

Eine neolithische Kittmasse: die Untersuchung von Pechresten mit FT-IR und HPLC

CHRISTIAN-HEINRICH WUNDERLICH

Zwei der im vorangegangenen Beitrag von U. Müller erwähnten neolithischen Spondylusmuscheln von Derenburg, Ldkr. Halberstadt, zeigten besondere Auffälligkeiten.¹ Spondylus 1 (aus Grab 32) ist am Rand insgesamt viermal durchbohrt worden. Zwei der Bohrlöcher sind mit Muschelsplittern und einer braunschwarzen Kittmasse zugesetzt (Abb. 1). Spondylus 2 (aus Grab 49) trägt am Rand zwei Bohrlöcher. Eine der Durchbohrungen enthält am Rand ebenfalls eine braunschwarze Kittmasse.

Gegenstand der Untersuchungen war in beiden Fällen die schwarze Kittmasse, deren Aussehen eine pech- oder harzähnliche Substanz vermuten ließ. Bei den folgenden Analysen sollte geklärt werden, worum es sich bei der Kittmasse handelt bzw. welche Sorte Pech oder Harz hier vorliegt. Der Befund war zudem eine gute Gelegenheit, neben der

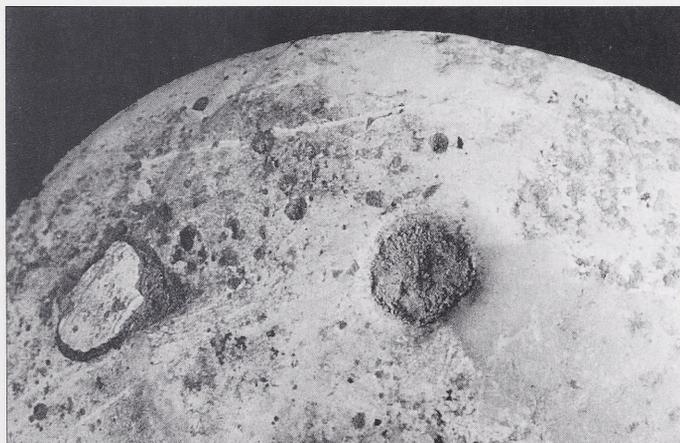


Abb. 1 Detailaufnahme:
Durchbohrung
(Dm. ca. 2 mm) der
Muschel mit Pechresten

¹ Bezeichnung der untersuchten Objekte:
Spondylus 1: Schwarze Kittmasse in Durchbohrung der Spondylus-Muschel, Derenburg-Meerenstieg II, Grabung D 154, HK-Nr. 98:1280

Spondylus 2: Schwarze Kittmasse in Durchbohrung der Spondylus-Muschel Derenburg-Meerenstieg II, Bef. Nr. 708, Fund-Nr. 876

FT-IR-Spektroskopie auch die HPLC auf ihre Tauglichkeit zur Untersuchung vorge-schichtlicher Peche zu erproben.

In beiden Fällen handelt es sich um schwarzbraune, feste, spröde Massen. Der Kitt in Spondylus 2 zeigte stellenweise einen tiefschwarzen Glanz.

Chemische Analytik

Probenahme: Von den beiden zu untersuchenden Objekten wurden mit dem Skalpell je nicht mehr als ca. 10 mg des Kittmaterials als Proben entnommen. Diese wurden im Achatmörser pulverisiert und dienten in dieser Form der weiteren Untersuchung. Die pulverisierten Proben waren tiefbraun gefärbt.

1. Infrarotspektroskopie

Probenaufbereitung: Es wurden je ca. 5 mg der Probe in ca. 1 ml Chloroform gelöst und die Lösung mit einem Spritzenfilter gefiltert. Das Filtrat wurde eingengt, auf einen KBr-Preßling gestrichen und darauf restlos zum Eintrocknen gebracht.

Die Spektren wurden in einem FT-IR-Spektrometer in Transmission gemessen. Als Referenz diente im Laborversuch frisch hergestelltes Birkenpech (Abb. 2).²

Pech und teartige Produkte lassen sich mit der Infrarotspektroskopie identifizieren und untersuchen. Birkenpech und Kienpech unterscheiden sich besonders gut im Fingerprintbereich zwischen 1000 und 700/cm.³ Charakteristisch für Birkenpech sind die Absorptionen des Chloroformextraktes bei 730, 758 und 803/cm, wobei die Absorptionen bei 730 und 803/cm bei Kienpech nicht auftreten (Abb. 3).

Die Probe Spondylus 1 zeigt im Spektrum, insbesondere im Fingerprintbereich, eine gute Übereinstimmung mit der Referenzprobe, dem rezenten Birkenpech. Die Probe Spondylus 2 ist mit der Probe Spondylus 1 im FT-IR-Spektrum praktisch identisch (Abb. 3).

Das Ergebnis der Untersuchung im FT-IR legt somit nahe, daß es sich bei dem Kittmaterial sowohl bei Spondylus 1 als auch bei Spondylus 2 um Birkenpech handelt.

2. Untersuchungen mit der HPLC

Die Arbeitsweise der HPLC ist vom Autor bereits an anderer Stelle in dieser Zeitschrift beschrieben worden.⁴ Die HPLC ist bisher in der archäometrischen Forschung kaum zur Identifikation von Pechen herangezogen worden. Als chromatographische Methode wurde bisher lediglich die Gaschromatographie (GC) zur Charakterisierung archäologischer Peche verwendet. Im folgenden soll gezeigt werden, daß bei Wahl der richtigen Parameter (Säule, Laufmittel, Detektion) mit der HPLC gute und schnelle Ergebnisse erzielt werden können.⁵

2 Herstellung von Birkenpech im Reagenzglas:
Wunderlich 1999

3 Wunderlich 1999

4 Becker/Wunderlich 2000

5 Erste Versuche zur Chromatographie von Birkenpechen mit der HPLC gehen auf Moche 1988

zurück. Moche verwendete allerdings einen Brechungsindex-Indikator und Methanol/Phosphorsäure als Laufmittel. Damit gelang es ihm jedoch nicht, Betulin von Begleitstoffen im Birkenpech zu trennen.

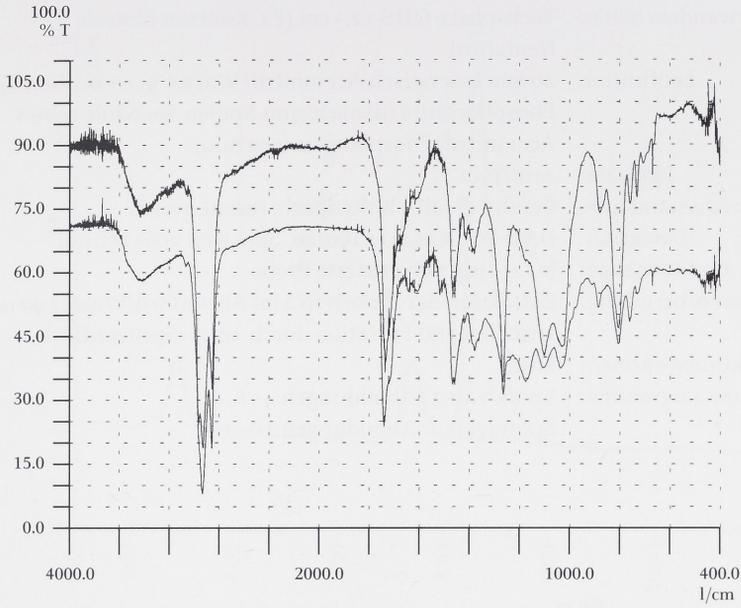


Abb. 2
FT-IR-Spektren von:
a) Kittmasse von Spondylusmuschel₁ aus Derenburg (obere Kurve);
b) Frisches Birkenpech, Reagenzglasversuch (untere Kurve)

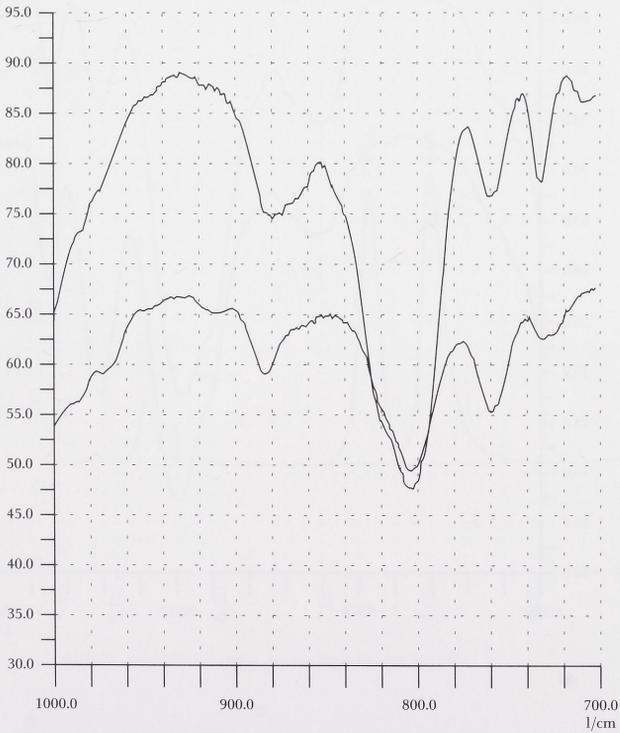
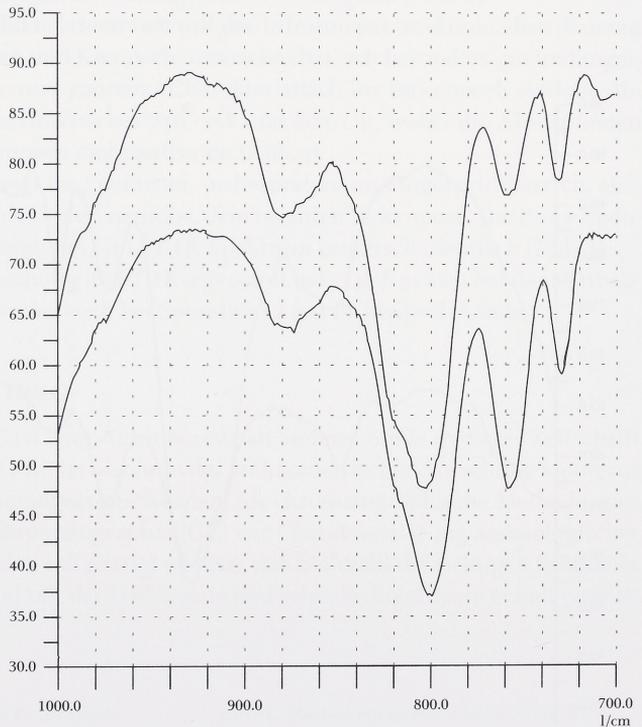


Abb. 3 FT-IR-Spektren wie in Abb. 2, Ausschnitt des Fingerprintbereiches

- Verwendete Säule: Techsphere ODS 12,5 cm (Fa. Kontron Biotech, Neufahrn)
- Laufmittel: 20 min Isocratisch Acetonitril/Wasser 9:1 + 0,1 Gew% Phosphorsäure (danach zum Spülen der Säule reines Acetonitril/Phosphorsäure 40 min)
- Flußrate: 1 ml/min
- Vergleichsstandards: Betulin (Roth); Birkenpech, rezent, weich
- Detektion: DAD-UV, Kanal 1: 190/20, Spektren 200–250 nm
- Probenmenge: je ca. 5 mg pulverisierte Probe
- Probenvorbereitung: Extraktion der Proben in 2 ml Acetonitril/Wasser 90:10, anschließend Filtration durch 20 µ – Spritzenfilter
- Injektionsvolumen: 20 µl
- Chromatogramme: Spondylus 1: Abbildungen 4–6, 9
Spondylus 2: Abbildungen 10–11

Abb. 4 Fingerprintbereich von Spondylus 1 (obere Kurve) und Spondylus 2 (untere Kurve)



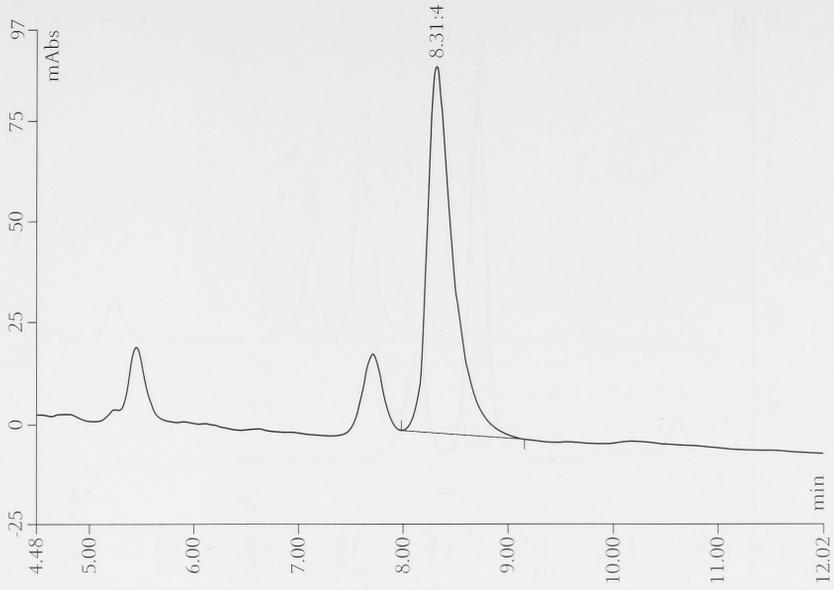


Abb. 5 Chromatogramm der Probe: Kittmasse aus Spondylusmuschel

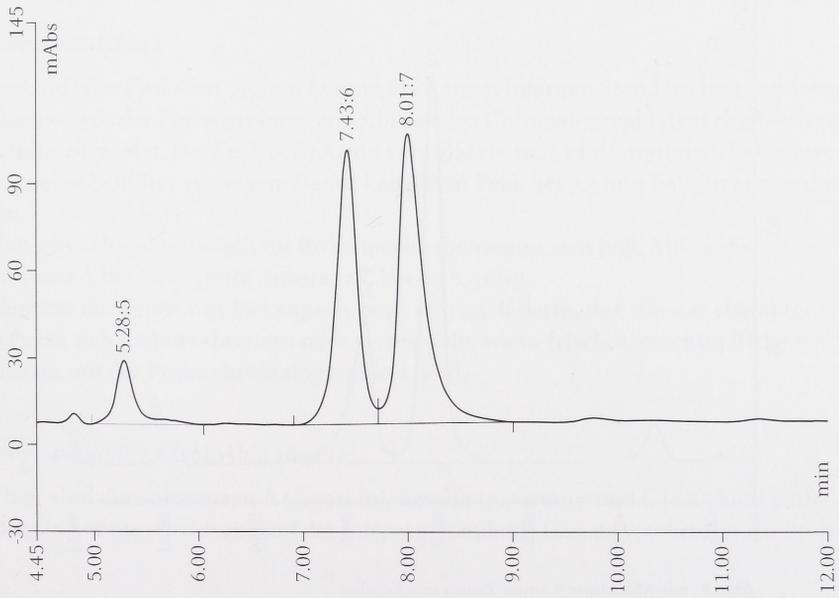


Abb. 6 wie Abbildung 5, unter Zusatz von Betulin

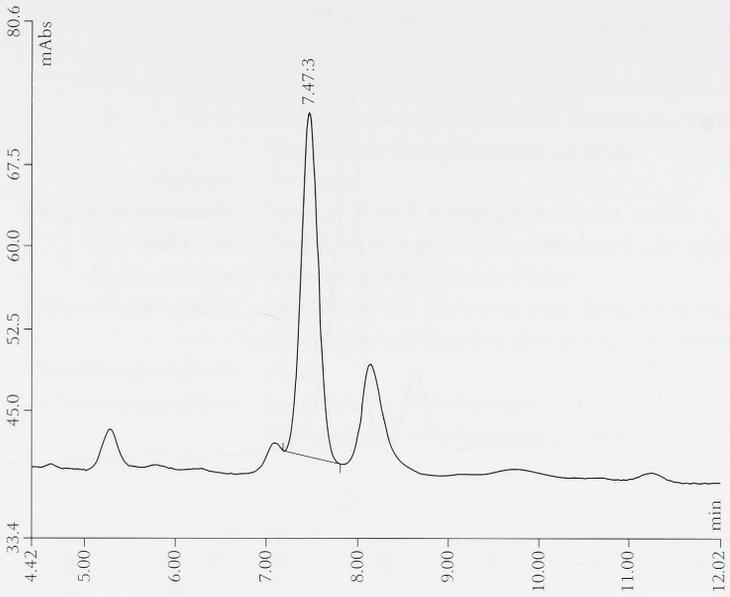


Abb. 7 Chromatogramm von frischem Birkenpech

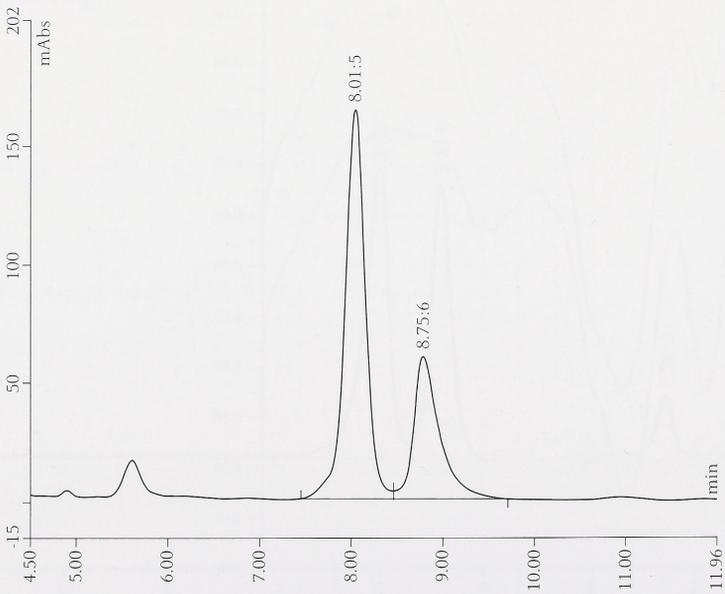


Abb. 8 wie Abbildung 7, unter Zusatz von Betulin

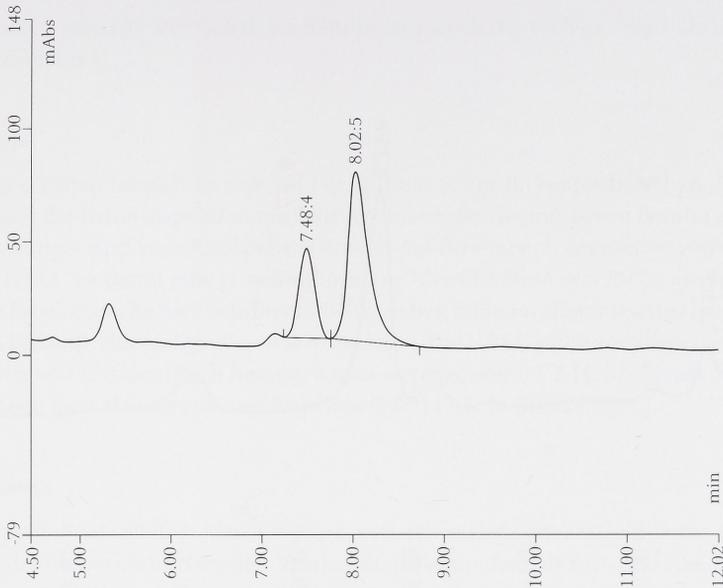


Abb. 9 Chromatogramm von Birkenpech in Mischung mit Kittmasse aus Spondylus 1

Auswertung der HPLC-Chromatogramme

a) Probe Spondylus 1

Die Herkunft des Peaks bei 7,5 min konnte über einen internen Standard bestimmt werden. Dazu wurde der Probe in einem anschließenden Chromatographielauf chemisch reines Betulin zugesetzt. Der Peak bei 7,5 min vergrößerte sich, ohne asymmetrisch zu werden oder eine Schulter zu zeigen. Damit kann dem Peak bei 7,5 min Betulin zugeordnet werden.

Weiterhin charakteristisch für Birkenpech scheinen zu sein (vgl. Abb. 4–8):

Substanz A bei ca. 5,3 min; Substanz C bei ca. 8,3 min

Die Identität der Probe mit Birkenpech zeigt sich auch darin, daß die o.a. charakteristischen Peaks sich nicht verbreitern oder verdoppeln, wenn frisches, rezentes Birkenpech gemeinsam mit der Probe chromatographiert wird.

b) Probe Spondylus 2 (vgl. Abb. 10–11)

Auch hier sind die Substanzen A (5,39 min), Betulin (7,70 min)⁶ und C (8,25 min) vorhanden. Betulin konnte wieder anhand des internen Standards (Zusatz von Betulin zur Probe)

⁶ geringfügige Verlängerung der Retentionszeit im Vergleich zu Spondylus 1 aufgrund von Alterungseffekten der Trennsäule

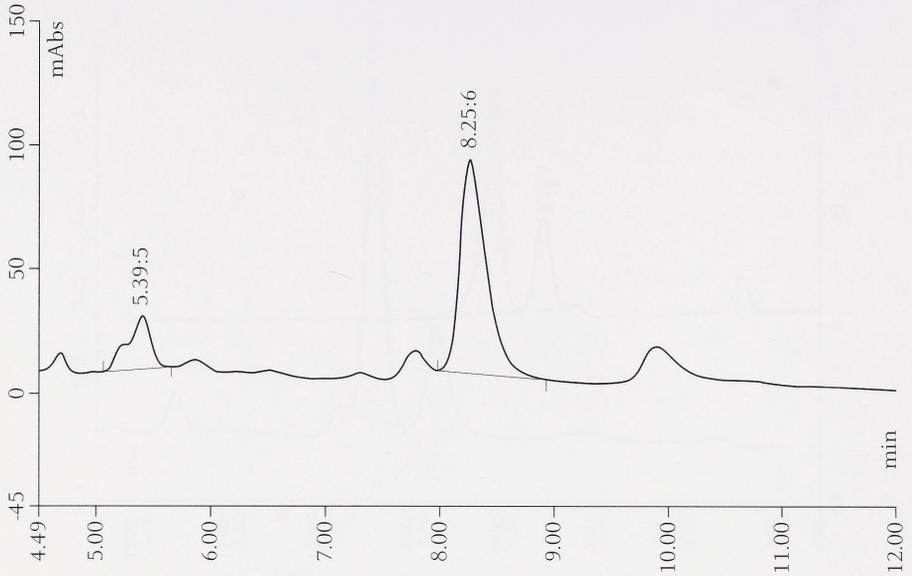


Abb. 10 Chromatogramm von Pechresten aus Spondylus 2

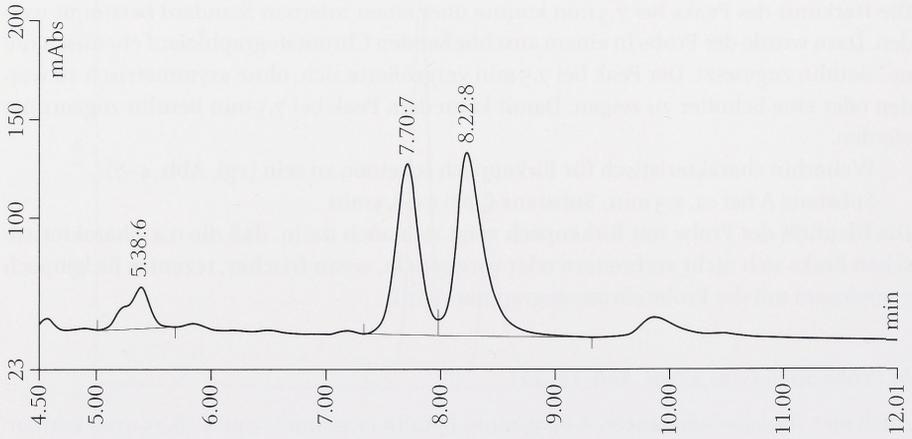


Abb. 11 wie 10, aber unter Zusatz von Betulin als interner Standard

identifiziert werden. Der Gehalt an Betulin ist jedoch deutlich geringer als in der Probe von Spondylus 1.

Ergebnis

In beiden Fällen handelt es sich bei der Kittmasse um Birkenpech. Neben der Übereinstimmung der Infrarotspektren muß insbesondere der Nachweis von Betulin in der HPLC als eindeutiger und ausschließlicher Hinweis auf Birkenpech angesehen werden.

Die HPLC ist damit eine gute Methode zur Identifikation von Birkenpech und liefert sichere Ergebnisse, da hier Betulin eindeutig neben anderen charakteristischen Inhaltsstoffen des Birkenpechs nachgewiesen werden kann. Die HPLC sollte vor allem dann zur Identifikation von (Birken-)Pech herangezogen werden, wenn FT-IR-Spektroskopie für sich allein noch kein absolut genaues Ergebnis liefert (z. B. in Mischungen).

Diskussion

Birkenpech dient seit dem Mesolithikum, evtl. schon seit dem Paläolithikum, bis ins hohe Mittelalter hinein als universeller Werkstoff, insbesondere als Kitt- und Klebemittel.⁷

Eine weiterführende Frage im Falle von Spondylus 1 ist, warum zwei der Löcher nach der Bohrung wieder verkittet wurden. Denkbar – aber Spekulation – ist, daß der Spondylus zunächst nur zwei Bohrungen trug und evtl. mit diesen zwei Bohrungen importiert wurde. Die Bohrungen könnten zum Aufhängen der Muschel an einer Schnur gedient haben. Später sollte die Muschel vielleicht anders aufgehängt werden, dazu wurden zwei neue Löcher gebohrt und die alten sorgfältig verkittet.

Im Falle von Spondylus 2 bleibt der Kitt in dem Bohrloch zunächst nicht erklärbar.

Summary

A neolithic putty substance – the examination of pitch residues with FT-IR and HPLC

The examination of different types of borings in neolithic spondylus shells allowed primary and secondary borings to be distinguished. The primary borings were subsequently filled with a brown putty substance. The composition and origin of the putty substances were subjected to chemical analysis. The putty substances were examined by means of FT-IR Spectroscopy (Fourier-transform spectroscopy) and HPLC (high performance liquid chromatography).

Thereby, in addition to FT-IR, the HPLC method has proved to be a reliable means for the identification of putty. The similarity of the FT-IR spectra from the sample material and the reference samples of pure, freshly produced birch pitch is alone very convincing. The substance Betulin, a specific biological indicator for pitches from birch bast (Birkenpech, birch pitch) was clearly identified with HPLC.

⁷ näheres zur Geschichte des Birkenpechs in Wunderlich 1999

Literaturverzeichnis

Becker, M./Wunderlich, C.-H. 2000

Ein rotes Tuch? Die chemische Analytik von Farbstoffresten aus dem Fürstengrab zu Gommern – Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte 83, Halle (Saale), S. 191–205

Moche, W. 1988

Archäometrische Untersuchungen von Schwelteen – Diplomarbeit, Institut für organische Chemie der Technischen Universität, Wien

Wunderlich, C.-H. 1999

Pech für den Toten: Die Untersuchung von »Urnenharzen« aus Ichstedt – Jahresschrift für mitteldeutsche Vorgeschichte 81, Halle (Saale), S. 211–220

Abkürzungen

DAD	Diode-Array	KBr	Kaliumbromid
FT-IR	Fourier-Transform-Infrared Spectroskopie	ODS	Octadecylsilan
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie	UV	Ultraviolett

Anschrift

Dr. rer. nat. Chr.-Heinrich Wunderlich
Landesamt für Archäologie Sachsen-Anhalt
Richard-Wagner-Str. 9–10
D-06114 Halle (Saale)