

# Doorbraken aan de Rijn

Een Swifterbant-gehucht, een Hazendonk-nederzetting en erven en graven uit de bronstijd in Medel-De Roeskamp.

**BAND 2**



*onder redactie van T.J. ten Anscher, S. Knippenberg,  
C.M. van der Linde, W. Roessingh & N.W. Willemse*

# **Doorbraken aan de Rijn**

***Een Swifterbant-gehucht, een Hazendonk-nederzetting en erven  
en graven uit de bronstijd in Medel-De Roeskamp***

onder redactie van:

T.J. ten Anscher, S. Knippenberg, C.M. van der Linde, W. Roessingh & N.W. Willemse

Combinatie RAAP Archeologisch Adviesbureau, Archol & ADC ArcheoProjecten  
met medewerking van BAAC

RAAP-rapport 6519 / Archol rapport 742 / ADC rapport 6150 / BAAC Rapport A-16.0207





# Doorbraken aan de Rijn

*Een Swifterbant-gehucht, een Hazendonk-nederzetting en erven  
en graven uit de bronstijd in Medel-De Roeskamp*

## Band 2

onder redactie van:

T.J. ten Anscher, S. Knippenberg, C.M. van der Linde, W. Roessingh & N.W. Willemse

auteurs:

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| T.J. ten Anscher  | L. Kubiak-Martens  |
| N. van Asch       | W.J. Kuijper       |
| S. Baetsen        | S. Lange           |
| J.A.A. Bos †      | C.M. van der Linde |
| M.J. Church       | M. van der Linden  |
| J. van Dijk       | E. Lohof           |
| M. Dijkshoorn     | J.P. Mendelts      |
| E. Esser          | W. Van Neer        |
| R.A. Grabowski    | T.F.M. Oudemans    |
| D.R. Gröcke       | W.P. Patterson     |
| K.J. Gron         | H.K. Robson        |
| H. van Haaster    | W. Roessingh       |
| L. van Hees       | P. Rowley-Conwy    |
| M.T.C. Hendriksen | A. Verbaas         |
| I.C.G. Hermsen    | T.J.J. Vernimmen   |
| S. Knippenberg    | N.W. Willemse      |
| L.M. Kootker      | W. Wouters         |
| P. van der Kroft  | J.T. Zeiler        |

Combinatie RAAP Archeologisch Adviesbureau, Archol & ADC ArcheoProjecten  
met medewerking van BAAC

RAAP-rapport 6519 / Archol rapport 742 / ADC rapport 6150 / BAAC Rapport A-16.0207



---

## Colofon

---

|                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Plangebied:</b>                                       | Medel Afronding                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Opdrachtgever:</b>                                    | Industrieschap Medel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Bevoegde overheid:</b>                                | gemeente Tiel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Contactpersoon opdrachtgever / bevoegde overheid:</b> | A.E.I. Schuurin                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Plaats:</b>                                           | Medel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Gemeente:</b>                                         | Tiel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Provincie:</b>                                        | Gelderland                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Coördinaten:</b>                                      | 160.065/435.855; 160.745/435.905; 160.680/436.825; 160.200/436.920                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Toponiem:</b>                                         | De Roeskamp                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Onderzoeksmeldingsnummer:</b>                         | 4019628100                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Periode veldwerk:</b>                                 | 2 november 2016 t/m 27 september 2017                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Projectleider:</b>                                    | T.J. ten Anscher (project-coördinatie)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Titel:</b>                                            | Doorbraken aan de Rijn. Een Swifterbant-gehucht, een Hazendonk-nederzetting en erven en graven uit de bronstijd in Medel-De Roeskamp                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>Redactie:</b>                                         | T.J. ten Anscher, S. Knippenberg, C.M. van der Linde, W. Roessingh & N.W. Willemse                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Auteurs:</b>                                          | T.J. ten Anscher, N. van Asch, S. Baetsen, J.A.A. Bos, M.J. Church, J. van Dijk, M. Dijkshoorn, E. Esser, R.A. Grabowski, D.R. Gröcke, K.J. Gron, H. van Haaster, L. van Hees, M.T.C. Hendriksen, I.C.G. Hermsen, S. Knippenberg, L.M. Kootker, P. van der Kroft, L. Kubiak-Martens, W.J. Kuijper, S. Lange, C.M. van der Linde, M. van der Linden, E. Lohof, J.P. Mendelts, W. Van Neer, T.F.M. Oudemans, W.P. Patterson, H.K. Robson, W. Roessingh, P. Rowley-Conwy, A. Verbaas, T.J.J. Vernimmen, N.W. Willemse, W. Wouters & J.T. Zeiler |
| <b>Met bijdragen van:</b>                                | J. Colenberg & E. Smits                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>Projectmedewerkers:</b>                               | zie Voorwoord                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Tekstredactie:</b>                                    | F.A. Perk                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Opmaak:</b>                                           | E. (Eddy) Smits                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <b>Kaft:</b>                                             | O. Odé                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Illustraties:</b>                                     | individuele auteurs, tenzij anders vermeld                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>Bewaarplaats documentatie en vondsten:</b>            | RAAP Oost, RAAP Noord, RAAP West, ADC ArcheoProjecten, Archol, BAAC, Archeoplan Eco en op termijn ARCHIS, E-Depot en het Provinciaal Depot voor Bodemvondsten Nijmegen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Rapportnummers:</b>                                   | RAAP-rapport 6519 / Archol Rapport 742 / ADC Rapportnummer 6150 / BAAC Rapport A-16.0207                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

ISSN: 0925-6229

© RAAP/Archol/ADC ArcheoProjecten/BAAC, Weesp/Leiden/Amersfoort/'s-Hertogenbosch, 2023

De combinatie RAAP, Archol en ADC ArcheoProjecten, en BAAC aanvaarden geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen

|                       |                        |                             |                          |
|-----------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| RAAP                  | Archol bv              | ADC ArcheoProjecten         | BAAC bv                  |
| Leeuwendeldseweg 5b   | Einsteinweg 2          | Nijverheidsweg-Noord 114    | Graaf van Solmsweg 103   |
| 1382 LV Weesp         | 2333 CC Leiden         | 3812 PN Amersfoort          | 5222 BS 's-Hertogenbosch |
| telefoon: 0294-491500 | telefoon: 085-2006492  | telefoon: 033-2998181       | telefoon: 073-6136219    |
| E-mail: raap@raap.nl  | E-mail: info@archol.nl | E-mail: info@archeologie.nl | E-mail: denbosch@baac.nl |

# 16

## Botanisch en chemisch onderzoek van organische residuen op potscherven uit de Swifterbant-periode

L. Kubiak-Martens & T.F.M. Oudemans

In het kader van het project Medel-De Roeskamp zijn 25 aankoeksels van organische residuen op aardewerk met behulp van botanische (SEM) en chemische (ATR-FTIR en DTMS) methoden bestudeerd.

Drie groepen residuen afkomstig van verschillende soorten voedsel konden worden geïdentificeerd. Voedselgroep 1 bevat vier residuen van voedsel dat alleen uit graan bestaat, een soort graanpap of brij. Resten van de granen werden gevonden in residuen die chemisch gezien alleen verkoolde plantaardige koolhydraten en eiwitten bevatten (een typische samenstelling voor granen). Voedselgroep 2 bevat drie residuen met visresten (schubben en visbotfragmenten). Deze waren echter te sterk gedegradieerd om de aanwezigheid van vis ook met behulp van chemische analyse vast te stellen. Voedselgroep 3 bevat vijf residuen van gemengd voedsel waarin groene plantenfragmenten voorkomen in combinatie met plantaardige koolhydraten en een eiwitrijke, vette, dierlijke component (vlees of vis).

Een correlatie is zichtbaar tussen de potgrootte en het type voedsel dat in de pot gekookt is. Graanrijk voedsel is enkel in kleine potten aangetroffen, en vis in grote potten. Gemengd voedsel met resten van groene planten is zowel in grote als kleine potten gevonden. Vergeleken met voedselresiduen uit andere Swifterbant-sites zijn er veel overeenkomsten en enige verschillen.

### 16.1 Inleiding

In Medel-De Roeskamp werd veel aardewerk gevonden dat toe te wijzen is aan de Swifterbant-cultuur (circa 4900-3900 v.Chr.). Op de oppervlakte van een deel van dit Swifterbant-aardewerk zaten zichtbare aankoeksels, afkomstig van de oorspronkelijke potinhoud. De onderzochte aankoeksels zijn, met uitzondering van twee stuks, afkomstig van de binnenkant van scherven en zaten stevig vast. Zij vormen dus restanten van de laatste of één van de laatste maaltijden (of andere substanties) die in het vaatwerk bereid werden. Onderzoek van aankoeksels levert informatie op over de samenstelling van hetgeen in het aardewerk bereid werd, en geeft soms aan welke potten voor welk type voedsel gebruikt zijn.

Het doel van de organische residu-analyse is het identificeren van de oorspronkelijke potinhoud. Het botanisch Scanning Electron Microscope onderzoek is erop gericht de anatomische kenmerken te bestuderen van kleine fragmenten van plantenweefsel of dierlijk materiaal, die het proces van voedselbereiding overleefd hebben. Chemisch onderzoek is erop gericht de moleculen uit het oorspronkelijke materiaal te identificeren. Daarbij wordt allereerst met infraroodspectroscopie onderzocht of überhaupt nog organische verbindingen in de residuen aanwezig zijn. Indien dat het geval is, wordt een gedetailleerde karakterisering van de totale organische samenstelling van de residuen gemaakt met behulp van massaspectrometrie.

### 16.2 Materiaal en methoden

#### *Residueselectie*

De voorselectie van de aardewerkspecialist bestond uit circa vijftig Swifterbant-scherven. De scherven waren gekozen op basis van visuele kenmerken (duidelijk zichtbare residuen aan de binnenzijde of buitenzijde van het aardewerk) en op basis van potformaat en pottype. Uiteindelijk zijn 25 scherven gekozen voor organische residu-analyse: een min of meer representatieve selectie die bestond uit kleine potten (diameter onder 20 cm) en grote potten (diameter groter dan 30 cm), waaronder ook exemplaren van de voor de Swifterbant-cultuur kenmerkende typen met een S-profiel, Kugelbecher-achtige kleinere potten en een kom. De residuen zijn bemonsterd en de monsters met SEM en/of FTIR-spectrometrie geanalyseerd (tabel 16.1). Op basis van de en SEM- en FTIR-resultaten werden tien monsters (figuren 16.1 t/m 16.10) uitgekozen voor verdere gedetailleerdere DTMS-analyse (tabel 16.1).

| monster | vondstnr. | vindplaats | potttype                          | residu        |                     | SEM | FTIR | DTMS | figuur |
|---------|-----------|------------|-----------------------------------|---------------|---------------------|-----|------|------|--------|
|         |           |            |                                   | locatie       | kleur<br>dikte      |     |      |      |        |
| TR01    | 17522     | noord      | kom                               | rand, binnen  | zwart<br>1 mm       | x   | x    | x    | 16.1   |
| TR02    | 5497      | zuid       | groot                             | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    | x    | 16.2   |
| TR03    | 17427     | noord      | klein                             | wand, binnen  | zwart<br><1 mm      | x   | x    |      |        |
| TR04    | 17243     | noord      | klein, <i>kugelbecher</i> -achtig | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    | x    | 16.3   |
| TR05    | 16236     | noord      | groot                             | wand, binnen  | zwart<br>1 mm       | x   | x    |      |        |
| TR06    | 16978     | noord      | klein                             | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    | x    | 16.4   |
| TR07    | 16994     | noord      | groot                             | rand, binnen  | zwart<br><1 mm      | x   | x    |      |        |
| TR08    | 16213     | noord      | groot                             | wand, binnen  | zwart<br><1 mm      | x   | x    | x    | 16.5   |
| TR09    | 17549     | noord      | groot                             | wand, binnen  | bruinzwart<br>1 mm  | x   | x    |      |        |
| TR10    | 16780     | noord      | ?                                 | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    |      |        |
| TR11    | 16761     | noord      | klein, <i>kugelbecher</i> -achtig | wand, binnen  | zwart<br>1 mm       | x   | x    |      |        |
| TR12    | 16989     | noord      | groot                             | rand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    | x    | 16.6   |
| TR13    | 16578     | noord      | klein                             | wand, binnen  | bruinzwart<br>1 mm  | x   | x    | x    | 16.7   |
| TR14    | 17231     | noord      | groot                             | rand, binnen  | zwart<br>2 mm       |     | x    | x    | 16.8   |
| TR15    | 17497     | noord      | klein?                            | wand, binnen  | bruinzwart<br>1 mm  | x   | x    |      |        |
| TR16    | 17588     | noord      | groot                             | wand, binnen  | zwart<br><1 mm      | x   | x    | x    | 16.9   |
| TR17    | 7076      | noord      | groot?                            | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    |      |        |
| TR18    | 15676     | noord      | groot?                            | wand, binnen  | bruinzwart<br>2 mm  | x   | x    |      |        |
| TR19    | 6620      | noord      | klein                             | wand, binnen  | zwart<br><1 mm      | x   | x    |      |        |
| TR20    | 17219     | noord      | klein                             | rand?, binnen | zwart<br><1 mm      | x   | x    |      |        |
| TR21    | 15667     | noord      | klein                             | wand, buiten  | zwart<br><1 mm      | x   | x    |      |        |
| TR22    | 17207     | noord      | groot                             | wand, binnen  | zwart<br>1 mm       | x   | x    |      |        |
| TR23    | 17473     | noord      | klein                             | wand, binnen  | zwart<br><1 mm      |     | x    | x    | 16.10  |
| TR24    | 17276     | noord      | ?                                 | wand, buiten  | zwartgrijs<br><1 mm | x   | x    |      |        |
| TR25    | 17254     | noord      | klein, <i>kugelbecher</i> -achtig | wand, binnen  | bruinzwart<br>1 mm  | x   |      |      |        |

Tabel 16.1. Overzicht van onderzochte residuen. Kleine potten hebben een diameter kleiner dan 20 cm, grote potten hebben een diameter van 30 cm of meer.





*Figuur 16.1. Het aardewerkfragment (V17522) is een rand van een kom. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR01. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





*Figuur 16.2. Het aardewerkfragment (V5497) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR02. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





*Figuur 16.3. Het aardewerkfragment (V17243) betreft een fragment van een kleine pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR04. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





*Figuur 16.4. Het aardewerkfragment (V16978) betreft een fragment van een kleine pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR06. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





*Figuur 16.5. Het aardewerkfragment (V16213) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR08. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





*Figuur 16.6. Het aardewerkfragment (V16989) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR012. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*



*Figuur 16.7. Het aardewerkfragment (V16578) betreft een fragment van een kleine pot. De foto's tonen de buitenzijde (links) en de binnenzijde (rechts) van het fragment met het residu duidelijk zichtbaar op de binnenzijde. De witte rechthoek toont de locatie van monster TR013. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*





Figuur 16.8. Het aardewerkfragment (V17588) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (linksboven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR016. Foto's: © T.F.M. Oudemans.





*Figuur 16.9. Het aardewerkfragment (V17231) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (links-boven) en de binnenzijde van het fragment (rechtsboven) en een detail van het residu (onder). De witte rechthoek toont de locatie van monster TR014. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*



*Figuur 16.10. Het aardewerkfragment (V17473) betreft een fragment van een grote pot. De foto's tonen de buitenzijde (links) en de binnenzijde (rechts) van het fragment met het residu duidelijk zichtbaar op de binnenzijde. De witte rechthoek toont de locatie van monster TR023. Foto's: © T.F.M. Oudemans.*



## 16.3 Botanisch Onderzoek

### 16.3.1 SEM-onderzoek

Een *Scanning Electron Microscope* (SEM), of rasterelektronenmicroscop, is essentieel om de aangekoekte verkoolde resten van bewerkt plantaardig voedsel, zoals pap of brijachtig voedsel, te identificeren. Als gevolg van de voedselbewerking, een proces dat vaak gepaard gaat met malen of stampen, is plantenweefsel macro-morfologisch meestal onherkenbaar geworden. Dat maakt het moeilijk om de oorspronkelijke ingrediënten van bewerkt voedsel te achterhalen. De standaard-identificatiemethode voor plantaardige macroresten met vergroting tot 50x voldoet hier niet meer. Determinatie met behulp van een SEM biedt daarentegen wel een mogelijkheid om dergelijk materiaal te onderzoeken binnen hun matrix van bewerkt voedsel. Hierbij kunnen de micromorfologische en -anatomische kenmerken van uiterst kleine fragmenten (bijvoorbeeld fragmenten van zemelen, aleuronweefsel of kaf van granen, of fragmenten van epidermis van blad- of stengelweefsel) worden bestudeerd die soms bewaard zijn gebleven na het bewerkingsproces en verkoling. Niet alleen plantaardig voedsel kan worden getraceerd in de matrix van een residu. Ook resten van de bereiding van vis, zoals schubben, zijn soms als zodanig herkenbaar met behulp van een SEM. Deze methode is de afgelopen jaren met succes toegepast op materiaal van verschillende archeologische vindplaatsen en verschaft een breed inzicht in lokale voedingseconomieën en technieken van voedselbereiding.<sup>1</sup>

#### *Monsterpreparatie en instrumenten*

Voor een betrouwbaar resultaat is elk aankoeksel op vier plaatsen bemonsterd voor SEM-determinatie. Kleine monsters van het organisch residu werden hiervoor van de scherf gelicht en vervolgens bevestigd op SEM-stubs met dubbelzijdige carbontape. Dit deel van de bemonstering vond plaats op het laboratorium van BIA-X-Consult met gebruik van een LEICA opvallend-lichtmicroscop met vergroting tot 50x. De SEM-determinaties zijn uitgevoerd met een rasterelektronenmicroscop in het SEM-laboratorium van het Naturalis Biodiversity Center te Leiden. Daar werden de SEM-stubs met de organische residu-monsters voorzien van een laagje platina-palladium. De monsters zijn daarna onderzocht met een rasterelektronenmicroscop van het type JEOL-JSM-6480LV bij vergrotingen van 75 tot 1100x.

### 16.3.2 Resultaten

Van de 23 bekeken residuen leveren er elf informatie op over voedselbereiding in aardewerk. Deze kunnen in drie groepen worden gesplitst. De best bewaarde en meest informatieve residuen van elke groep worden hieronder besproken.

#### *Aankoeksel met graan (SEM-groep 1)*

Vier van de residuen van Medel-De Roeskamp, namelijk TR04 (V17243), TR06 (V16978), TR15 (V17497) en TR25 (V17254), bevatten graanresten. Onder de SEM microscop bleken deze monsters te bestaan uit graanzemelen (pericarp), ingebed in een niet nader te bepalen organische matrix. De determineerbare resten bestaan voor- namelijk uit kleine fragmenten aleuronweefsel (TR04, TR06 en TR15) en uit de transversale cellen (TR25) van graanzemelen.

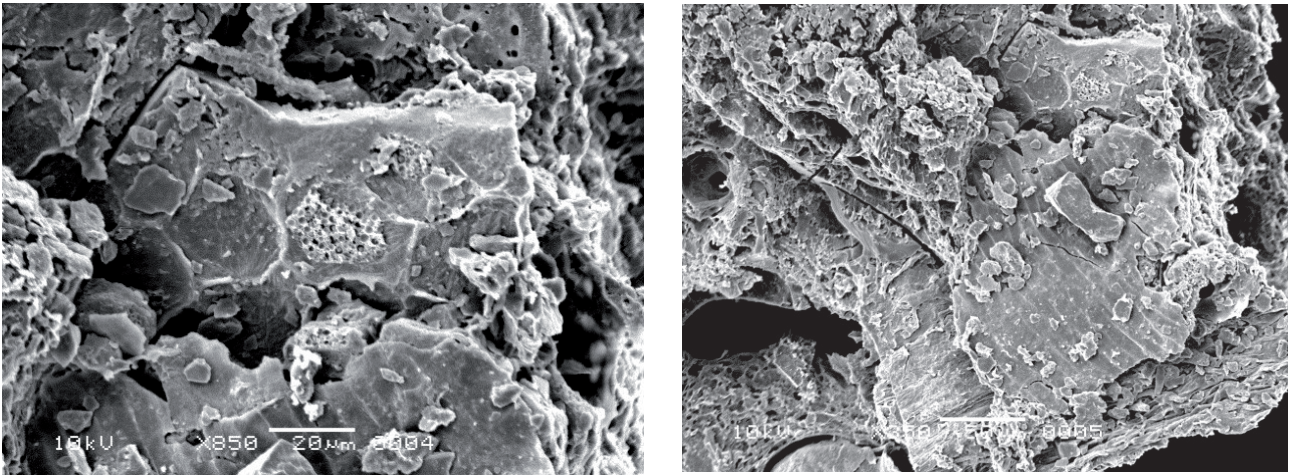
In graankorrels omsluit de aleuronlaag de buitenste laag van het zetmeelrijke endosperm. De cellen van het aleuronweefsel bevatten het grootste deel van de proteïnen in graankorrels. In bijna alle gekweekte granen (waaronder de verschillende soorten tarwe, haver, gierst en ook rogge) is de aleuronlaag één cellaag dik. De bekende uitzondering is gerst (*Hordeum vulgare*), die een aleuronlaag heeft die uit meerdere cellagen bestaat. Het aleuronweefsel overleeft vaak het voedselbereidingsproces en de verkoling, en kan als zodanig worden herkend in archeologische resten van bewerkt plantaardig voedsel.<sup>2</sup> Zelfs als er in archeologische voedselresten van graan alleen maar kleine fragmenten aleuronweefsel bewaard gebleven zijn, kan dit nog helpen om etensresten van gerst te onderscheiden van die van andere graansoorten.

In de aankoezels TR04 en TR06 bestaat de aleuronlaag uit één enkele cellaag, wat gezien de Swifterbant-datering van de monsters wijst in de richting van eenkoorn (*Triticum monococcum*) of emmer (*Triticum dicoccon*) (figuur 16.11), welke beide goed gerepresenteerd zijn in de macroresten uit Medel. In de archeobotanische macroresten van Medel is ook durumtarwe (*Triticum turgidum* ssp. *durum*) gevonden (zie hoofdstuk 24),

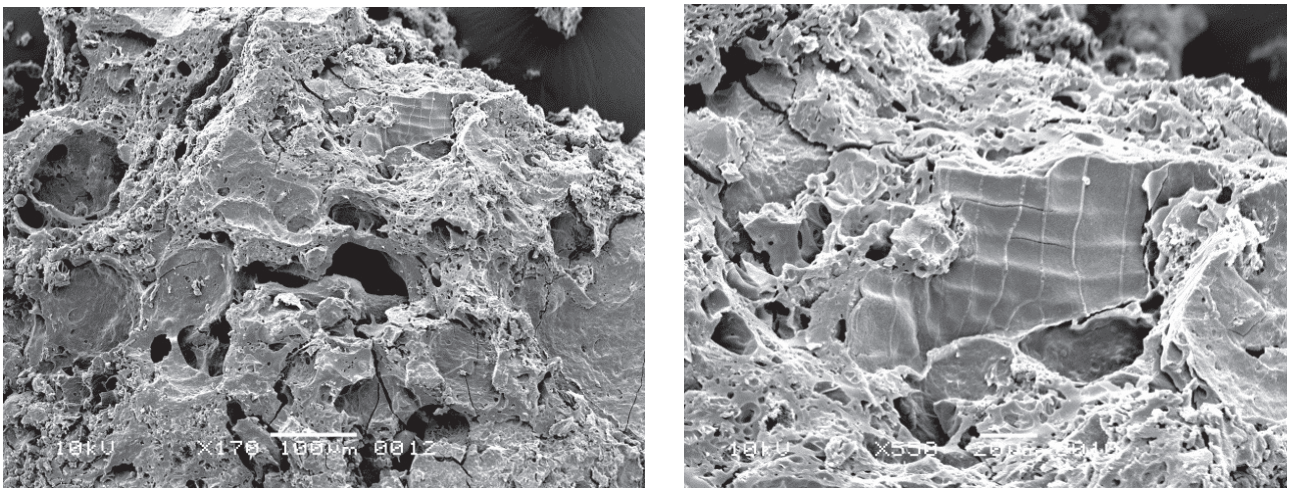
1 Oudemans & Kubiak-Martens 2012, 2013, 2014; Raemaekers et al. 2013, Kubiak-Martens et al. 2015.

2 Haaster & Kubiak-Martens 2014; Kooistra & Kubiak-Martens 2015; Oudemans et al. 2019.

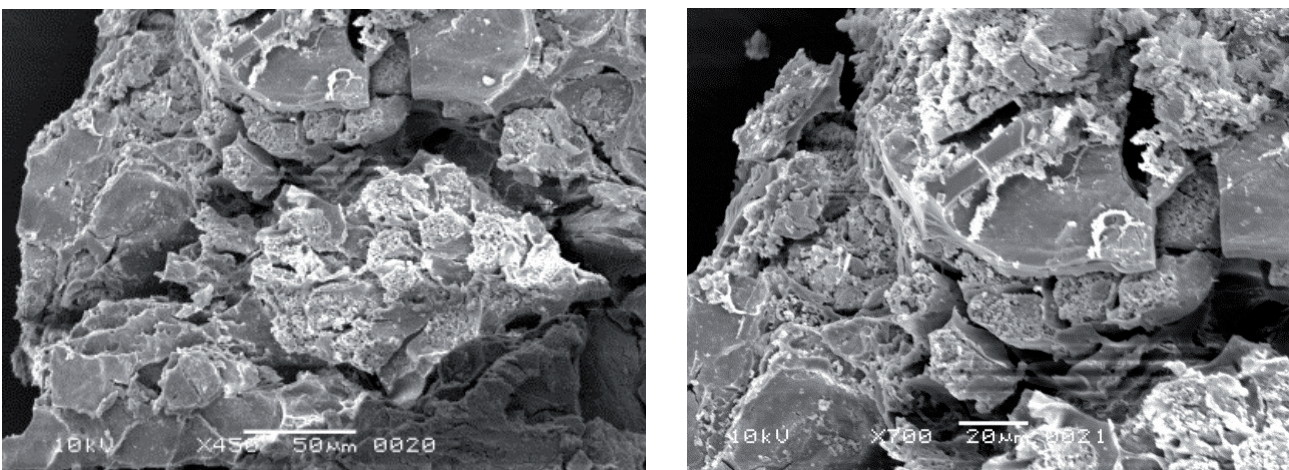




Figuur 16.11. SEM microfoto's met resten van een graankorrel van *Triticum* uit residu TR04 (V17243). Fragmenten van één cellaag dik aleuronweefsel ingebed in de residu matrix (sommige aleuroncellen zijn gevuld met eiwitrijke aleuronkorrels) en resten van het zetmeelrijke endosperm (links); longitudinale cellen van pericarp (rechts). Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAX Consult.



Figuur 16.12. SEM microfoto's met fragmenten van transversale cellen van de zemelen van *Triticum*, ingebed in de residu matrix van TR25 (V17254; overzicht, links; detail, rechts). Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAX Consult.



Figuur 16.13. SEM microfoto's met het aleuronweefsel van gerst/tarwe, ingebed in de residu matrix van TR15 (V17497; overzicht, links; detail, rechts). Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAX Consult.



hetgeen betekent dat ook deze soort graan moet worden gezien als een mogelijk ingrediënt van de graan-maaltijden in TR04 en TR06, aangezien ook in deze tarwesoort de aleuronlaag slechts één cellaag dik is. In TR04 is het één-cellaag-dikke aleuronweefsel duidelijk ingebed tussen de langgerekte, longitudinale cellen van het pericarp en de resten van het zetmeelrijke endosperm (goed zichtbaar in figuren. 16.11a en 16.11b). Hoewel ook haver, gierst en rogge een enkele cellaag-dik aleuronweefsel ontwikkelen, kunnen die uitgesloten worden omdat geen van deze soorten in de archeobotanische assemblage van Medel of andere vroegneolithische vindplaatsen in ons land is aangetroffen (zie hoofdstuk 24).

TR25 (V17254) bevat talrijke fragmenten van transversale cellagen ingebed in een verder onspecifieke residu-matrix (figuur 16.12). De cellen zijn dunwandig en fijn gestippeld, wat aangeeft dat ze afkomstig zijn van de zemelen van eenkoorn, emmer en/of durumtarwe.<sup>3</sup>

Door de slechte conservering en de afwezigheid van verdere resten van zemelen was bij TR15 de soort determinatie slechts tot op zekere hoogte mogelijk (figuur 16.13). Aangezien niet met zekerheid was vast te stellen of het om één of meerdere aleuronlagen ging, komen in dit geval zowel gerst als tarwe (*Hordeum/Triticum*) in aanmerking als bestanddeel van dit residu.

#### *Aankoeksel met visresten (SEM-groep 2)*

In TR02 (V5497) zijn talrijke vischubben aanwezig. Ze waren al met de stereomicroscopie waarneembaar, vastzittend aan het oppervlak van het residu. Nadere bestudering onder de SEM-microscopie maakt duidelijk dat de schubben gefragmenteerd zijn en ook ingebed zijn in de matrix van het residu (figuur 16.14). De SEM-foto's tonen een duidelijk patroon van meerdere strepen aan de uiteinden van de afzonderlijke schubfragmenten. Helaas is het identificeren van vissoorten uitsluitend op basis van anatomische kenmerken van gefragmenteerde schubben niet mogelijk.

Met behulp van de SEM-determinatie zijn ook botfragmenten herkend, hoogstwaarschijnlijk van vis, die waren ingebed in de aankoekele van TR18 (V15676) en TR09 (V17549; figuur 16.15: respectievelijk links en rechts). Het gaat hierbij om kleine fragmenten van 0,5 (TR18) tot 2 mm (TR09). Het botfragment op de rechter foto vertoont parallelle barsten die waarschijnlijk ontstaan zijn onder invloed van hitte gedurende het koken.

#### *Aankoeksel met kruidachtig plantenweefsel (SEM-groep 3)*

In vier aankoekele, TR08 (V16213), TR12 (V16989), TR13 (V16578) en TR16 (V17588), zijn stengel- en bladfragmenten van kruidachtige planten aanwezig (figuur 16.16). Op de linker foto is de buitenste cellaag (epidermis) van een kruidachtige stengel of blad te zien (TR13). De rechter foto toont parenchymweefsel van een kruidachtige stengel (deels in dwarsdoorsnede), ingebed in het aankoeksel van TR08 (figuur 16.16).

## 16.4 Chemisch Onderzoek

### *Chemische screening met ATR-FTIR spectroscopie*

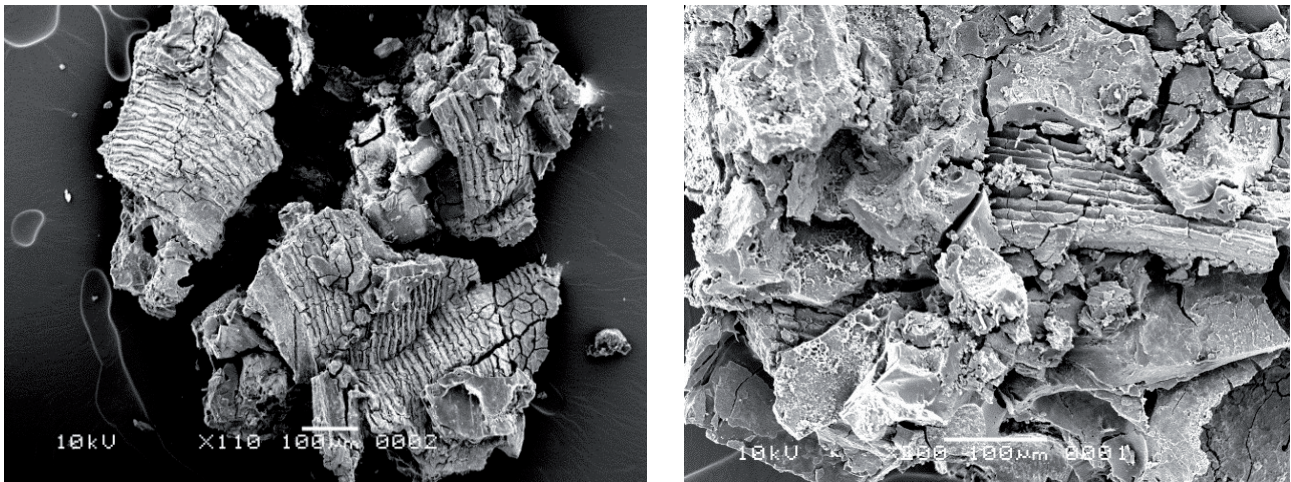
De eerste screening van de monsters werd doorgevoerd met *attenuated total reflectance* Fourier-transform infraroodspectroscopie (ATR-FTIR). FTIR is een snelle techniek voor een eerste screening van de algemene chemische samenstelling van een monster. FTIR maakt het mogelijk om de aanwezigheid van bepaalde chemische kenmerken in materialen aan te tonen. De ATR-toevoeging maakt het mogelijk donkergekleurde, vaste stoffen te analyseren zonder verdere chemische of mechanische voorbereidingshandelingen en is optimaal voor de analyse van kleine hoeveelheden (deels) verkoolde materialen. Met behulp van ATR-FTIR kan informatie verkregen worden over de aard, homogeniteit en conserveringsgraad van het monster.

### *Gedetailleerde chemische residu analyse met DTMS*

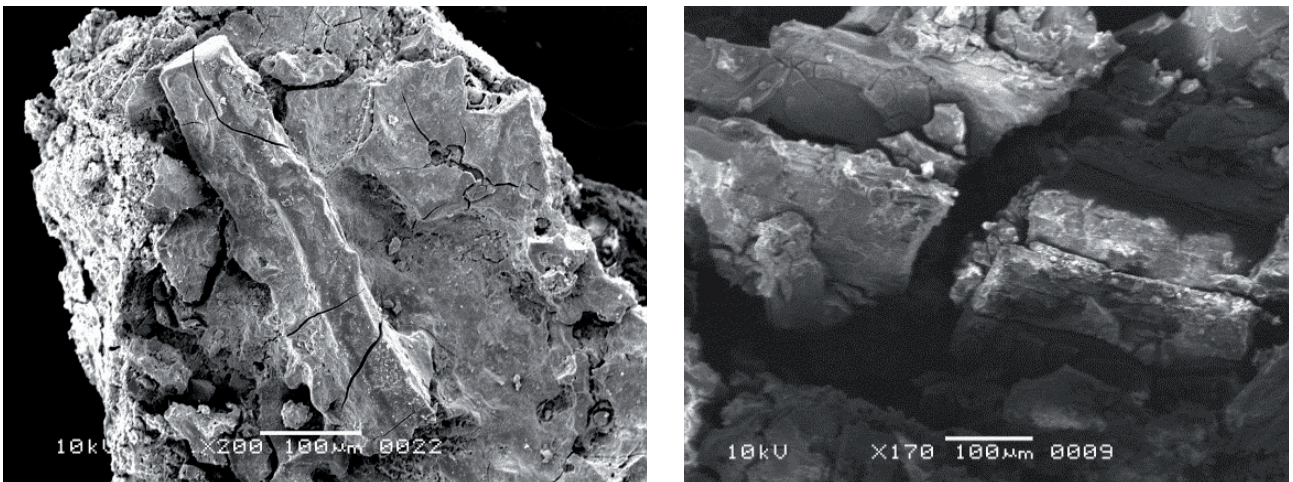
*Direct temperature-resolved mass spectrometry* (DTMS) is een krachtig instrument voor het bepalen van de chemische samenstelling van zeer kleine monsters van vaste organische mengsels. De chemische 'vingerafdruk' geeft informatie over een breed scala aan verbindingen zoals lipiden, wassen, terpenoïden, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), oligosachariden, kleine peptiden en eiwitfragmenten, evenals een hele reeks thermisch stabiele polymeren die zijn ontstaan tijdens verhitting van de organische verbindingen. In tegenstelling tot andere

3 Körber-Grohne & Piening 1980.

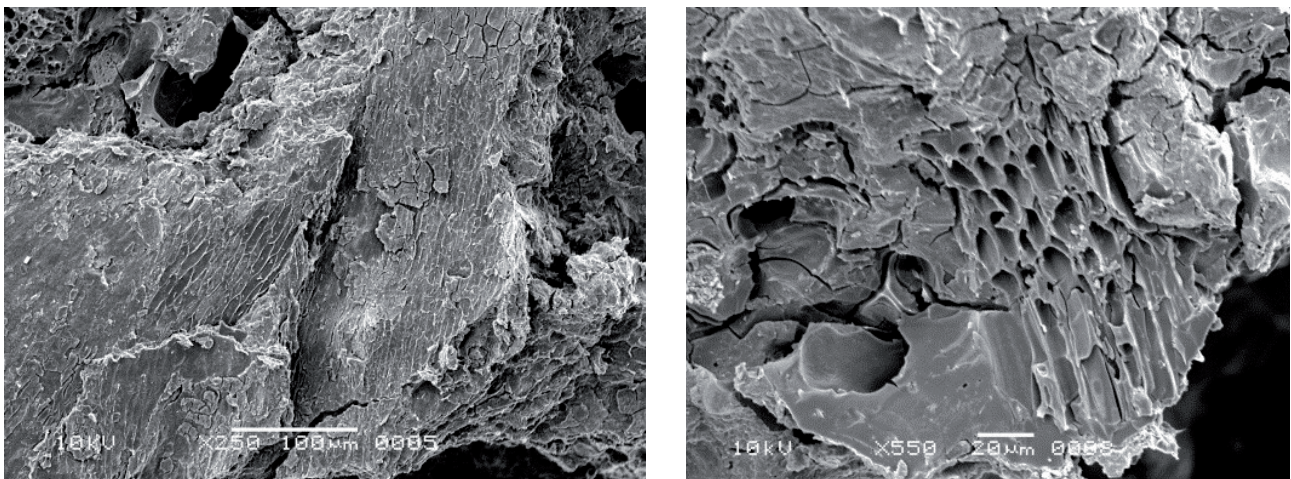




Figuur 16.14. SEM microfoto's van gefragmenteerde visschubben in de residu matrix (TR02, V5497, links en rechts). Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAAX Consult.



Figuur 16.15. SEM-foto's van kleine botfragmenten, hoogstwaarschijnlijk van vis, ingebed in het aankoeksel van TR18 (V15676, links) en TR09 (V17549, rechts). Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAAX Consult.



Figuur 16.16. SEM-foto's van (links) blad- of stengelepidermis (TR13, V16578) en (rechts) parenchymweefsel van een stengel (TR08, V16213), beide van kruidachtige planten, ingebed in het aankoeksel. Foto's: © L. Kubiak-Martens, BIAAX Consult.



analytische technieken die in de archeologie voor de analyse van organische residuen worden toegepast (zoals lipiden-analyse met gaschromatografische methoden) brengt DTMS het hele spectrum aan organische verbindingen in beeld.<sup>4</sup>

Recente toepassingen van directe massaspectrometrische technieken binnen de archeologie moeten vooral worden gezocht in de studie van gemengde organische vaste stoffen zoals verkoolde granen en erwten<sup>5</sup>, hars en pek-achtige stoffen,<sup>6</sup> verfstoffen<sup>7</sup> en voedselresten. Recent gecombineerd botanisch/chemisch organisch residu-onderzoek betreft onder andere onderzoek naar voedselresten uit verschillende neolithische vindplaatsen uit de enkelgrafcultuur in Noord-Holland,<sup>8</sup> de Swifterbant-cultuur<sup>9</sup> en de meeroever-nederzetting Pestenacker in Zuid Duitsland.<sup>10</sup>

#### *Monster preparatie en instrumenten*

Voor de ATR-FTIR analyse wordt een kleine hoeveelheid monster (circa 10 µg) op het diamant-venster van de ATR-unit gelegd en platgedrukt opdat het contact tussen het monstermateriaal en het diamantoppervlak van de spectrometer maximaal is. De FTIR-analyse werd uitgevoerd op een Fourier-transform Infrarood Spectrometer (*Thermo Fischer IS05*) uitgerust met een iD7 ATR-unit. De FTIR-analyse werd uitgevoerd in ATR-modus (het IR licht dringt circa 2-3 µm diep door in het monster). De resolutie is 4 cm<sup>-1</sup> en de golflengte range is 4000-550 cm<sup>-1</sup>. Per meting werden in totaal 64 scans verzameld, opgeslagen en bewerkt met behulp van OMNIS-software.<sup>11</sup> De ATR-spectra zijn met behulp van de functies 'ATR correct', 'Automatic Baseline Correct' en 'Transmissie' omgezet in de getoonde spectra.

Voorafgaande aan de DTMS-analyse is een kleine hoeveelheid monster (50 µg) gehomogeniseerd in circa 5 µl methanol. Een deel (2-5 µl) van deze suspensie werd op het filament van de massaspectrometer gebracht en gedroogd voorafgaande aan de analyse. De DTMS-analyse werd uitgevoerd met behulp van een ISQ 7000 *Thermo Scientific single quadrupole massspectrometer* uitgerust met een *Direct Exposure Probe* (DEP) van *Thermo Scientific* en de daarbij behorende *direct probe controller*. De brontemperatuur is 250 °C, het pyrolyse programma begint met een stroom van 0 mA (5 s) en stijgt geleidelijk naar 1000 mA (met 10 mA/s) om vervolgens op 1000 mA te blijven voor de laatste 20 seconden. De elektronen-ionisatie-energie was 18 eV, de *scanning range* was *m/z* 45-1000 (*m/z* is de eenheid van massa) en de scanningsnelheid was vijf scans per seconde. Dataverzameling en -verwerking zijn gedaan met behulp van Xcalibur software.<sup>12</sup>

### **16.4.1 ATR-FTIR resultaten**

#### *FTIR-karakteristieken*

Van de 25 residuen zijn 24 stuks drie keer of vaker met ATR-FTIR gemeten om de mate van homogeniteit binnen het monsters te bepalen. De chemische variatie binnen de monsters is zeer beperkt, hetgeen betekent dat de monsters chemisch gezien homogeen zijn. Alle FTIR-spectra tonen een goede resolutie. De resultaten zijn gepresenteerd aan de hand van een selectie van FTIR-spectra (figuren 16.17, 16.18 en 16.19) en samengevat in tabel 16.2.

4 Voor meer uitleg over het gebruik van massaspectrometrie in archeologisch onderzoek zie Colombini & Modugno 2009.

5 Braadbaart 2004.

6 Regert & Rolando 2002; Modugno *et al.* 2006; Ribechini *et al.* 2009; Oudemans *et al.* 2019.

7 Selvius DeRoo & Armitage, 2011.

8 Oudemans & Kubiak-Martens 2012, 2013, 2014; Kubiak *et al.* 2015.

9 Raemaekers *et al.* 2013.

10 Oudemans *et al.* 2019.

11 FTIR-metingen zijn uitgevoerd bij Kenaz Consult & Laboratory in Berlijn.

12 De DTMS-metingen werden uitgevoerd in het analytisch laboratorium van het Cologne Institute of Conservation Sciences (CICS) van de Cologne University of Applied Sciences in Keulen, Duitsland.

De FTIR-spectra zijn op basis van chemische kenmerken in drie groepen verdeeld, waarvan de eerste twee elk uit twee subgroepen bestaan:

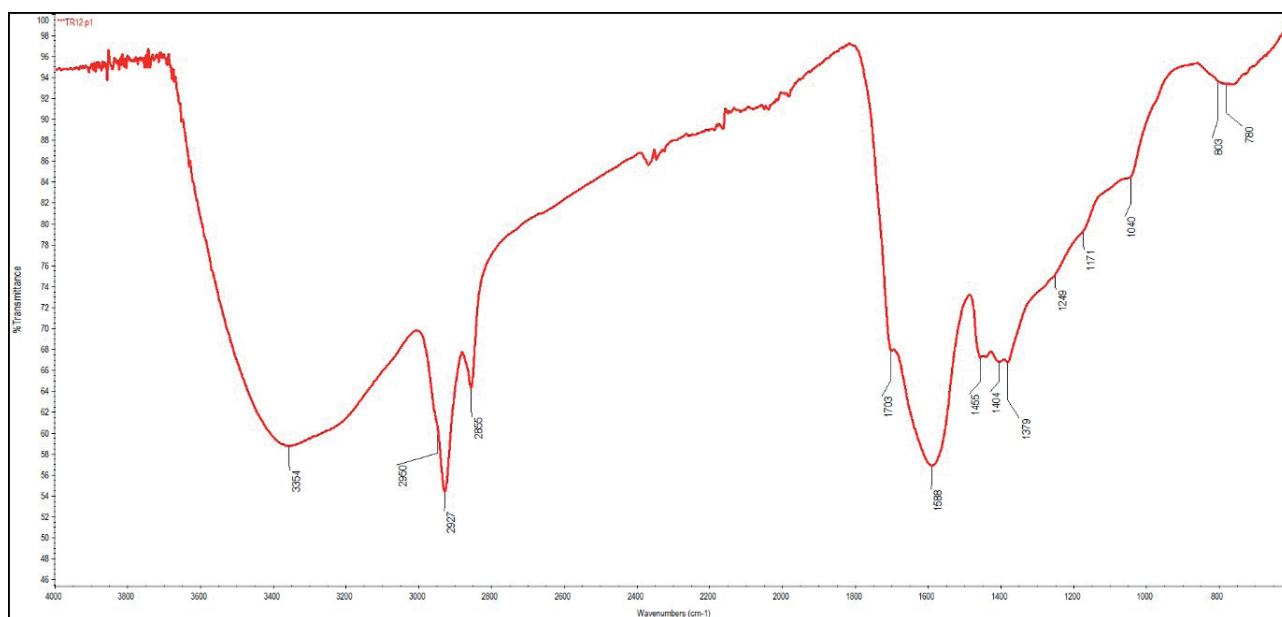
1. Groep A omvat tien residuen die worden gekenmerkt door een significant signaal voor alifatische componenten. De residuen uit groep A1 (TR01, TR04, TR05, TR06, TR08, TR12 en TR23) tonen tevens indicatoren voor proteïnen. In groep A2 (TR07, TR14 en TR16) ontbreken de aanwijzingen voor proteïnen.
2. Groep B bestaat uit dertien residuen die slechts weinig (subgroep B1) of geen (subgroep B2) alifatische componenten bevatten. Subgroep B1 bestaat uit TR02, TR10, TR13, en TR20; subgroep B2 uit TR03, TR09, TR11, TR15, TR17, TR18, TR19 en TR22.
3. Groep C bevat slechts één residu (TR24) dat geen organische kenmerken vertoont, maar wel silicaten uit de bodem of uit de klei van het aardewerk.

Van elke subgroep wordt een representatief residu in detail besproken. Het residu uit groep C, dat geen informatie over de originele potinhoud verschaft, wordt verder niet behandeld.

#### *FTIR-groep A1: alifatische componenten en verhitte proteïnen (TR12)*

Groep A1 wordt gerepresenteerd door residu TR12 (zie ook tabel 16.2). Het FTIR-spectrum (figuur 16.17) toont vooral signalen voor alifatische verbindingen en gedegradeerde proteïnen. Sterke signalen voor alifatische verbindingen zijn te zien als methyl en methyleen banden in het gebied 2960 tot 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Mogelijk zijn de alifaten voor een deel aanwezig in de vorm van lipiden, maar het ontbreken van een hiervoor significante piek bij 1760-1740  $\text{cm}^{-1}$  (van de carbonylgroep in lipiden) geeft aan dat de alifaten vooral in andere vorm aanwezig zijn.

Opvallend is de combinatie van een hoge piek bij 1588  $\text{cm}^{-1}$  en een kleinere een piek bij 1390  $\text{cm}^{-1}$ , die afkomstig zijn van organische carboxylaatzouten ( $[\text{O}=\text{C}-\text{O}]^{-1}$ ). Deze zouten, zoals calciumcarboxylaat, kunnen ontstaan wanneer vetzuren of alifatische proteïnen reageren met bodemcomponenten. De carboxylaatzouten kunnen worden gezien als gedegradeerde lipiden of proteïnen. Helaas zijn de oorspronkelijke vetzuren of proteïnen niet meer te identificeren.



*Figuur 16.17. FTIR-spectrum van TR12 weergegeven in transmissie. Uitgezet is de relatieve intensiteit van de transmissie (Y-as) tegen het golfgetal in  $\text{cm}^{-1}$  (X-as). Pieken zijn aangegeven met het betreffende golfgetal.*



| monsters           |                                                                  |                  | TR01 | TR02 | TR03 | TR04 | TR05 | TR06 | TR07 | TR08 | TR09 | TR10 | TR11 | TR12 |
|--------------------|------------------------------------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| FTIR-groep         |                                                                  |                  | A1   | B1   | B2   | A1   | A1   | A1   | A2   | A1   | B2   | B1   | B2   | A1   |
| transmissie-banden | kenmerkend golfgetal                                             |                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mi                 | OH in kristalwater                                               | 3620-3600        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
|                    | O-H (s) en N-H (s)                                               | 3365-3339        | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | ++   |
| Al                 | C-H3 (s)                                                         | 2954, 2872       | +    | +/-  | -    | +    | +    | ++   | +    | +    | -    | -    | -    | ++   |
| Al                 | C-H2 (s)                                                         | 2929, 2856       | +++  | +    | +/-  | ++   | +++  | ++   | ++   | +++  | +/-  | +/-  | +/-  | +++  |
| L                  | C=O(OH) (s)                                                      | 1750-1740        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pr                 | Amide I                                                          | 1650 (1680-1630) | +/-  | -    | -    | +    | +/-  | +    | -    | +/-  | -    | -    | -    | ++   |
|                    | water                                                            | 1640             | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
|                    | C=C (skel. v) arom. ring en [O=C-O]- (s) in carboxylaats overlap | 1600-1550        | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | ++   | ++   | ++   | ++   | +++  |
| Ar                 | C=C (skel. v) in arom ring.                                      | 1600-1585        | -    | -    | -    | +    | -    | -    | +    | -    | -    | -    | -    | +    |
| Pr                 | Amide II                                                         | 1550 ± 30        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pr                 | Amide III                                                        | 1450 ± 30        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Al                 | C-H (b) in alifatisch                                            | 1458-1442        | +/-  | -    | -    | +    | +/-  | +    | +/-  | +/-  | -    | -    | -    | ++   |
| Pr                 | C-H (b) en [O=C-O]- (s) in proteïnen                             | 1420-1400        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +    |
|                    | [O=C-O]- (s) in carboxylaats                                     | 1390 ± 40        | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   |
| Ar                 | C-H (def. v.) arom.                                              | 1262-1256        | +/-  | -    | +/-  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +/-  |
| S                  | SO42- (s)                                                        | 1166             | +/-  | -    | -    | -    | +    | -    | +    | +    | -    | +/-  | +    | +/-  |
| Si                 | Si-O(-Si) (s)                                                    | 1100-1000        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| F                  | Fosfaten                                                         | 1092 & 1032      | +    | +    | +    | +    | ++   | ++   | +    | ++   | +/-  | +/-  | +    | +/-  |
| Si                 | Si-OH (s) in Kwarts                                              | 912              | -    | +/-  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +/-  | -    |
| F                  | HPO42- (s)                                                       | 875              | -    | -    | -    | -    | +/-  | +/-  | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Si                 | Silica                                                           | 796 & 779        | +/-  | +/-  | +/-  | +/-  | ++   | +/-  | +    | +    | -    | +/-  | +/-  | -    |
| Al                 | (CH2)n (r) in n>7                                                | 720-723          | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Mi                 | OH in klei                                                       | 696              | +/-  | +/-  | +/-  | +/-  | +    | +/-  | +    | +    | -    | +/-  | +/-  | -    |

| monsters           |                                                                  |                  | TR13 | TR14 | TR15 | TR16 | TR17 | TR18 | TR19 | TR20 | TR21 | TR22 | TR23 | TR24 |
|--------------------|------------------------------------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| FTIR-groep         |                                                                  |                  | B1   | A2   | B2   | A2   | B2   | B2   | B2   | B1   | B2   | B1   | A1   | C    |
| transmissie-banden | kenmerkend golfgetal                                             |                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Mi                 | OH in kristalwater                                               | 3620-3600        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +    |
|                    | O-H (s) en N-H (s)                                               | 3365-3339        | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | ++   |
| Al                 | C-H3 (s)                                                         | 2954, 2872       | +/-  | +    | -    | +/-  | -    | -    | +/-  | +/-  | -    | -    | ++   | -    |
| Al                 | C-H2 (s)                                                         | 2929, 2856       | +/-  | ++   | -    | ++   | +/-  | +/-  | +/-  | +    | +/-  | +/-  | +++  | -    |
| L                  | C=O(OH) (s)                                                      | 1750-1740        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pr                 | Amide I schouder                                                 | 1650 (1680-1630) | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +/-  | -    | -    | ++   | -    |
|                    | water                                                            | 1640             | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +    |
|                    | C=C (skel. v) arom. ring en [O=C-O]- (s) in carboxylaats overlap | 1600-1550        | +++  | +++  | ++   | ++   | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | +++  | -    |
| Ar                 | C=C (skel. v) in arom ring.                                      | 1600-1585        | -    | -    | -    | +    | +    | -    | +    | -    | -    | +    | +    | -    |
| Pr                 | Amide II                                                         | 1550 ± 30        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Pr                 | Amide III                                                        | 1450 ± 30        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Al                 | C-H (b) in alifatisch                                            | 1458-1442        | -    | -    | -    | +/-  | -    | -    | -    | +/-  | -    | +/-  | +    | -    |
| Pr                 | C-H (b) en [O=C-O]- (s) in proteïnen                             | 1420-1400        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | ++   | -    |
|                    | [O=C-O]- (s) in carboxylaats                                     | 1390 ± 40        | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | ++   | +/-  | -    |
| Ar                 | C-H (def. v.) arom.                                              | 1262-1256        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +/-  | +/-  | -    | +    | -    |
| S                  | SO42- (s)                                                        | 1166             | -    | -    | -    | +/-  | +/-  | -    | -    | +/-  | +/-  | -    | +    | +    |
| Si                 | Si-O(-Si) (s)                                                    | 1100-1000        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +++  |
| F                  | Fosfaten                                                         | 1092 & 1032      | +    | ++   | ++   | +/-  | +    | +/-  | ++   | ++   | +    | +/-  | ++   | -    |
| Si                 | Si-OH (s) in Kwarts                                              | 912              | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| F                  | HPO42- (s)                                                       | 875              | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +    | +    | -    | -    | -    | -    |
| Si                 | Silica                                                           | 796 & 779        | -    | +/-  | +/-  | +/-  | +/-  | -    | +/-  | +/-  | +/-  | -    | +/-  | ++   |
| Al                 | (CH2)n (r) in n>7                                                | 720-723          | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | +/-  | -    | +/-  | -    |
| Mi                 | OH in klei                                                       | 696              | -    | +/-  | +/-  | +/-  | +/-  | -    | +/-  | +/-  | +/-  | -    | +/-  | ++   |

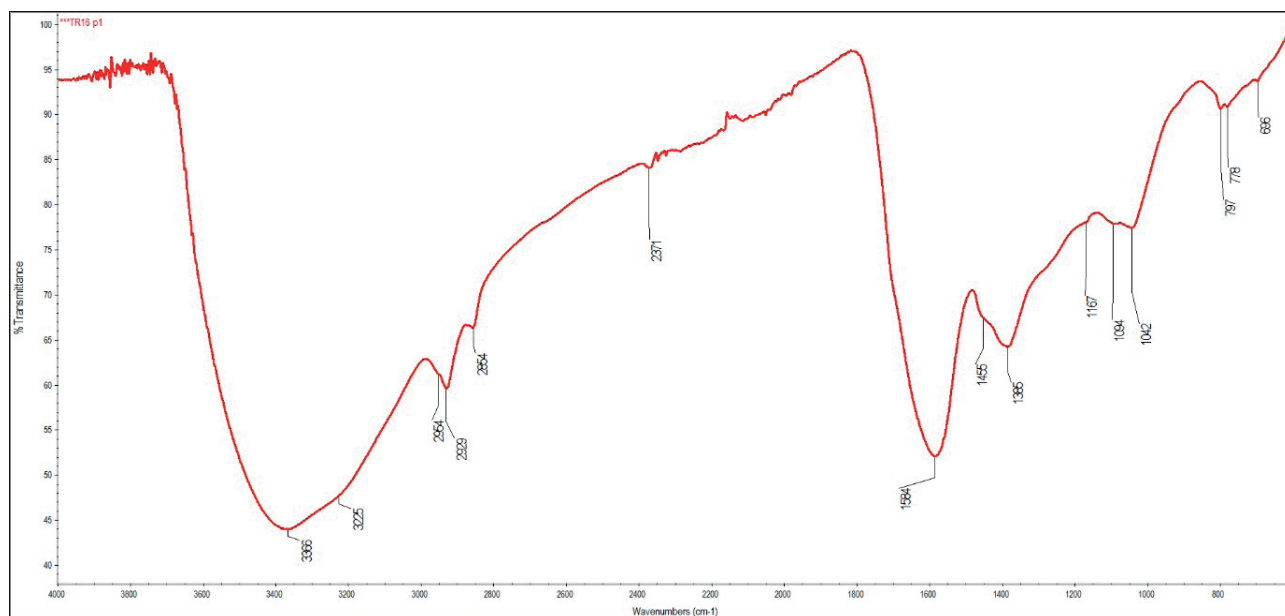
Tabel 16.2. ATR-FTIR-resultaten. De relatieve intensiteiten van de FTIR-transmissiebanden zijn afgebeeld (s = stretch, b = buiging, v = vibratie – o.a. rocking, scissoring, wagging, twisting – def. v. = deformatie vibratie, skel. v. = skelet vibratie) in vijf categorieën (-: afwezig, +/-: minimaal, +: gemiddeld, ++: sterk en +++: zeer sterk). Voor de identificatie van de banden (Mi = mineralen, Pr = proteïnen, Al = alifatische componenten zoals vetzuren, proteïnen, of wassen; L = lipiden; Ar = aromatische componenten; S = sulfaten; Si = silicaten en F = fosfaten) zijn diverse referenties gebruikt (o.a. Derrick et al. 1999; Vahur et al. 2016).

Naast de alifatische verbindingen zijn enige signalen voor proteïnen te zien. Proteïnen zijn in FTIR-spectra te herkennen aan de transmissie band Amide I ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) in combinatie met Amide II ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) en de alifatische C-H methyl band Amide III ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) en een N-H stretch band (gecentreerd rondom  $3350\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>13</sup> In het spectrum van TR12 is slechts een lichte verhoging te zien rond  $1650\text{ cm}^{-1}$  alsmede enkele alifatische C-H methyl banden Amide III ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) en een piek voor carboxylaatzouten gevormd uit proteïnen bij  $1420\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ . De Amide II band is in dit residu niet zichtbaar, maar de brede band tussen  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  toont duidelijke centrering rond  $3350\text{ cm}^{-1}$ , hetgeen betekent dat er een belangrijk N-H component aanwezig is, die afkomstig is van proteïnen. Duidelijke aanwijzingen voor intacte polysachariden (C-O en C-O-C vibraties bij  $1030$  en  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) zijn niet te identificeren, aangezien ze overlappen met de aanwezige banden voor fosfaten uit de bodem ( $1092$  en  $1030\text{ cm}^{-1}$ ).

Waarschijnlijk is de piek voor organische carboxylaatzouten bij  $1588\text{ cm}^{-1}$  een gecombineerde, overlappende piek, die mede gevormd wordt door een piek voor aromatische ring-resonanties. Deze pieken hebben beide een maximum rond  $1590\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  en zijn in dit gemengde residu moeilijk van elkaar onderscheiden. De aanwezigheid van aromatische elementen wordt ook bevestigd door een kleine aromatische C-H bending-resonantie bij  $1265\text{ cm}^{-1}$ . De FTIR-analyse toont kenmerken van in de bodem veranderde componenten die mogelijk afkomstig zijn van vetten of eiwitten en overblijfselen van verhitte eiwitten.

#### FTIR-groep A2: alifatische componenten (TR16)

Groep A2 wordt gerepresenteerd door residu TR16. Het FTIR-spectrum (figuur 16.18) lijkt in veel opzichten op dat van TR12. De opvallende pieken rond  $1585\text{ cm}^{-1}$  en  $1390\text{ cm}^{-1}$  zijn ook hier aanwezig in combinatie met methyl en methyleen banden in het gebied  $2960$  tot  $2850\text{ cm}^{-1}$ . De signalen voor gedegradeerde proteïnen zijn echter voor het overgrote deel verdwenen. De brede band tussen  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  toont ook hier een centrering rond  $3350\text{ cm}^{-1}$ , hetgeen betekent dat er een N-H component aanwezig is afkomstig van proteïnen. Duidelijke aanwijzingen voor intacte polysachariden (C-O en C-O-C vibraties bij  $1030$  en  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) zijn ook hier niet herkenbaar. Er zijn enige resonanties die wijzen op de aanwezigheid van bodemcomponenten zoals sulfaten ( $1166\text{ cm}^{-1}$ ), fosfaten ( $1092$  en  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) en silicaten (doublet bij  $796$  en  $779\text{ cm}^{-1}$  en  $696\text{ cm}^{-1}$ ). De FTIR-analyse laat kenmerken zien van in de bodem veranderde componenten die mogelijk afkomstig zijn van vetten of eiwitten. Duidelijke kenmerken van intacte eiwitten zijn niet aanwezig.



Figuur 16.18. FTIR-spectrum van TR16 weergegeven in transmissie. Uitgezet is de relatieve intensiteit van de transmissie (Y-as) tegen het golfgetal in  $\text{cm}^{-1}$  (X-as). Pieken zijn aangegeven met het betreffende golfgetal.

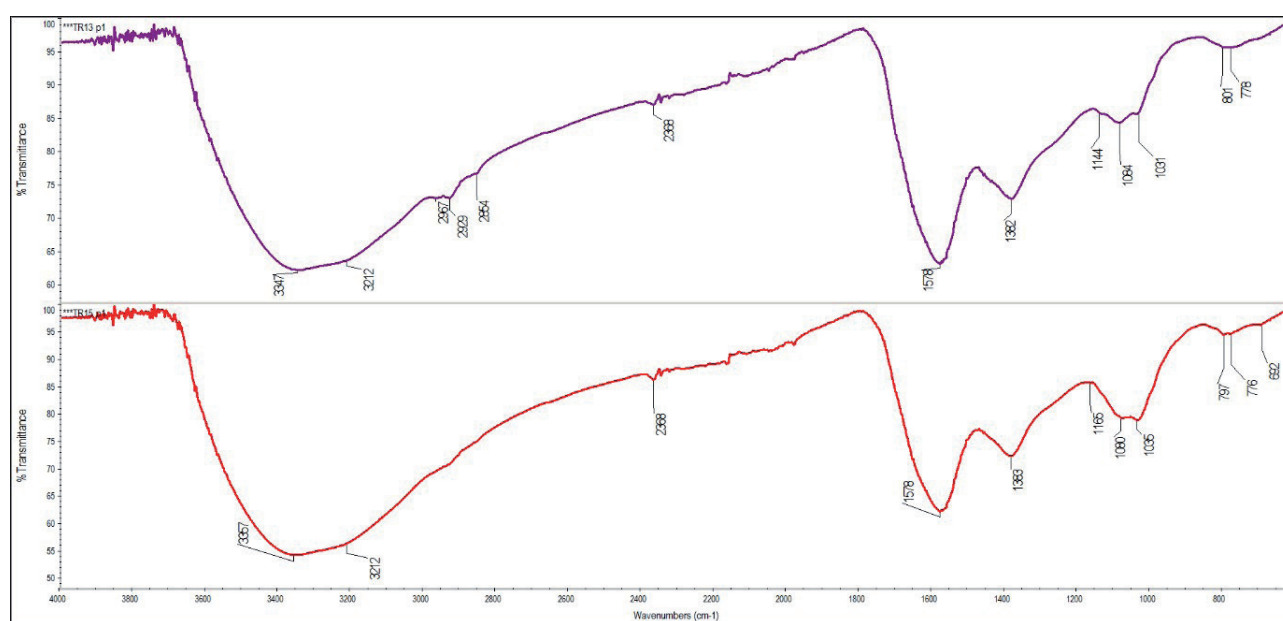


*FTIR-groep B: weinig (TR13) of geen (TR15) alifatische componenten.*

De spectra uit deze groep worden voor een groot deel bepaald door sterk vergane resten van organische componenten en door gedegradeerde, niet nader te duiden, aromatische componenten die ontstaan zijn door verhitting.

Groep B1 wordt gerepresenteerd door TR13 (figuur 16.19: boven). De spectra tonen wel de pieken rond  $1585\text{ cm}^{-1}$  en  $1390\text{ cm}^{-1}$  en kleine hoeveelheden methyl en methyleen banden in het gebied  $2960$  tot  $2850\text{ cm}^{-1}$ . De brede band tussen  $3600$ - $3200\text{ cm}^{-1}$  toont nog steeds een centrering rond  $3350$ , hetgeen wel nog op een N-H component wijst. Verdere resonanties zijn toe te schrijven aan bodemcomponenten zoals sulfaten ( $1166\text{ cm}^{-1}$ ), fosfaten ( $1092$  en  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) en silicaten (doublet bij  $796$  en  $779\text{ cm}^{-1}$  en  $696\text{ cm}^{-1}$ ).

Groep B2 wordt gerepresenteerd door spectra voor TR15 (figuur 16.19: onder), die slechts verwaarloosbare alifatische signalen bevatten.



*Figuur 16.19. FTIR-spectra voor een residu uit groep B1 (TR13, boven, lila) en groep B2 (TR15, onder, rood) weergegeven in transmissie. Uitgezet is de relatieve intensiteit van de transmissie (Y-as) tegen het golfgetal in  $\text{cm}^{-1}$  (X-as). Pieken zijn aangegeven met het betreffende golfgetal.*

#### Het FTIR-onderzoek samengevat

Het FTIR-onderzoek heeft uitgewezen dat tien van de 24 residuen nog indicatieve organische signalen voor alifatische componenten (uit lipiden of proteïnen) en/of indicatoren voor verhitte proteïnen bevatten. De overige 14 residuen bevatten alleen nog maar sterk vergane resten van organische componenten en niet nader te duiden aromatische componenten die gedurende verhitting ontstaan zijn. Algemeen kan worden gesteld dat een aanzienlijk deel van de residuen sterk gedegradiseerd is. Hoogstwaarschijnlijk is de sterke degradatie deels veroorzaakt door de vorming van carboxylaatzouten die in arme, droge en/of alkalische bodems kunnen ontstaan. In Medel betreft het droge en alkalische zandige kleien.

#### 16.4.2 DTMS-resultaten

Tien residuen, acht van de A-groep en twee van de B1-groep, zijn nader onderzocht met behulp van DTMS. De twee residuen uit de B1 groep waren weliswaar chemisch minder veelbelovend, maar werden gekozen vanwege de interessante SEM uitkomsten. De resultaten van de DTMS-analyses zijn zichtbaar als series massaspectra met daarin specifieke massa's die de aanwezigheid van bepaalde organische verbindingen in de archeologische residuen aantonen.<sup>14</sup> Hierdoor is het mogelijk per residu verschillende groepen organische verbindingen te scoren (tabel 16.3). Vier residuen (TR04, TR06, TR12 en TR23) verschaffen aanvullende informatie over de potinhoud. De overige residuen (TR01, TR02, TR08, TR13, TR14 en TR16) bevatten te weinig informatief organisch materiaal,

hetgeen zichtbaar is in lage waarden voor de cumulatieve intensiteit van de gehele DTMS-meting (tabel 16.3).<sup>15</sup> Het aankoeksel van de kom (TR01) is voor SEM-analyse niet geschikt bevonden en DTMS-analyse laat zien dat sprake is van thermische gedegrademd materiaal zonder duidelijk identificeerbare componenten. Over het gebruik van de kom kan dus niets gezegd worden.

| monster | DTMS-code<br>191119 | cumulatieve<br>intensiteit | TIC max   | lipiden |     |      | proteïnen |     | polysachariden |     | verkoold |   | contaminaties   | DTMS-groep |
|---------|---------------------|----------------------------|-----------|---------|-----|------|-----------|-----|----------------|-----|----------|---|-----------------|------------|
|         |                     |                            |           | VVZ     | OVZ | St   | PP        | PC  | PS             | PSC | O        | E |                 |            |
| TR01    | 12:50               | L: 108x                    | 1,00      | -       | -   | -    | -         | +/- | -              | -   | -        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR02    | 13:08               | L: 82x                     | 0,91      | -       | -   | -    | -         | +/- | -              | -   | -        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR04    | 13:48               | H: 431x                    | 0,91/0,96 | -       | -   | -    | +         | +   | +/-            | +   | +        | + | Ph, PP, O       | 1          |
| TR06    | 16:03               | M: 222x                    | 0,86      | -       | -   | -    | -         | +   | -              | +   | +        | + | Ph, PP, O       | 1          |
| TR08    | 16:26               | L: 88x                     | 0,92      | -       | -   | -    | -         | +/- | -              | -   | -        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR12    | 16:42               | H: 693x                    | 0,61/0,88 | +       | +   | +, D | -         | +   | -              | +   | -        | + | S, Ph,<br>PP, O | 2          |
| TR13    | 17:05               | L: 21x                     | 0,90      | -       | -   | -    | -         | +   | -              | -   | +        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR14    | 17:24               | L: 128x                    | 0,87      | -       | -   | -    | -         | +/- | -              | -   | -        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR16    | 17:45               | L: 189x                    | 0,45/0,92 | -       | -   | -    | -         | +/- | -              | -   | -        | + | Ph, PP, O       | -          |
| TR23    | 18:02               | H: 450x                    | 0,45/0,85 | +       | +   | +, D | +/-       | +/- | -              | +   | -        | + | Ph, PP, O       | 2          |

Tabel 16.3. DTMS-resultaten. Weergegeven is de aan- of afwezigheid van DTMS-indicatoren voor verschillende groepen chemische verbindingen: VZ = vrije vetzuren (waarbij V = verzadigd en O = onverzadigd); AG = acylglyceriden; St = sterolen (waarbij P = plantaardig en D = dierlijk); PP = indicatoren voor intacte proteïnen of peptiden; PC = verkoolde proteïnen en aminozuren; PS = indicatoren voor intacte polysacharide-fragmenten; PSC = verkoolde polysachariden; contaminaties = vervuiling (zoals Ph = phthalaten en PP = polypropyleen uit plastic, S = zwavelverbindingen uit de bodem en O = onbekend).

De vier residuen die genoeg organisch materiaal bevatten om de potinhoud (deels) te identificeren, zijn op basis van hun chemische samenstelling onderverdeeld in twee groepen. Groep 1 (TR04 en TR06) is gekenmerkt door de aanwezigheid van verkoolde polysachariden en proteïnen, maar bevat geen vetten of cholesterol. Groep 2 (TR12 en TR23) is gekenmerkt door de aanwezigheid van vetzuren en cholesterol en een mengsel van verkoolde polysachariden en proteïnen.

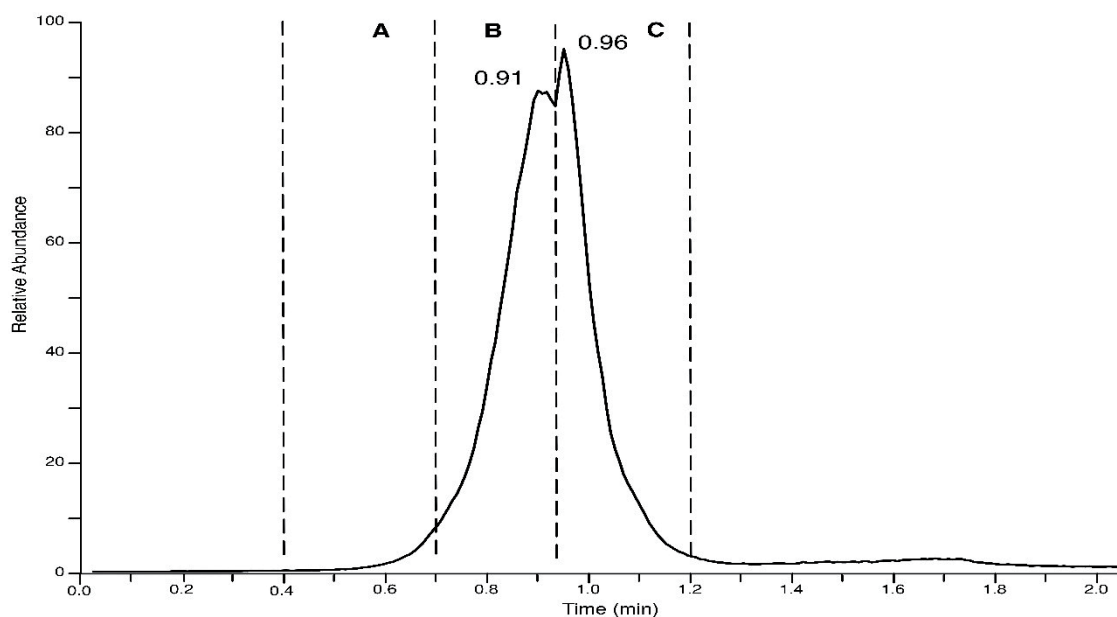
De DTMS-resultaten van een representant uit elke groep worden hieronder in detail besproken.

#### DTMS-groep 1: verkoolde polysachariden en proteïnen (TR04)

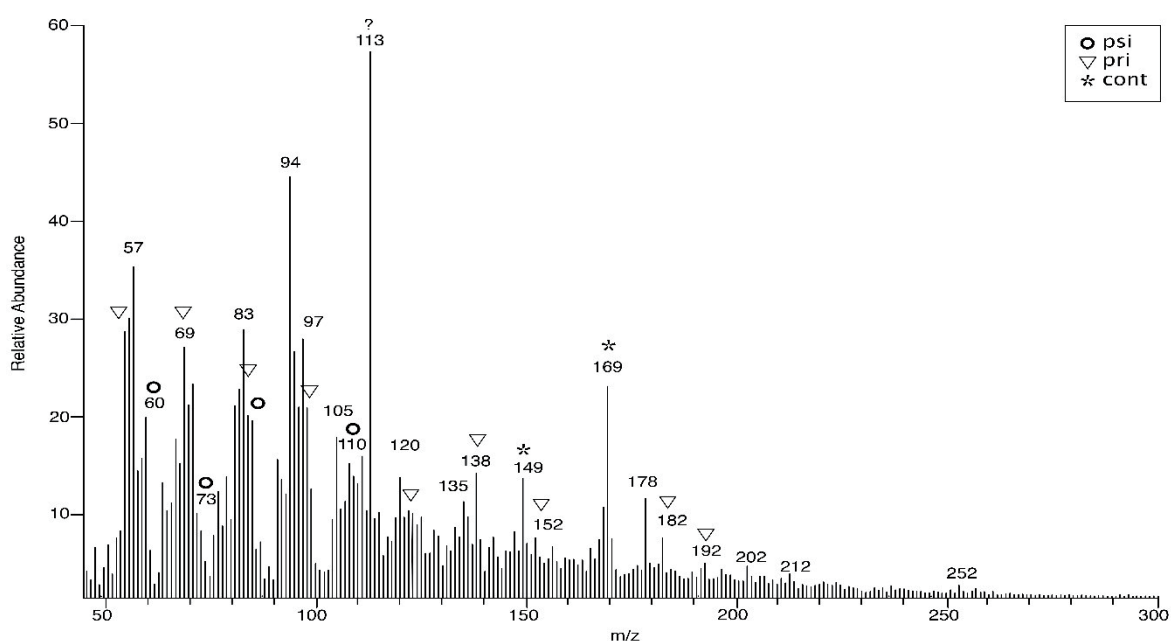
De DTMS-resultaten van TR04 zijn samengevat in tabel 16.3 en worden geïllustreerd aan de hand van de DTMS total ion current (TIC) (figuur 16.20) en twee massaspectra (figuren 16.21 en 16.22). De hoogte van het TIC-sigitaal en de vorm van de piek geven aan dat het residu veel, relatief sterk verkoold organisch materiaal bevat en vrij homogeen van aard is. De desorptie-fase (gebied A, tijd 0.40-0.70 minuten) toont geen duidelijke verhoging, hetgeen betekent dat er weinig vluchtige verbindingen (zoals lipiden) aanwezig zijn. De daaropvolgende pyrolyse-fase kan worden onderverdeeld in de vroege pyrolyse-fase (gebied B, tijd 0.70-0.94) en de late pyrolyse-fase (gebied C, tijd 0.94-1.20) en toont markers voor de grotere, niet vluchtige verbindingen zoals proteïnen, polysachariden en gecondenseerde componenten ontstaan door verhitting.

<sup>15</sup> Cumulatieve intensiteit van een DTMS-meting is een indicatie van het organisch gehalte van het residu ten opzichte van een blanco meting zonder monster waarbij H = hoog (>250 x), M = medium (250-120 x) en L = laag (< 120 x); TIC max = de tijd waarop de Total Ion Current haar maximum bereikt (in minuten).





Figuur 16.20. De total ion current (TIC) van residu TR04 toont de relatieve intensiteit van de vrijgekomen ionen over de gehele meettijd (in minuten). De TIC toont vrijwel geen verhoging in het desorptie-gebied (gebied A, tijd 0.40-0.70 minuten). De pyrolyse-fase toont twee pieken, één piek met een vroeg maximum (gebied B, tijd 0.70-0.94 minuten) en een latere piek (gebied C, tijd 0.94-1.20 minuten).



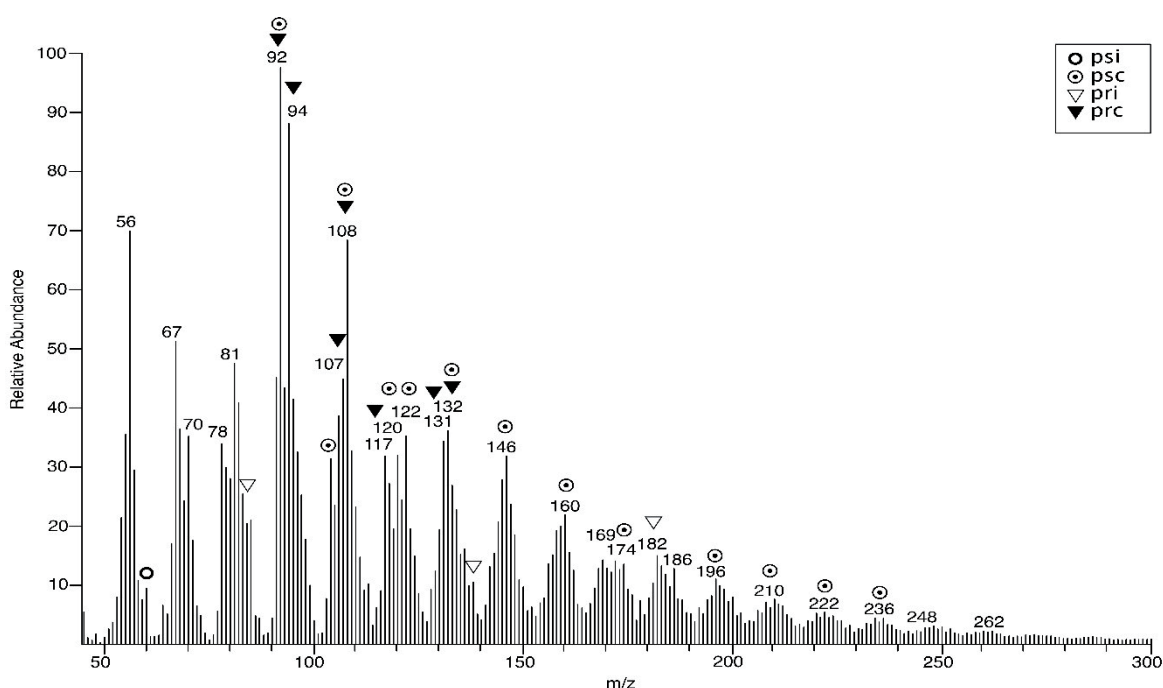
Figuur 16.21. DTMS-spectrum van de desorptie-fase (gebied A, tijd 0.40-0.70) van residu TR04. Indicatieve markers zijn aangegeven: psi = intacte polysachariden, pri = intacte peptiden en proteïnen en cont = contaminerende componenten zoals phthalaten. Amino-zuren zijn niet apart aangegeven maar herkenbaar aan de massawaarden.

Het massaspectrum van het desorptiegebied A (tijd 0.40-0.70; figuur 16.21) wordt gedomineerd door massa  $m/z$  113, die van onbekende oorsprong is. De waarde  $m/z$  113 suggereert de aanwezigheid van een stikstof atoom (N) in het fragment, zoals aanwezig in eiwitten. Mogelijk is het een cyclisch nitraat fragment ( $H_8C_4NC=O(CH_2)'$ ) afkomstig van pyrrolidines of acylpyrrolidines die uit eiwitten kunnen worden gevormd.<sup>16</sup> Mogelijk is de piek ook terug te voeren op de aanwezigheid van chitine uit bacteriële celwanden, dat bij pyrolyse amidofuranen en amidopyranones vormt.<sup>17</sup> In dat geval zou sprake zijn van contaminatie met bacteriën.

<sup>16</sup> Anderson 1978.

<sup>17</sup> Boon et al. 1978.

Naast deze onbekende piek zijn veel markers aanwezig voor eiwitten. Zowel markers voor intacte proteïnen ( $m/z$  55, 57, 69, 138, 152, 182 en 192) als ook vele markers voor aminozuren ( $m/z$  55, 56, 67, 69, 83, 97, 105 en 120) zijn zichtbaar.<sup>18</sup> Een minimale hoeveelheid markers voor intacte polysachariden ( $m/z$  60, 73, 85 en 110) en contaminerende phthalaten ( $m/z$  149 en 169) zijn ook zichtbaar in het spectrum. Er zijn geen significante signalen voor intacte lipiden (acylglyceriden), vrije vetzuren of sterolen te zien. De massaspectra van de vroege en late pyrolyse-fasen lijken veel op elkaar en verschillen alleen in de relatieve hoeveelheid waarin componenten voorkomen. Het spectrum voor de gehele pyrolyse-fase is zichtbaar in figuur 16.22. Het massaspectrum worden vooral bepaald door de aanwezigheid van vele markers voor thermisch gedegradeerde polysachariden en proteïnen. Indicatoren voor intacte peptiden en proteïnen zijn nog minimaal aanwezig ( $m/z$  55, 69, 84, 138 en 182). Markers voor thermisch gedegradeerde proteïnen zoals alkylphenolen en alkylbenzenen ( $m/z$  92, 94, 107, 108, 122 en 131) en heterocyclische stikstofverbindingen ( $m/z$  117 en 131) evenals individuele aminozuren ( $m/z$  70, 83 en 120) zijn al duidelijk zichtbaar. Ook markers voor thermisch gedegradeerde polysachariden zijn in grote hoeveelheden aanwezig, zoals alkylated benzofuranen ( $m/z$  132, 146, 160 en 174), dibenzofuranen ( $m/z$  182, 196 en 210), aromatische alkylbenzocomponenten ( $m/z$  92 en 104) en alkyl-phenolen ( $m/z$  108 en 122).<sup>19</sup> Tevens is in het hogere massagebied ( $m/z$  200 en hoger) sprake van een patroon dat duidelijk zowel even als oneven massa's bevat in gelijke intensiteit. Een dergelijk beeld wijst op de aanwezigheid van een mengsel van thermisch gedegradeerde koolhydraten en stikstofrijke fragmenten zoals in verkoolde eiwitten aan te treffen is. Koolhydraten zijn vrijwel altijd afkomstig van plantaardig materiaal zoals zetmeel of suikers (knollen, wortels, graan of vruchten). Eiwitten kunnen zowel afkomstig zijn van dierlijke materialen (vis, vlees, huid, hoorn, wol, melkproducten) als van plantaardige materialen (zaden, noten).



Figuur 16.22. DTMS-spectrum van de gehele pyrolyse-fase (gebied B en C samen, tijd 0.70-1.20 minuten) van residu TR04. Indicatieve markers zijn aangegeven voor: psi = intacte polysachariden, psc = verkoolde polysachariden, pri = intacte peptiden en proteïnen, prc = thermische gedegradeerde proteïnen en cont = contaminerende componenten zoals phthalaten.

Opvallend is de relatief hoge alifatische component in het residu ( $m/z$  55, 56, 57, 69, 70, 71, 83, 84, 85, 97, 98, 111, 112, 113, 125 en 126). Mogelijk zijn deze alifatische verbindingen afkomstig van de proteïnen, maar het is ook mogelijk dat een deel afkomstig is van een andere bron. Hierbij kan worden gedacht aan gedegradeerde lipiden die gedurende het lange verblijf in de bodem omgezet zijn in onoplosbare zouten of die verbindingen zijn aangegaan met het zand of bestanddelen in de aardewerkscherf. Door dergelijke vormen van degradatie zijn ze voor DTMS niet meer direct 'zichtbaar' en enkel waarneembaar als afgebroken alifatische fragmenten. Dit wijst dan op een slechte conservering.

18 Specifieke identificatie van deze markers is samengevat in Oudemans *et al.* 2007.

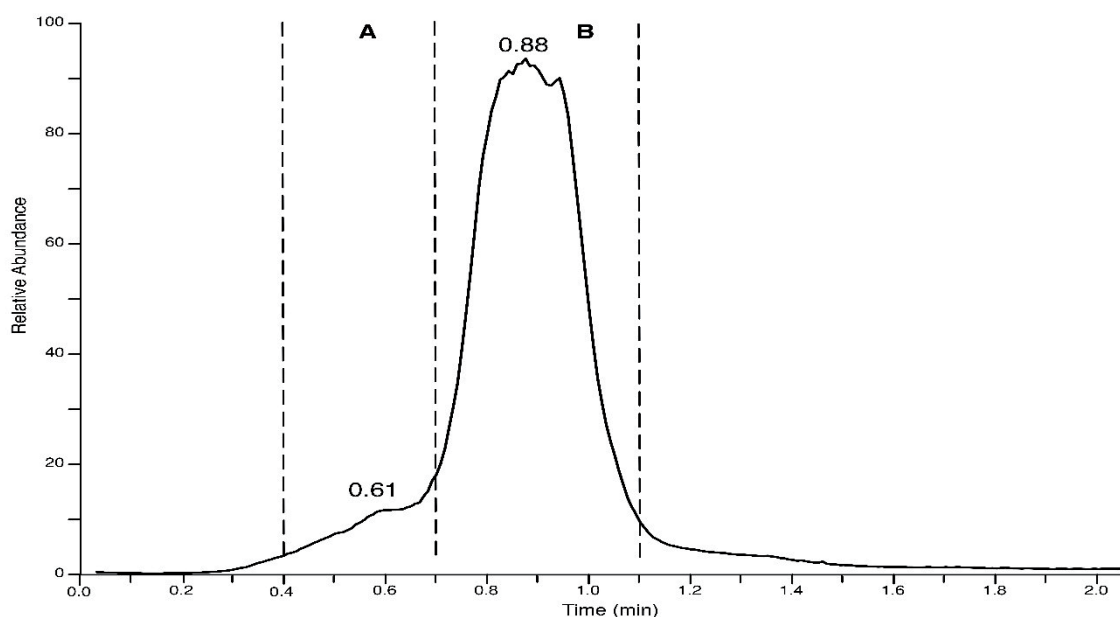
19 Pastorova *et al.* 1994.



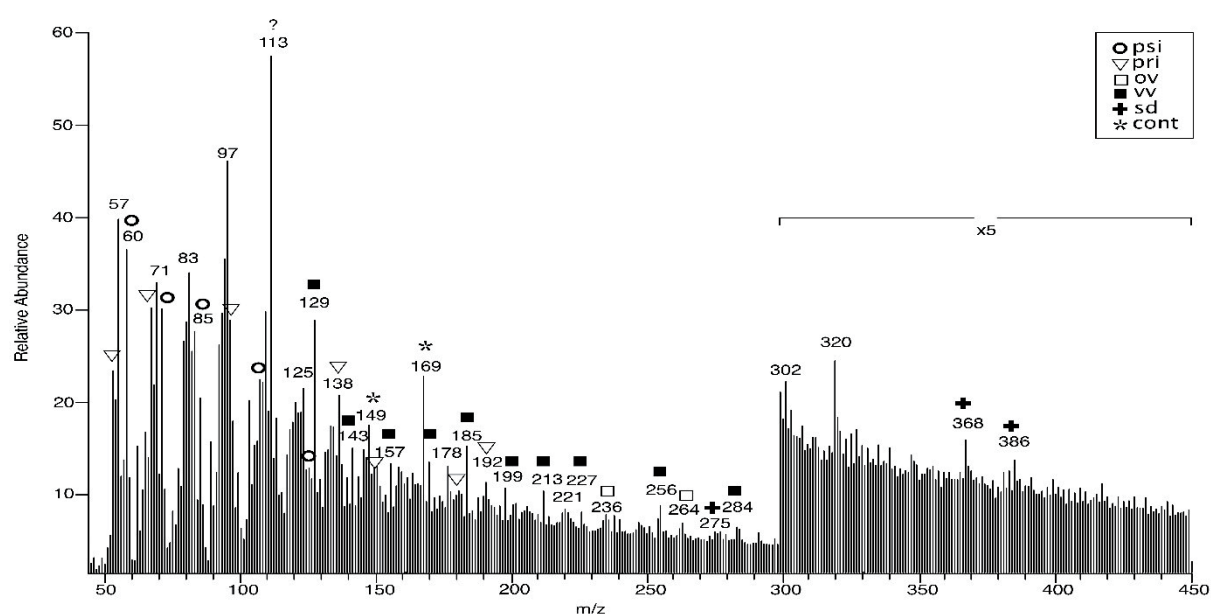
Samengevat is TR04 een gemengd residu van verkoolde polysachariden en proteïnen. Mogelijk gaat het om een gekookt mengsel van zetmeelhoudende plantaardige voedingsmiddelen (bijvoorbeeld graan, knollen of wortels) met eventueel een bijmenging van een plantaardige eiwitrijke component (bijvoorbeeld zaden, noten). In dit residu zijn geen aanwijzingen gevonden voor de aanwezigheid van dierlijk materiaal. Mogelijk is er sprake van enige contaminatie met schimmels en bacteriën.

*DTMS-groep 2: verkoolde polysachariden en proteïnen met vrije vetzuren en cholesterol (TR12)*

De DTMS-resultaten van TR12 (tabel 3) worden geïllustreerd aan de hand van de DTMS total ion current (TIC) (figuur 16.23) en twee massaspectra (figuren 16.24 en 16.25). De hoogte van het TIC-signaal laat zien dat het residu veel organisch materiaal bevat. De desorptie-fase (gebied A, tijd 0.40-0.70 minuten) toont een duidelijke



Figuur 16.23. De total ion current (TIC) van residu TR12 toont de relatieve intensiteit van de vrijgekomen ionen over de gehele meettijd (in minuten). De TIC toont een verhoging in het desorptie-gebied (gebied A, tijd 0.40-0.70 minuten). De pyrolyse-fase toont één brede piek (gebied B, tijd 0.70-0.94 minuten) met een maximum op 0.88 minuten.

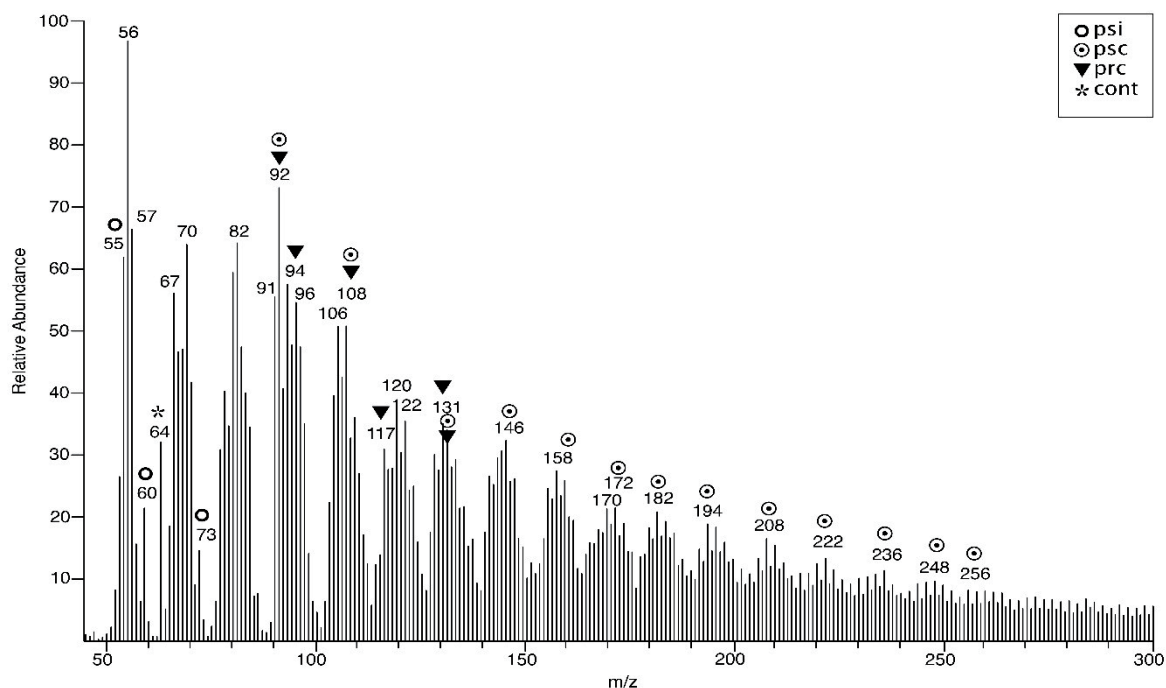


Figuur 16.24. DTMS-spectrum van de desorptie-fase (gebied A, tijd 0.40-0.70) van residu TR12. Indicatieve markers zijn aangegeven: psi = intacte polysachariden, pri = intacte peptiden en proteïnen, ov = onverzadigde vetzuren, vv = verzadigde vetzuren, sd = dierlijke sterolen en cont = contaminerende componenten zoals phthalaten.

verhoging, hetgeen betekent dat er vluchtige verbindingen (zoals lipiden) aanwezig zijn en de pyrolyse-fase (gebied B, tijd 0.70-1.10) is een brede piek die duidt op een gemengde polymeerfractie.

Het massaspectrum van de desorptie-fase van TR12 (figuur 16.24) wordt gedomineerd door de ongeïdentificeerde piek voor  $m/z$  113 en twee phthalaat-esters ( $m/z$  149 en 169). Het spectrum bevat echter ook verzadigde vetzuren ( $m/z$  129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227 en 241) en onverzadigde vetzuren ( $m/z$  236, 264 en 280 voor C16:1, C18:1 en C18:2). De aanwezigheid van een kleine hoeveelheid cholesterol toont aan dat de vetzuren afkomstig zijn van dierlijk vet (vlees of vis). Het cholesterol is afkomstig van het originele residu en is geen contaminatie met menselijk huidvet aangezien er geen squalen aanwezig is ( $m/z$  410). Plantensterolen en indicatoren voor plantenwassen uit groene bladeren,<sup>20</sup> zoals vetzuren met lange ketens C20:0 t/m C28:0 ( $m/z$  312, 340, 368, 396 en 424) en markers voor mono-esters met ketenlengte 36-52 ( $m/z$  536, 564, 592, 620 en 648), zijn niet te zien. De lipiden zijn dus voornamelijk van dierlijke herkomst.

Het massaspectrum van de pyrolyse-fase (figuur 16.25) van TR12 wordt gekenmerkt door een mengsel van veel verhitte polysachariden, gedenatureerde proteïnen en een thermisch-stabiele polymeer (nieuw gevormd tijdens verhitting). Indicatoren voor intacte polysachariden of voor intacte proteïnen of peptiden zijn niet meer zichtbaar. Markers voor thermisch gedegradateerde polysachariden zijn daarentegen in grote hoeveelheid aanwezig. Ook de markers voor gedegradateerde proteïnen zijn zichtbaar. Het spectrum van het hogere massagebied ( $m/z$  200 en hoger) van TR12 is echter duidelijk anders dan dat van TR04. De even massa's zijn duidelijk hoger dan de oneven massa's, hetgeen erop duidt dat er relatief minder stikstofhoudende fragmenten in de polymeer aanwezig zijn en dat dus minder proteïnen aanwezig waren in het oorspronkelijke materiaal. Wat betreft de herkomst van de componenten is TR12 deels vergelijkbaar met TR04. Ook in TR12 zijn de koolhydraten/polysachariden afkomstig van plantaardig materiaal zoals zetmeel of suikers (knollen, wortels, graan of vruchten). Eiwitten en vetten zijn daarentegen waarschijnlijk afkomstig van dierlijke materialen (vis, vlees) aangezien er cholesterol aanwezig is. Opvallend in TR12 is namelijk de aanwezigheid van vrije vetzuren. Aangezien het proteïne-gehalte duidelijk lager is, zal de hoge alifatische component in dit residu eerder veroorzaakt zijn door de aanwezigheid van intacte lipiden en niet zozeer van proteïnen. Hoogstwaarschijnlijk zijn de lipiden in TR12 een belangrijke component van de potinhoud geweest en is het signaal dus voor het grootste deel van deze lipiden afkomstig. De lipiden zijn in dit monster dusdanig prevalent dat ook post-depositionele degradatie niet alles heeft vernietigd.



Figuur 16.25. DTMS-spectrum van de pyrolyse-fase (gebied B, tijd 0.70-1.10) van residu TR12. Indicatieve markers zijn aangegeven met symbolen. Indicatieve markers zijn aangegeven voor: psi = intacte polysachariden, psc = verkoolde polysachariden, prc = thermische gedegradateerde proteïnen en cont = contaminerende componenten zoals sulfaten.



## 16.5 Discussie en archeologische interpretatie

In totaal zijn 23 aankoeksels afkomstig van aardewerkscherven met behulp van SEM bekeken. In twaalf stuks zijn plantaardige of dierlijke resten aangetoond (SEM-groep 1, SEM-groep 2 en SEM-groep 3). De overige residuen bestaan uit onspecifieke substanties die geen informatie geven over de oorspronkelijke inhoud van het aardewerk.

Van de 24 organische residuen die middels ATR-FTIR zijn onderzocht, bevatten tien stuks (subgroepen A1 en A2) chemische informatie over organische overblijfselen, en de overige weinig (subgroep B1) of zo goed als geen (subgroep B2 en groep C). Nader DTMS-onderzoek aan acht monsters van groep A en twee monsters van subgroep B1 verschaft voor vier residuen duidelijke informatie over de potinhoud. De andere residuen leveren slechts relatief algemene, weinig specifieke chemische informatie op. De chemische conservering van de organische residuen is matig.

### *Herkomst van de residuen*

De botanische en chemische aanwijzingen tonen dat de meerderheid van de residuen het resultaat van koken of verhitten van voedsel is. Op basis van de gecombineerde resultaten kunnen drie groepen residuen worden gedefinieerd (tabel 16.4).

**Voedselgroep 1** – Eén groep binnen het met SEM onderzochte materiaal (SEM-groep 1) bevat aankoeksels met resten van granen; emmer/eenkoorn/durumtarwe (TR04, TR06 en TR25), danwel van tarwe of gerst (TR15). Gedetailleerde chemische analyse van twee residuen uit deze groep (TR04 en TR06) toont een groep met een specifieke chemische samenstelling (DTMS-groep 1) die in overeenstemming met de SEM-resultaten is en een mengsel van (deels) verkoolde polysachariden en eiwitten toont. Aangezien polysachariden vooral afkomstig zijn van plantaardige materialen in de vorm van zetmeel (zoals in granen en meel) of suikers (zoals in fruit), is een deel van het residu in ieder geval plantaardig. Van de aanwezige eiwitten is niet te zeggen of ze van plantaardige of dierlijke oorsprong zijn, maar in de residuen zijn geen aanwijzingen voor een dierlijke component aangetroffen: lipiden en cholesterol ontbreken. Het ziet er daarom naar uit dat de oorsprong van de eiwitten eveneens plantaardig is en afkomstig is van graan (dat circa 10-15 % eiwitten bevat). Zowel de SEM- als de DTMS-resultaten maken aannemelijk dat graan de enige component in deze residuen was. Het ontbreken van andere chemische verbindingen maakt het waarschijnlijk dat het graan alleen in water gekookt is, als een pap of brij.

**Voedselgroep 2** – Een tweede groep residuen (SEM-groep 2) wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van met SEM identificeerbare visresten die zijn ingebed in de aankoeksels (TR02, TR09 en TR18). Deze leveren direct bewijs voor het bereiden van vis in aardewerk. In TR02 moeten de visschubben in de kookpot geraakt zijn samen met de vis (waarschijnlijk nog vastzittend aan de huid). De kleine, waarschijnlijk eveneens van vis afkomstige botfragmenten in de aankoeksels van TR09 en TR18 suggereren dat mogelijk de gehele vis werd gekookt. Hoewel de ATR-FTIR analyse van deze twee residuen weinig chemische informatie verschaft (FTIR-subgroepen B1 en B2), is ter controle residu TR02 (subgroep B1) met DTMS onderzocht. Daarmee is geen nieuwe informatie verkregen. Het is opmerkelijk dat deze groep residuen zo sterk vergaan is dat slechts enkele (alifatische) rest-componenten bewaard

gebleven zijn. Mogelijk is hier sprake geweest van langdurige verhitting of verhitting tot zeer hoge temperaturen. Daardoor zou de structuur van de visschubben en botfragmenten in verkoolde toestand behouden kunnen zijn, terwijl de organische moleculen verloren zijn gegaan. Chemisch gezien kan de aanwezigheid van vis in deze residuen dus niet worden bevestigd.

**Voedselgroep 3** – De derde groep residuen (SEM-groep 3) betreft aankoeksels met resten van blad en/of stengels van kruidachtige planten (TR08, TR12, TR13 en TR16). Dit suggereert dat kruidachtige stengels, scheuten en/of bladeren als groente gebruikt zijn. Ze werden waarschijnlijk eerder aan ander voedsel toegevoegd dan als hoofdcomponent bereid. Helaas bleek het niet mogelijk aan te tonen van welke plantensoorten deze resten afkomstig waren. De DTMS-groep 2 bestaat uit één residu uit deze groep (TR12) en een tweede residu waarvan geen SEM analyse werd gedaan (TR23). Uit de gedetailleerde chemische analyse van deze twee residuen blijkt dat het gaat om een mengsel van plantaardige koolhydraten en eiwitrijk, vettig dierlijk materiaal (vlees of vis). Ze bevatten namelijk verzadigde en onverzadigde vrije vetzuren en cholesterol; de eiwitten zijn in dit geval dus deels afkomstig van dierlijk materiaal. De vrije vetzuren zijn waarschijnlijk niet plantaardig aangezien geen plantaardige sterolen aanwezig zijn. Typische visvetten ontbreken echter, dus vis kan niet positief worden geïdentificeerd. Met zekerheid kan alleen worden gesteld dat het hier gaat om een mengsel van kruidachtige planten met ofwel vlees ofwel vis.

| monster | vondstnr. | vindplaats | pottype                    | SEM-groep | SEM                                                                                       | FTIR-groep | FTIR                                                     | DTMS-groep | DTMS                                                                                               | herkomst<br>materiaal                                                                                       | voedselgroep |
|---------|-----------|------------|----------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| TR01    | 17522     | noord      | kom                        |           |                                                                                           | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    |                                                                                                             |              |
| TR02    | 5497      | zuid       | groot                      | 2         | visschubben                                                                               | B1         | enige alifatische componenten                            |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    | vis                                                                                                         | 2            |
| TR04    | 17243     | noord      | klein, kugel-becher-achtig | 1         | <i>Triticum</i> (één cellaag dik aleuronweefsel)                                          | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      | 1          | (verkoalde) polysachariden (verkoalde) proteïnen                                                   | pap/brij van graan van emmer/eenkoorn/durumtarwe                                                            | 1            |
| TR06    | 16978     | noord      | klein                      | 1         | <i>Triticum</i> (één cellaag dik aleuronweefsel)                                          | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      | 1          | (verkoalde) polysachariden (verkoalde) proteïnen                                                   | pap/brij van graan van emmer/eenkoorn/durumtarwe                                                            | 1            |
| TR08    | 16213     | noord      | groot                      | 3         | stengel van een kruidachtige plant                                                        | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    |                                                                                                             | 3            |
| TR09    | 17549     | noord      | groot                      | 2         | bot fragmenten, waarschijnlijk van vis                                                    | B2         | verwaarloosbare hoeveelheid alifatische componenten      |            |                                                                                                    | vis?                                                                                                        | 2            |
| TR12    | 16989     | noord      | groot                      | 3         | blad/stengel van een kruidachtige plant                                                   | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      | 2          | verkoalde polysachariden verkoalde proteïnen verzadigde vetzuren onverzadigde vetzuren cholesterol | gemengd voedsel met groene plantendelen, zetmeel/suiker en eiwitrijk, vet dierlijk materiaal (vlees of vis) | 3            |
| TR13    | 16578     | noord      | klein                      | 3         | blad/stengel van een kruidachtige plant                                                   | B1         | enige alifatische componenten                            |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    | plantaardig                                                                                                 |              |
| TR14    | 17231     | noord      | groot                      |           | houtschool                                                                                | A2         | alifatische componenten, geen indicatoren voor proteïnen |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    |                                                                                                             |              |
| TR15    | 17497     | noord      | klein                      | 1         | <i>Triticum/Hordeum</i> (aleuronweefsel één of meerdere cellagen)                         | B2         | verwaarloosbare hoeveelheid alifatische componenten      |            |                                                                                                    | pap/brij van graan van tarwe /gerst                                                                         | 1            |
| TR16    | 17588     | noord      | groot                      | 3         | blad/stengel van een kruidachtige plant                                                   | A2         | alifatische componenten, geen indicatoren voor proteïnen |            | te laag signaal, sterk verkoold                                                                    | plantaardig                                                                                                 | 3            |
| TR18    | 15676     | noord      | groot                      | 2         | botfragmenten ingebed in residu, waarschijnlijk van vis                                   | B2         | verwaarloosbare hoeveelheid alifatische componenten      |            |                                                                                                    | vis?                                                                                                        | 2            |
| TR23    | 17473     | noord      | klein                      |           |                                                                                           | A1         | alifatische componenten, indicatoren voor proteïnen      | 2          | verkoalde polysachariden verkoalde proteïnen verzadigde vetzuren onverzadigde vetzuren cholesterol | gemengd voedsel met groene plantendelen, zetmeel/suiker en eiwitrijk, vet dierlijk materiaal (vlees of vis) | 3            |
| TR25    | 17254     | ?          | klein, kugel-becher-achtig | 1         | <i>Triticum</i> (transversale cellen van de zemelen van eenkoorn, emmer en/of durumtarwe) |            |                                                          |            |                                                                                                    | pap/brij van graan van emmer/eenkoorn/durumtarwe                                                            | 1            |

Tabel 16.4. Herkomst residuen.



### *Correlatie met potgrootte en pottype*

De resultaten geven aan dat er een correlatie is tussen potformaat, en mogelijk ook pottype, en het hierin bereide soort voedsel (zie tabel 16.4). Hoewel het gaat om een klein aantal potten, zijn de uitkomsten opvallend.

De vier 'graan-maaltijden' uit voedselgroep 1 zijn aangetroffen in kleine potten (TR04, TR06, TR15 en TR25); twee daarvan zijn aan te merken als *Kugelbecher* of *Kugelbecher*-achtige typen (bolle potjes). Dit betekent dat 'graan-maaltijden' exclusief gekookt zijn in kleine potten, er zijn namelijk geen graanresten in grotere potten gevonden. De drie maaltijden waarin zeker vis verwerkt is zonder toevoeging van plantaardig materiaal (voedselgroep 2) zijn juist alleen met grote potten geassocieerd (TR02, TR09 en TR18). Voor gemengde maaltijden met groene plantendelen en zetmeel en vette vis/vlees (voedselgroep 3) zijn zowel grote (TR08, TR12 en TR16) als kleine potten gebruikt (TR13 en TR 23). Bij het bereiden van gemengd voedsel deed het potformaat er kennelijk niet toe. Dit wil niet zeggen dat kleine potten alleen voor graanmaaltijden gebruikt moeten zijn, noch wil het zeggen dat de grote potten exclusief voor het koken van vis zijn gebruikt. Er is namelijk sprake van enige overlapping omdat Voedselgroep 3 in beide potformaten gekookt is.

Over de betekenis van deze correlatie in termen van menselijk handelen kan slechts worden gespeculeerd. Wat zou de verklaring kunnen zijn voor het koken van graan in kleine potjes? Mogelijk was graan waardevol of slechts beperkt beschikbaar en werd alleen in kleine porties gekookt als bijgerecht. Mogelijk werden granen niet als dagelijks voedsel gekookt, maar slecht bij speciale gelegenheden. Bij de huidige stand van kennis over de voedselbereiding in de prehistorie is het echter (nog) niet mogelijk deze ideeën te bevestigen of te ontkennen. Wat wel duidelijk wordt is dat het koken van granen in Medel-De Roeskamp een eigen betekenis had en in speciaal daarvoor uitgekozen aardewerk gebeurde.

### *Vergelijking met andere Swifterbant-sites*

Ook in onderzoek van residuen uit Swifterbant-S3 is een correlatie van voedseltype met soort aardewerk bekend. Het onderzoek was hier echter niet gericht op verschillen in potgrootte, maar op verschillen in magering.<sup>21</sup> Voedsel dat graan (emmer) bevat, werd in S3 met name gekookt in potten die gemagerd zijn met zowel plantaardige magering als steengruis. Gerechten zonder graan zijn vooral in potten bereid die gemagerd zijn met uitsluitend plantaardige magering. Ondanks het feit dat het onderzoek in S3 niet gericht was op potgrootte, blijkt dat de maaltijden met graan vooral gekookt zijn in middelgrote potten (22-25 cm in diameter). In één geval betrof het een klein potje (15 cm in diameter), en in enkele gevallen werden ook grotere potten gebruikt (groter dan 28 cm in diameter). Het beeld dat lijkt te ontstaan, is dat het koken van granen in de Swifterbant-cultuur in speciaal daarvoor uitgekozen aardewerk gebeurde, al kunnen de keuzen voor specifiek aardewerk per Swifterbant-vindplaats of mogelijk -regio uiteenlopen. Dit is een structureel proces dat duidt op een culturele aanpassing van betekenis.

Wat betreft voedselgroepen is er wel enig verschil met de vindplaats Swifterbant-S3. Residuen van voedselgroep 1 uit Medel-De Roeskamp (bestaande uit graan in water gekookt) en voedselgroep 2 (bestaande uit enkel gekookte vis) zijn in Swifterbant-S3 niet aangetroffen. Daarentegen zijn in Swifterbant residuen aangetroffen van de gemengde voedselgroep 3 en ook van graan bereid tezamen met dierlijk materiaal, in elk geval met vis, of met een combinatie van dierlijk en ander plantaardig materiaal.

Het bereiden van vis in aardewerken potten uit Swifterbant-context is inmiddels op verschillende manieren aangetoond. Het onderzoek van lipiden (zoals vetten en sterolen) die waren geabsorbeerd in het aardewerk van potten uit diverse Swifterbant-sites (S2, S3, S4, Hardinxveld-Giessendam Polderweg, Hardinxveld-Giessendam De Bruin, Brandwijk-Het Kerkhof en Hazendonk), toont dat veel zoetwatervis is gekookt in de potten.<sup>22</sup>

Bovendien zijn visschubben ingebed in aankoeksels gevonden in materiaal uit Swifterbant-S3 en uit Nieuwegein-Het Klooster.<sup>23</sup> In Nieuwegein waren ook visbotten in de aankoeksels aanwezig.

Wellicht wordt het beste bewijs voor het bereiden van complete vissen of grote moten ongefilleerde vis geleverd in het recente onderzoeksproject naar menselijke uitwerpselen (coprolieten) in Swifterbant-S3 en -S4. Daar zijn complete viswervels en visschubben, en ook vstanden aanwezig in de menselijke coprolieten.<sup>24</sup> Mogelijk werden de vissen in hun geheel (of in stukken gesneden) gekookt. Mogelijk is dit ook het geval in Medel, waar kleine tot

<sup>21</sup> Raemaekers *et al.* 2013.

<sup>22</sup> Demirci *et al.* 2020, 2021.

<sup>23</sup> Kubiak-Martens & Oudemans 2020.

<sup>24</sup> Kubiak-Martens & Van der Linden 2022.

grote vissoorten gevangen werden (snoek, baars, steur en soms meerval).<sup>25</sup> Het koken van de vis kan de meest praktische oplossing geweest zijn om de botten zacht en eetbaar te maken.

Vis werd in de Swifterbant-traditie ook samen met ander voedsel gekookt. Hoewel het onderzoek van geabsorbeerde lipiden suggereert dat - vooral in de vroege Swifterbant-sites – vrijwel exclusief zoetwatervis in aardewerk werd gekookt, blijkt uit gecombineerde botanisch-chemische onderzoek van oppervlakte residuen (die één van de laatste gebruiksfasen van het aardewerk representeren), dat de preparatie van vis ook in combinatie met andere voedingsstoffen voorkomt. In Swifterbant-S3, bijvoorbeeld, werd vis gekookt met graan of met toevoeging van groenten.<sup>26</sup> In Medel-De Roeskamp komt deze combinatie uit de chemische DTMS-analysen naar voren (voedselgroep 3) die laten zien dat de residuen ook dierlijk materiaal (vlees of vis) bevatten terwijl groene plantendelen in de SEM-analysen zichtbaar worden.

---

25 Wim Van Neer, Royal Belgian Institute of Natural Sciences; zie hoofdstuk 21.

26 Raemaekers *et al.* 2013.



