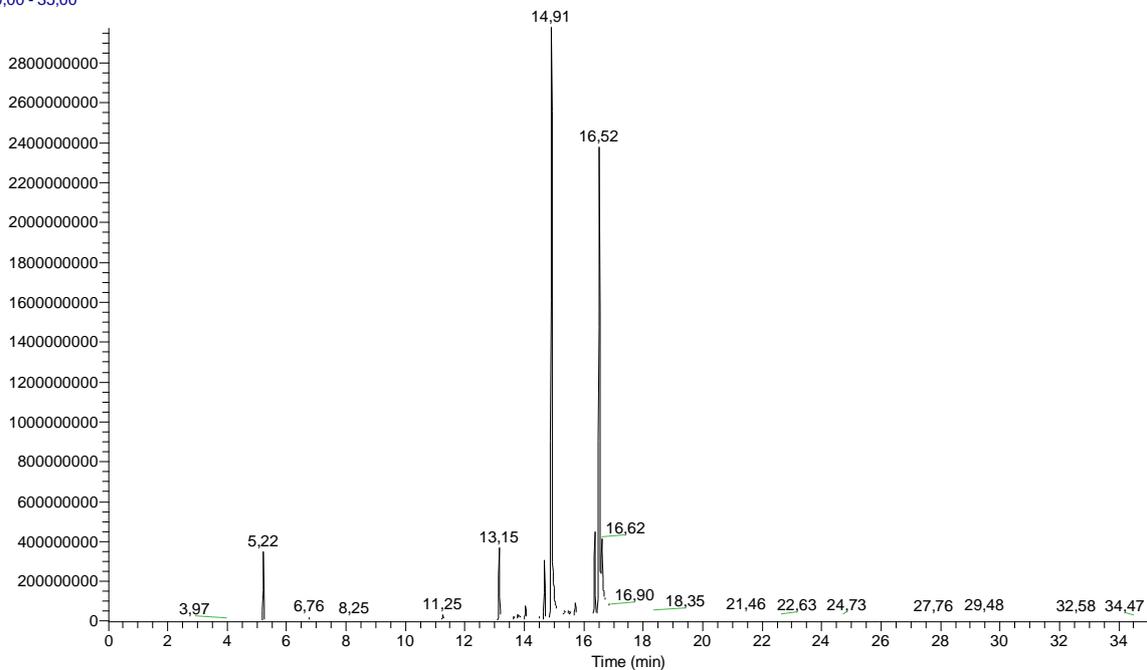
RT: 0,00 - 60,15



NL:
3,70E9
TIC MS
Topf_innen
_bound_sil

Abbildung 137: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Topfprobe (Innenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Triglyceridsbestimmung. Es gibt keine Unterschiede zum Chromatogramm der silylierten Probe.

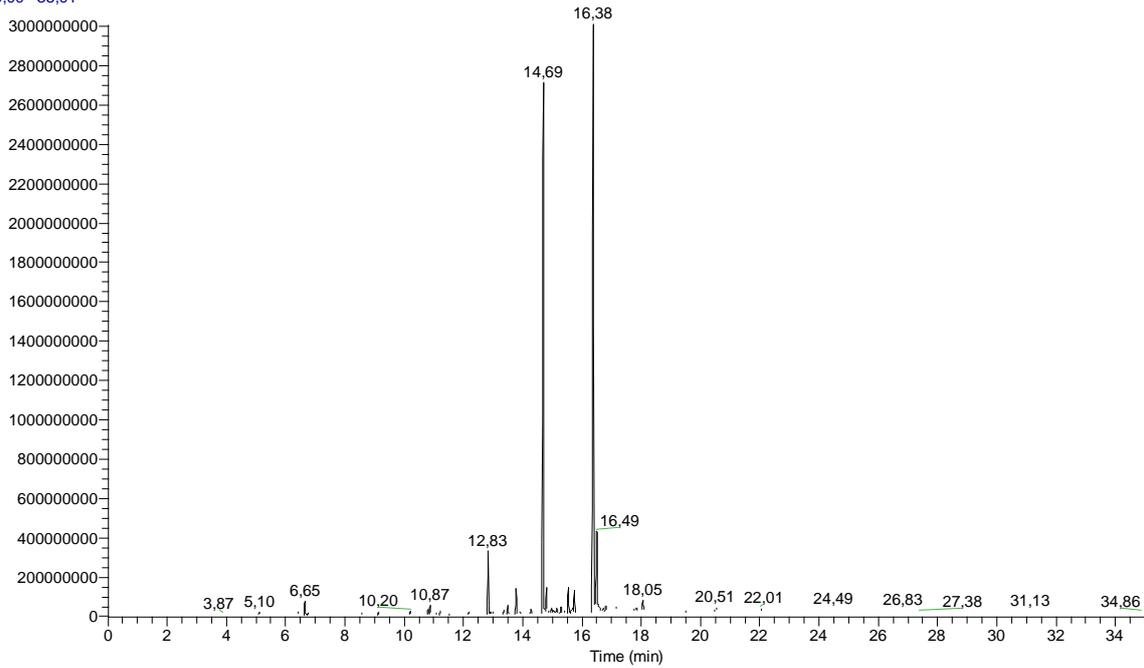
RT: 0,00 - 35,00



NL:
2,98E9
TIC MS
Topf_innen
eite_bound
_sil_F_1

Abbildung 138: Chromatogramm der Analyse der gebundenen Anteile (silyliert) der Topfprobe (Innenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Es gibt keine neuen Erkenntnisse.

RT: 0,00 - 35,01



NL:
3,01E9
TIC_MS
Topf_Innens
eite_methyl
ester_1

Abbildung 139: Chromatogramm der Fettsäuremusterbestimmung der Topfprobe (Innenseite). Die identifizierten Substanzen sind in Tabelle 32 angeführt.

Tabelle 32: Identifizierte chemische Verbindungen bei der chromatographischen Analyse (Fettsäuremethylester)

Retentionszeit [min]	Substanz
12,83	Methyl tetradecanoate
14,69	Hexadecanoic acid, methyl ester
16,38	Octadecanoic acid, methyl ester
16,49	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
18,05	Eicosanoic acid, methyl ester

RT: 0,00 - 35,02

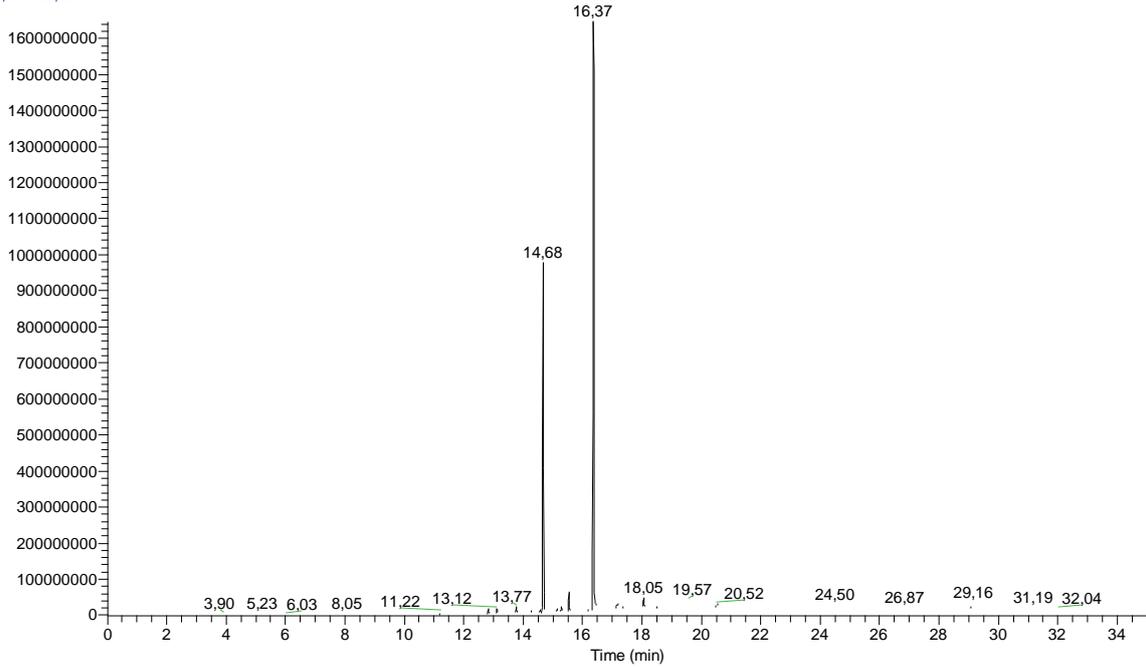


Abbildung 140: Chromatogramm der Analyse der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Fettsäuremethylester der Topfprobe (Innenseite) mit dem Temperaturprogramm und der Säule der Fettsäuremusterbestimmung. Bei einer Retentionszeit von 19,57 min ist der Peak der derivatisierten Ölsäure zu erkennen.

Topf_Innenseite_schwefel_2 #1452 RT: 19,57 AV: 1 NL: 1,74E6
T: + c Full ms [50,00-650,00]

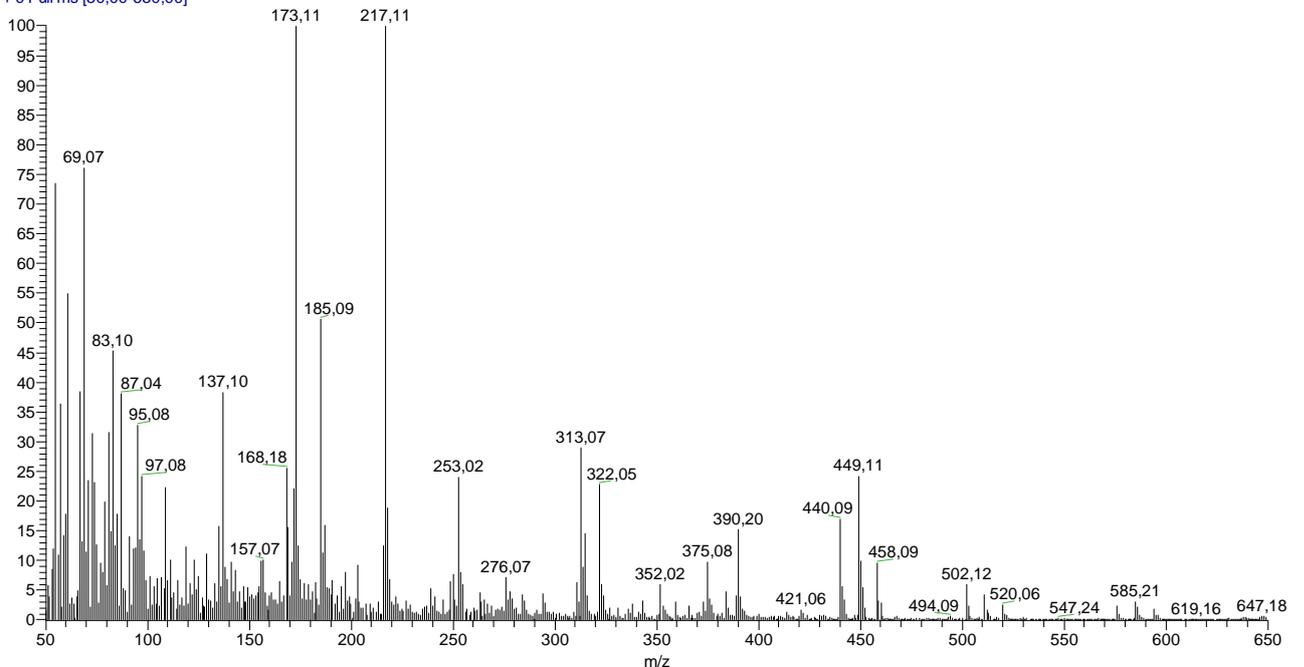


Abbildung 141: Massenspektrum des Peaks der mit Dimethyldisulfid derivatisierten Ölsäure aus der Topfprobe (Innenseite) im Chromatogramm (19,57 min) der Abbildung 140. Es sind deutlich die Fragmente mit einem m/z von 173 und 217 zu erkennen, was auf eine Doppelbindung an der Position 9 der C18-Fettsäure hindeutet.

Birkenpech behaftet sind und die Ascheproben (ausgenommen A121) mit Rotbuchenpech. Bei der Verwendung des Auswerteschemas für die Hauptkomponentenanalyse ist zu beachten, dass in Abhängigkeit von der Pechmenge der Fingerprint einer Probe stark variieren kann. Das stellt dadurch ein Problem dar, weil die hoch konzentrierten Referenzteere nur mittels einer Präparationsnadel eingewogen werden konnten und daher eine genaue Einhaltung der Probenmenge nicht möglich war. Die Problematik der Hauptkomponentenanalyse ist in der Diplomarbeit von Julian Schrattenecker [13] näher beschrieben.

5.2 Diskussion der Ergebnisse sowie der aufgetretenen Probleme

Die Gaschromatographie bietet in ihrer Ausführung eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Untersuchung organischer Substanzen. Das Ziel dieser Diplomarbeit war unter anderem, viele verschiedene Methoden auf ihre Brauchbarkeit zur Beantwortung archäologischer Fragestellungen zu testen.

Die Gaschromatographie mit der Probenaufgabe über einen Pyrolysator stellt dabei eine wichtige Untersuchungstechnik dar. Es lassen sich dadurch Fingerprints jeder Probe erstellen, wobei Pech mittels statistischer Methoden verlässlich identifiziert und der zutreffenden Baumart zugeordnet werden können. Die Pyrolyse-GC-MS stellt somit eine bedeutende Methode in der Pechanalytik dar. Das Problem dabei sind mögliche Matrixeffekte und chemische Reaktionen während der Pyrolyse, welche noch nicht vollständig erforscht sind. Auf diesem Gebiet gibt es bisher noch wenige Erkenntnisse, was sicherlich großes Potential für zukünftige wissenschaftliche Arbeiten bietet. Dieses fehlende Wissen auf dem Gebiet der chemischen Vorgänge während der Pyrolyse stellt sicher einen Nachteil der Methode dar, da in den meisten Fällen nicht auf die ursprünglich vorliegende Probenzusammensetzung geschlossen werden kann. Ein Vorteil ist jedoch sicherlich die zeitsparende Probenpräparation (Einsatz ausschließlich fester Proben) und die Möglichkeit einer schnellen Erstellung eines chemischen Fingerprints des zu untersuchenden Objekts. Im Weiteren kann durch diese Methode eine genaue Zuordnung von Pechen zu der jeweiligen Baumart getätigt werden. Nach der Analyse der Probe mittels Pyrolyse-GC-MS war es notwendig, zu unterscheiden, ob von den Proben für eine genauere Analyse mittels herkömmlicher GC-MS ein Extrakt erstellt werden sollte. Diese Beurteilung erfolgte unter anderem aufgrund des Vorliegens der Menge an organischem Material im Pyrogramm, wobei bei allzu geringen Mengen an organischen Komponenten auf eine aufwändige Extraktion und ergänzende Analyse verzichtet wurde. Ist aus dem Pyrogramm ein Pech zu vermuten, ist keine weitere Analyse erforderlich und es kann mittels Hauptkomponentenanalyse auf die Pechart geschlossen werden.

Um die mittels Pyrolyse ausgewählten Proben auf mögliche Nahrungsmittelreste oder andere organische Rückstände analysieren zu können, ist die Erstellung eines Extraktes notwendig. Diese dauert relativ lange und birgt die Gefahr von eventuellen Kontaminationen durch die Aufarbeitung. Besonders genaues Arbeiten ist hier unerlässlich. Darüberhinaus können durch verschiedene Derivatisierungsmethoden (Silylierung, Veresterung) Verbesserungen in der Analyse der Probe erreicht werden. Die Wahl des Lösungsmittels ist ebenfalls von großer Bedeutung. Bei einem apolaren Lösungsmittel (z.B. Hexan) wird der Untergrund im Chromatogramm verringert, wobei jedoch die Gefahr besteht, dass polare Anteile der Probe (z.B. Fettsäuren) aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Polarität nicht

ausreichend extrahiert werden. Daher hat es sich für unsere Problemstellung als vorteilhaft erwiesen, die Extraktion mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch im Volumsverhältnis 2:1 durchzuführen. Durch die Derivatisierung von ungesättigten Fettsäuren mit Dimethyldisulfid wurde darüberhinaus eine Methode entwickelt, um mittels Massenspektren verlässlich die Position der Doppelbindung feststellen zu können [10][11].

Mittels der Erstellung von Extrakten, der anschließenden GC-MS-Analyse und der Kopplung mittels Massenspektrometer können organische Substanzen meist einwandfrei identifiziert werden. Das Problem liegt im Weiteren jedoch bei der Zuordnung der Substanzen zu der ursprünglichen Probenatur. In der Literatur werden für die Identifizierung auch öfters Massenkonzentrationsverhältnisse freier Fettsäuren herangezogen. Da bei archäologischen Funden, welche im Erdreich ausgegraben wurden, sehr viele chemische Vorgänge die Probenatur verändert haben können, ist es jedoch schwierig, hier eine konkrete Aussage zu treffen. Es können zwar alle vorhandenen Fettsäuren und andere Fette eindeutig identifiziert werden, eine konkrete Zuordnung alleinig über diese Substanzklassen ist jedoch schwierig. Sind Fettsäuren mit ungerader C-Zahl vorhanden, weist dies auf den chemischen Abbau durch Mikroorganismen hin. Darüber hinaus sind Fettsäuren mit einzelnen Alkylresten in der Mitte des Kohlenstoffgerüsts ebenfalls ein Indiz auf die Aktivität von Mikroorganismen. Diese können entweder von der Probe selbst oder auch von der Probenumgebung (feuchtes Erdreich) stammen. Erschwerend kommt bei solchen Vorgängen hinzu, dass chemische Reaktionen im Erdreich durch Mikroorganismen und Bakterien bisher kaum untersucht wurden. Der größte Teil der Forschung bezieht sich auf die oxidativen Vorgänge an der Luft. Neben der Hydrolyse von Fetten ist somit die Oxidation von pflanzlichen und tierischen Rückständen wie zum Beispiel von Cholesterol oder ungesättigten Fettsäuren von Bedeutung [12].

Im Weiteren kann durch Oxidationsprodukte (z.B. Ketone aus zwei Fettsäuremolekülen oder Hydroxysäuren aus ungesättigten Fettsäuren) auf absichtliches Erhitzen und somit auch auf Kochvorgänge geschlossen werden. Diese Verbindungen können nicht mittels der herkömmlichen Extraktionsmethode aus dem historischen Fund herausgelöst werden sondern durch Herstellung eines KOH-Extraktes aus der Probe gewonnen werden. Dieser Vorgang ist in Kapitel 3.4 beschrieben. Die Schwierigkeit besteht darin, festzustellen, ob es sich bei diesen „gebundenen“ Substanzen um ursprünglich vorliegende Oxidationsprodukte durch Erhitzen und menschliches Zutun oder lediglich um Verbindungen handelt, welche durch den mikrobiellen Abbau im Laufe der Jahrhunderte entstanden sind. [8] [14]

Besonders hilfreich für die Zuordnung sind hierfür Markersubstanzen, welche nur in bestimmten Pflanzenarten vorkommen. Zum Abgleich eignet sich besonders die Duke-Datenbank, wobei bei gewissen Pflanzenarten allein aufgrund des geographischen Vorkommens mittels Ausschlussprinzip die möglichen Pflanzenvertreter der Probe eingegrenzt werden können. Diese Markersubstanzen haben im Gegensatz zu den Fettsäuren den Vorteil, dass sie kaum abgebaut werden und nur eine qualitative Aussage (Substanz vorhanden oder nicht) getroffen werden muss und keine Berechnung von Massenverhältnissen nötig ist. Die wichtigsten Marker stellen Cholesterol (tierische Fette) und β -Sitosterol sowie Stigmasterol (pflanzliche Rückstände) dar. Die Anwesenheit von Fettsäuren mit einer hohen C-Zahl ($>C18$) ist ein Indiz auf das Vorhandensein eines Öls, vor allem Moringaöl,

wohingegen kleinere C-Zahlen (C12) auf etwaige Milchrückstände schließen lassen.[15]

Im Allgemeinen ist festzustellen, dass sowohl das Alter der Probe, als auch die Methode der GC-MS an sich, Limitationen der Möglichkeiten darstellen. Es ist mit der Gaschromatographie - Massenspektrometer-Kopplung zwar möglich, Substanzen eindeutig zu identifizieren. Eine genaue Zuordnung der Substanzen auf deren tierische oder pflanzliche Abstammung ist mangels geeigneter Referenzproben jedoch nur eingeschränkt möglich. Darüber hinaus kann die Probe durch verschiedene chemische Vorgänge im Erdreich bereits stark verändert sein, so dass eine verlässliche Zuordnung sehr schwer bis nahezu unmöglich wird. Gegen diese Alterungsprozesse können kaum Verbesserungen in der Ergebnisauswertung erzielt werden, da diese zu den natürlichen Eigenschaften archäologischer Proben zählen.

Ein weiterer limitierender Faktor stellt die Menge an vorhandenem Probenmaterial dar. Ist nur wenig Probe vorhanden, können die relevanten Substanzen nicht mehr detektiert werden, da sie von Verunreinigungen überlagert werden. Als besonders kritisch sind Verunreinigungen zu betrachten, welche von der Probenverpackung herrühren. Diese stellen auch das größte Gefahrenpotential für Kontaminationen dar. Da viele Proben in Kunststoffhüllen verpackt wurden, sind oftmals Phtalate detektierbar, welche die Aussagekraft des Ergebnisses einschränken. Ist nun zu wenig Probenmaterial vorhanden, werden die interessanten Substanzen fast vollständig von diesen Kontaminationen überlagert. Es ist daher bereits bei der Entnahme der Funde auf die richtige Handhabung inklusive einer geeigneten Verpackung zu achten.

In *Tabelle 33* wird ein Überblick über die Ergebnisse inklusive deren Zuordnung gegeben. Eine sichere Aussage zu der Herkunft der Probe und der gefundenen Substanzen kann aufgrund der bereits erklärten Abbauvorgänge und Interferenzen (Kontaminationen) nicht getroffen werden.

Tabelle33: Übersicht der Probenergebnisse

Fundnummer	Objektnummer	Interne Probennummer	Ergebnisse Zuordnung
13354	V841	1	Pflanzliche und tierische Fette (Schweinefett), verbrannte Rückstände (Benzophenon) → Verwendung als Kochtopf möglich!
13354	V841	6	Pflanzliche Fette und Öle
ST 99	nicht bekannt	34	Moderner Kleber, evt. Milchrückstände
ST 107	nicht bekannt	35	Moderner Kleber, evt. Sonnenblumenöl, pflanzliche Rückstände
ST 8677	nicht bekannt	44	Pflanzliche und tierische Fette und Öle, gewöhnliche Seidenpflanze (<i>Asclepias syriaca</i>), Waldkieferrückstände,
10720	nicht bekannt	93	Bienenwachs → zum Abdichten von Gefäßen
13285	V841	100	Wenige organische Rückstände

Fundnummer	Objektnummer	Interne Probennummer	Ergebnisse Zuordnung
13285	V841	101	Verdacht auf Kupferabdruck → wertvolle Grabbeigabe; Stachel-Lattich (<i>Lactuca scariola</i>), echter Salbei (<i>Salvia officinalis</i>), Straucheibisch (<i>Hibiscus syriacus</i>), Landnelke (<i>Dianthus carophyllus</i>)
13285	V841	102	Rückstände von Weihrauch (<i>Boswelliasacra</i>) → wertvolle Grabbeigabe, Diketon durch Erhitzen
13285	V841	103	Verdacht auf tierische Fett; Kümmel (<i>Carum carvi</i>), gewöhnliche Seidenpflanze (<i>Asclepias syriaca</i>)
13346	V841	104	Verdacht auf tierische Fett
13346	V841	105	Verdacht auf tierisches Fett; Kräuter wie Borretsch (<i>Borago officinalis</i>)
13346	V841	106	Keine organischen Rückstände (reiner Sandstein)
13346	V841	107	Keine organischen Rückstände (reiner Sandstein)
13324	V841	108	Kaum organisches Material
13324	V841	109	Hauptsächlich Verunreinigungen
13328	V841	110	Hauptsächlich Verunreinigungen
13328	V841	111	Kaum organisches Material
16757	nicht bekannt	112	Birkenpech
13021	v748	113	Birkenpech
16757	nicht bekannt	114	Birkenpech
7559	v1154	115	Reine Holzkohle
7559	v1154	116	Reine Holzkohle
OF	OF	117	Rotbuchenpech
7616	v1138/1212	118	Arznei-Engelwurz (<i>Angelica archangelica</i>) und Hundsgiftgewächse, Knoblauch (<i>Allium sativum</i>), Moringaöl → Rückstände historischer Arzneimittel
3614	v1143-1145	119	Waldkiefer-Rückstände (<i>Pinussylvestris</i>) → Baumrückstände
nicht bekannt	nicht bekannt	120	Wenig verwertbare Rückstände →Hauptsächlich Kohle, Ähnlichkeiten im Pyrogramm zur Probe 118 sind vorhanden
nicht bekannt	nicht bekannt	121	Birkenpech
nicht bekannt	nicht bekannt	122	Rotbuchenpech
nicht bekannt	nicht bekannt	123	Rotbuchenpech
ST13198	V841	124	Moderner Kleber
ST13198	V841	125	Es konnten keine Besonderheiten festgestellt werden und nur geringe Mengen organischem Materials detektiert werden. Die Probe wurde daher nicht gesondert behandelt.

Fundnummer	Objektnummer	Interne Probennummer	Ergebnisse Zuordnung
ST13356	V841	126	Die Vorgehensweise war wie bei der Probe 125
ST13356	V841	127	Mischung aus pflanzlichen und tierischen Rückständen, DNA-Abbauprodukte; Die Verwendung als Herdplatte wurde nachgewiesen (Nachweis von kondensierten Aromaten)
ST13291	V841	128	Krotonölbaum (<i>Crotontiglium</i>); Womöglich Abbau durch Mikroorganismen
ST7617	V1138	129	Hauptsächlich Humus der Erdprobe ohne Besonderheiten
nicht bekannt	nicht bekannt	Topf außen	Rinde der Korkeiche, Veilchen, Hopfen, Birne; gewöhnlichen Seidenpflanze (<i>Asclepias syriaca</i>) → Herstellung von Kosmetika; pflanzliches Öl; eventuell Spuren von Milch; Rückstände, welche auf die Verwendung als Kochgeschirr schließen lassen
nicht bekannt	nicht bekannt	Topf innen	Womöglich pflanzliches Öl (Moringaöl); eventuell Spuren von Milch

Eine besonders verlässliche Zuordnung lieferte die Verwendung von Markersubstanzen. Diese konnten durch den Abgleich mittels der Datenbank von Dr. Jim Duke [4] einer Pflanzenart zugewiesen werden. Bei den Proben 44, 101, 102, 103, 105, 118, 119, 128, sowie der Topfprobe war diese Datenbank besonders hilfreich. Die Proben 44, 103 und die Topfprobe (außen) sind vermutlich mit der gewöhnlichen Seidenpflanze (*Asclepias syriaca*) in Berührung gekommen, wobei die cis-9-Hexadecensäure und die cis-11-Octadecensäure hierfür Marker darstellen. Bei der Probe 44 wurden beide Marker identifiziert, was den Verdacht auf diese Pflanzenart erhärtet. Die Probe 101, welche wie alle Steinproben von einem Massengrab stammt, weist als einzige Probe Rückstände von der Landnelke (*Dianthus carophyllus*) (Marker Heptacosan) und des echten Salbeis (*Salvia officinalis*) (Marker Germanicol) auf, welche als Grabbeigabe gedient haben können. Bei der Probe 102 wurde Farnesan identifiziert, was charakteristisch für Weihrauch (*Boswelliasacra*) ist. Farnesan kam in keiner weiteren Probe vor. Die Probe 105 enthielt 9-Octadecensäure, was in Kräutern wie Borretsch (*Borago officinalis*) vorkommt. (Bei der Probe 118 (Asche) konnten Lupan-3-ol-acetat und 2-Methyl-1-Hexadecanol als Marker herangezogen werden. Lupan-3-ol-acetat kommt vor allem in Arznei-Engelwurz (*Angelica archangelica*) und in den Hundsgiftgewächsen vor. 2-Methyl-1-Hexadecanol könnte vom 1-Hexadecanol stammen, welches für den Knoblauch (*Allium sativum*) charakteristisch ist. Geringe Mengen beider Substanzen konnten auch in der Probe 119 gefunden werden. Ein charakteristischer Marker in dieser Probe ist jedoch die Harzsäure (Dehydrobiaticacid), welche vor allem in der Waldkiefer vorkommt. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ascheprobe 118 bei der Herstellung von Kosmetika Verwendung fand und die Probe 119 hauptsächlich aus Holzrückständen besteht. Bei dem Korbabdruck (Probe 128) wurde Phorbol gefunden, was im Krotonölbaum (*Croton tiglium*) vorkommt. Womöglich bestand der Korb aus Blättern dieses Baumes. Solche Marker sind als sehr verlässlich zu betrachten. Es wurde eine

Vielzahl von Markern gefunden, wobei jedoch selten derselbe Marker in mehreren verschiedenen Proben vorkam. Das bedeutet, dass möglicherweise sehr viele verschiedene Pflanzenarten zu der damaligen Zeit verwendet wurden.

Bei einigen Steinproben (100, 106, 107, 108, 111) ebenso wie bei den Proben 125 und 126 sowie der Erdprobe 129 war kaum organisches Material mittels Pyrolyse-GC-MS detektierbar. Es wurde daher auf die Erstellung von Extrakten verzichtet. Bei den Proben 115 und 116 handelt es sich um reine Holzkohle. Bei einigen Proben hat sich ein vormals interessant erscheinender Rückstand als Überrest eines modernen Klebers oder einer Kontamination durch die Kunststoffverpackung (Phtalate) herausgestellt. Vor allem an der Probe 124 (Lochtennenfragment), welches einen interessanten weißen Überzug aufwies, waren Phtalate vorhanden, welche von einem modernen Kleber stammen können. Dieser kam vermutlich bei der Entnahme des Fundes in Stillfried zum Einsatz. Auch die Proben 34, 35, 109 und 110 enthalten größere Mengen an Phtalaten. Bei anderen Proben, wie bei der Probe 120, war zu wenig Rückstand vorhanden, um einen Extrakt herzustellen. Darüber hinaus wies diese Probe Ähnlichkeiten mit der Probe 118 auf, wodurch eine genauere Analyse nicht notwendig war.

Mittels Hauptkomponentenanalyse konnten die Proben 112, 113, 114 und 121 dem Birkenpech und die Proben 117, 122 und 123 dem Rotbuchenpech zugeordnet werden. Bei den Steinproben 103, 104 und 105 ist der Verdacht auf Rückstände eines tierischen Fettes (Marker Cholesterol) gegeben. Da diese Proben einem Massengrab entstammen, kann es sich auch um Rückstände humanen Ursprungs handeln. Bei den Proben 1 (Topffragment) und 127 (Herdplattenfragment) beinhaltet eine Mischung aus pflanzlichen und tierischen Fetten (evt. Schweinefett bei Probe 1). Bei diesen Proben wurden durch die Identifizierung kondensierte Aromaten und Ketone nachgewiesen, dass in bzw. auf ihnen gekocht wurden. Verwendet wurden hierbei sowohl pflanzliche als auch tierische Nahrungsmittel. Bei den beiden Topffragmenten (Probe 1 und 6) wurden auch Mono- und Diglyceride gefunden. Die Proben 35 sowie die Topfprobe (innen) lassen auf rein pflanzliche Rückstände (Marker β -Sitosterol und Stigmasterol), wie Öl (Moringaöl) oder Milch, schließen. Der Rückstand auf Probe 93 konnte mithilfe eines Referenzbienenwachses eindeutig als Bienenwachs identifiziert werden, da die beiden Chromatogramme fast ein identes Substanzen-Muster aufweisen.

Die erzielten Ergebnisse können in ihrer Gesamtheit durch die Kombination mit zusätzlichen Methoden präzisiert werden. So werden in der Literatur zum Beispiel auch die Möglichkeit einer FTIR-Untersuchung oder jener der C-NMR und Isotopenmethode näher beschrieben [8] [9] [10]. Die GC-MS kann somit nur als ein kleiner Teil von vielen Möglichkeiten zur Klärung archäologisch-chemischer Fragestellungen angesehen werden.

6 Zusammenfassung

Zu Beginn wurden alle Proben mittels zeitsparender Pyrolyse-GC-MS auf das Vorhandensein organischer Rückstände analysiert. Proben mit wenig organischem Material oder einem wenig interessantem Pyrogramm wurden für weitere Analysen (beispielsweise der Erstellung von Extrakten) ausgeschlossen. Jene Proben, an denen Pechrückstände identifiziert wurden, wurden ebenfalls nicht näher untersucht, da aus dem Pyrogramm des Peches mittels Hauptkomponentenanalyse bereits auf eine Baumart geschlossen werden konnte. Die Cluster der Birke (*Betula pendula*) und der Rotbuche (*Fagus sylvatica*) waren die untersuchten Objekte von besonderer Bedeutung. Die Proben 117, 122 und 123 konnten als Rotbuchenpech und die Proben 112, 113, 114 und 121 als Birkenpech identifiziert werden. Die Proben, welche keine Pechrückstände aufwiesen, jedoch aufgrund der Ergebnisse aus der Pyrolyse GC-MS andere organische Rückstände ergaben, wurden extrahiert und mittels konventioneller GC-MS analysiert (Varianten: ohne Derivatisierung, Silylierung, Fettsäuremethylester), wozu zunächst die Entwicklung eines geeigneten Ofen-Temperaturprogramms notwendig war. Die weitere Zuordnung erfolgte über Markersubstanzen wie z.B. Cholesterol für tierische Fette oder β -Sitosterol und Stigmasterol für pflanzliche Rückstände. Mit der Datenbank von Dr. Duke konnte eine Zuordnung der Substanzen zu einer Pflanzenart getroffen werden.

Eine sichere Aussage zur Herkunft der Probe und der in ihr enthaltenen Substanzen kann durch die Abbauvorgänge über einen langen Zeitraum und Überlagerung mehrerer Nahrungsmittel nicht getroffen werden. Dennoch können bei mehreren Proben interessante ziemlich gesicherte Aussagen getätigt werden. Einige Proben (Steinproben: 100, 106, 107, 108, 111; Lochtennenfragment: 125; Herdplattenfragment: 126; Erdprobe: 129) enthalten kein oder nur sehr wenig organisches Material, denn in den jeweiligen Pyrogrammen ist die Signalintensität sehr gering. Es dürfte sich bei den Steinproben um reinen Sandstein handeln. Somit wurden keine weiteren Untersuchungen nach der Pyrolyse-GC-MS mehr angestellt. Andere Proben (Keramikscherbe: 34, 35; Steinprobe: 109, 110; Lochtennenfragment: 124) weisen relativ große Mengen an Kontaminationen in Form von Phtalaten auf, welche vermutlich von der Kunststoffverpackung stammen. Bei den Proben 34 und 35 (Keramikscherben) war eine relativ unsichere Zuordnung zu pflanzlichen Rückständen und eventuell vorhandenen Milchrückständen möglich. Die Proben 103, 104, 105 (Steinproben) konnten aufgrund des Markers Cholesterol tierischen Fetten zugeordnet werden. Da diese Proben einem Massengrab entstammen, ist auch eine humane Abstammung möglich. Die Steinproben 101 (Landnelke, Salbei), 102 (Weihrauch), 103 (gewöhnliche Seidenpflanze), 105 (Borretsch) stellen womöglich wertvolle Grabbeigaben dar oder sind zumindest mit ihnen in Berührung gekommen. Die Identifizierung der Markersubstanzen erfolgte mittels Duke-Datenbank [4]. Die Proben 1 (Topffragment) und 127 (Herdplattenfragment) wurden wahrscheinlich zum Kochen verwendet, wobei sich an beiden Proben sowohl tierische Fette (Schweinefett) als auch pflanzliche Rückstände inklusive möglicher DNA-Abbauprodukte feststellen ließen. In der Probe 6, welche ebenfalls ein Topffragment

von einer anderen Stelle des Fundplatzes darstellt, waren ausschließlich pflanzliche Fette und Öle enthalten. Bei der Topfprobe (außen) wurden ebenfalls Rückstände durch Erhitzen festgestellt, was auf ihre Verwendung als Kochgeschirr schließen lässt. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Topf Kosmetika (Veilchen) oder Heilpflanzen (Hundsgiftgewächse) zubereitet wurden. An der Innenseite des Topfs (Topf innen) wurden Substanzen, welche auf Öl schließen lassen, identifiziert. Der Korb des Abdrucks von Probe 128 wurde wahrscheinlich aus Blättern des Krotonölbaums hergestellt. Die Probe 44 (Keramikscherbe) wies tierische Fette und pflanzliche Rückstände, wie die gewöhnliche Seidenpflanze oder Waldkieferrückstände, auf. Die gewöhnliche Seidenpflanze ist in der pannonischen Region beheimatet. Ihr Vorkommen ist daher sehr wahrscheinlich. Die Probe 93 (Keramikscherbe) konnte als einzige durch eine Referenzsubstanz identifiziert werden. Es handelt sich bei dem schwarzen Rückstand um ein Bienenwachs, welches womöglich zum Kleben oder Abdichten verwendet wurde.

Aufgrund des Alters der Probe und dem Fehlen von Referenzsubstanzen ist eine exakte Zuordnung zu einem Nahrungsmittel sehr schwierig. Fette werden mit der Zeit durch Hydrolyse (feuchter Boden, Mikroorganismen) abgebaut, wobei freie Fettsäuren gebildet werden. Es ist daher nur sehr schwer möglich, zu beurteilen, ob es sich bei den gefundenen Fettsäuren tatsächlich um ursprünglich vorliegende freie Fettsäuren oder um Abbauprodukte der Mono-, Di- und Triglyceride oder Sterolester handelt.

Ein weiteres Problem stellt die Tatsache dar, dass in einem Kochgeschirr vermutlich verschiedene Lebensmittel oder Kosmetika zubereitet wurden und daher schwer eine Einzelzuordnung vorgenommen werden kann.

Im Weiteren können vor allem bei Stein- und Ascheproben Kontaminationen durch die Umgebung entstehen. Auch die Kunststoffverpackung ist als problematisch anzusehen, da die eingebrachten Kontaminationen (Phtalate) die Analyse stark beeinträchtigten.

Wichtig war auch, bei den Keramikscherben Herkunft und Form der Gefäße zu kennen. Da die Steinproben in einem Massengrab gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Grabbeigaben handelt. Bei einem Topf kann hingegen angenommen werden, dass es sich um ein Gefäß zum Kochen oder zur Aufbewahrung von Lebensmitteln oder Kosmetika handelt. Im Gegensatz dazu können die Aschen für einen Ritus verwendet worden sein.

7 Ausblick

Durch Anwendung mehrerer Extraktions-, Derivatisierungs- und GC-Methoden war man für die archäologische Problemstellung gut gerüstet. Besonders die Bestimmung der Doppelbindungsposition in ungesättigten Fettsäuren durch die Herstellung von Schwefelderivaten ist als eine wertvolle Ergänzung zuden bisher üblichen Analysemethoden zu sehen. Um die Aussagekraft dieser Methode noch mehr zu verbessern, d.h. ein besseres Verständnis für die Strukturaufklärung der ungesättigten Fettsäuren zu bekommen, sollen künftig Untersuchungen mit mehr Referenzmaterialien durchgeführt werden. Auch die Methode zur Bestimmung der in der Probe „gebundenen Rückstände (KOH-Extrakt)“, wie Hydroxysäuren oder Ketone, wurde getestet, sie muss aber noch verbessert und optimiert werden.

Im Allgemeinen ist bei allen Analysemethoden noch großes Potential zur Weiterentwicklung gegeben. Vor allem bei der Pyrolyse-GC-MS kann zur besseren Identifikation von Pechen eine größere Anzahl an Referenzsubstanzen in die Hauptkomponentenanalyse mit eingebracht werden. Je mehr Referenzproben gemessen und in die PCA (Hauptkomponentenanalyse) eingefügt wurden, desto genauer kann die Aussage zur Zuordnung des Peches zu einer bestimmten Baumart getroffen werden.

Die gaschromatographischen Analysemethoden sollten im Weiteren durch mikroskopische Methoden (Lichtmikroskopie, Elektronenmikroskopie) ergänzt werden. Vor allem bei den Ascheproben können mit lichtmikroskopischen Untersuchungen Getreiderückstände mit Hilfe von Referenzproben (Historische Wiesner Rohstoffsammlung aus der TU Wien) der jeweiligen Getreidesorte zugeordnet werden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM-EDX-Analyse) lassen einen Rückschluss auf eventuell vorhandene anorganische Rückstände zu (Kupfer, Zinn, Legierungen wie Bronze, usw.). Besonders bei der Steinprobe mit den grünlichen Rückständen (Probe 101) soll diese Untersuchungstechnik angewandt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Monika Griehl und Irmtraud Hellerschmid. Menschenknochen und Menschenniederlegungen in Siedlungsgruben der befestigten Höhensiedlung von Stillfried an der March, Niederösterreich: Gängige Praxis der Totenbehandlung in der jüngsten Urnenfeldkultur? *Irreguläre Bestattungen in der Urgeschichte: „Norm, Ritual, Strafe ...?“*; von N. Müller-Scheeßel, 327 – 346, 2013.
- [2] Misc. RÖMPP, Mai 2015.
- [3] Julian Schrattenecker. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Identifizierung von Pechen auf historischen Keramikfunden. 3 –9, 2015
- [4] <https://phytochem.nal.usda.gov/phytochem/search> ; 21.3.2016
- [5] Serban C. Moldoveanu. *Analytical Pyrolysis of Natural organic Polymers*. Elsevier, 2. edition, 1998.
- [6] Julian Schrattenecker. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Identifizierung von Pechen auf historischen Keramikfunden. 23 – 25, 2015
- [7] Julian Schrattenecker. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Identifizierung von Pechen auf historischen Keramikfunden. 21 – 22, 2015
- [8] M. S. Copley, H. A. Bland, P. Rose, M. Horton and R. P. Evershed. Gas chromatographic, mass spectrometric and stable carbon isotopic investigations of organic residues of plant oils and animal fats employed as illuminants in archaeological lamps from Egypt. *The Analyst*, 130: 860 – 871, 2005.
- [9] R. P. Evershed, Stephanie N. Dudd, Mark S. Copley, Robert Berstan, Andrew W. Stott, Hazel Mottram, Stephen A. Buckley and Zoe Crossman. Chemistry of Archaeological Animal Fats. *Accounts of chemical research*, vol. 35, no. 8: 660 – 667, 2002.
- [10] M. Regert. Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin. *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 2011, no. 30: 177 – 220, 2010
- [11] H. R. Mottram, S. N. Dudd, G. J. Lawrence, A. W. Stott, R. P. Evershed. New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the classification of degraded animal fats preserved in archeological pottery. *Journal of Chromatography A*, 833: 209 – 221, 1999.
- [12] H. Ziegert, S. Morgenroth, M. Tauber. *Arbeiten zur Urgeschichte des Menschen*. Peter Lang (Verlag), Band 21, 1999, Seite 248.
- [13] Julian Schrattenecker. Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Identifizierung von Pechen auf historischen Keramikfunden. 81 – 84, 2015.
- [14] R. P. Evershed. Organic residue analysis in archeology: The archeological biomarker revolution. *Archaeometry*, vol. 50, no. 6, 895 – 924, 2008.
- [15] J.M. Jandal, Comparative aspects of goat and sheep milk. *Small Ruminant Research*, vol. 22, 177 – 185, 1996