



Arkeologiska forsknings- laboratoriets analyser

Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala

Rapport 2017:1_22
Arkeologisk undersökning

Uppsala län; Uppland; Uppsala kommun; Uppsala socken;
Gamla Uppsala 20:1, 21:13, 21:27 m.fl.; Uppsala 134:4, 240:1,
284:2, 586:1, 597:1, 603:1, 604:1, 605:1 och 606:1

Sven Isaksson

Arkeologiska forsknings- laboratoriets analyser

Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala

Rapport 2017:1_22
Arkeologisk undersökning

Uppsala län; Uppland; Uppsala kommun; Uppsala socken;
Gamla Uppsala 20:1, 21:13, 21:27 m.fl.; Uppsala 134:4, 240:1,
284:2, 586:1, 597:1, 603:1, 604:1, 605:1 och 606:1

Dnr 5.1.1-00031-2015

Sven Isaksson

Arkeologerna

Statens historiska museer

Våra kontor

Linköping

Lund

Mölnadal

Stockholm

Uppsala

Arkeologerna

Statens historiska museer

Rapport 2017:1_22

Rapporten ingår även i Upplandsmuseets rapportserie (2017:1_22) samt Societas Archaeologica Upsaliensis (SAU) rapportserie (2017:1_22).

Arkeologerna

010-480 80 00

info@arkeologerna.com

www.arkeologerna.com

Upplandsmuseet

018-16 91 00

info@upplandsmuseet.se

www.upplandsmuseet.se

Societas Archaeologica Upsaliensis (SAU)

018-10 79 30

post@sau.se

www.sau.se

Upphovsrätt, där inget annat anges, enligt Creative Commons licens CC BY.

Villkor på <http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/se>

Layout: Åsa Östlund

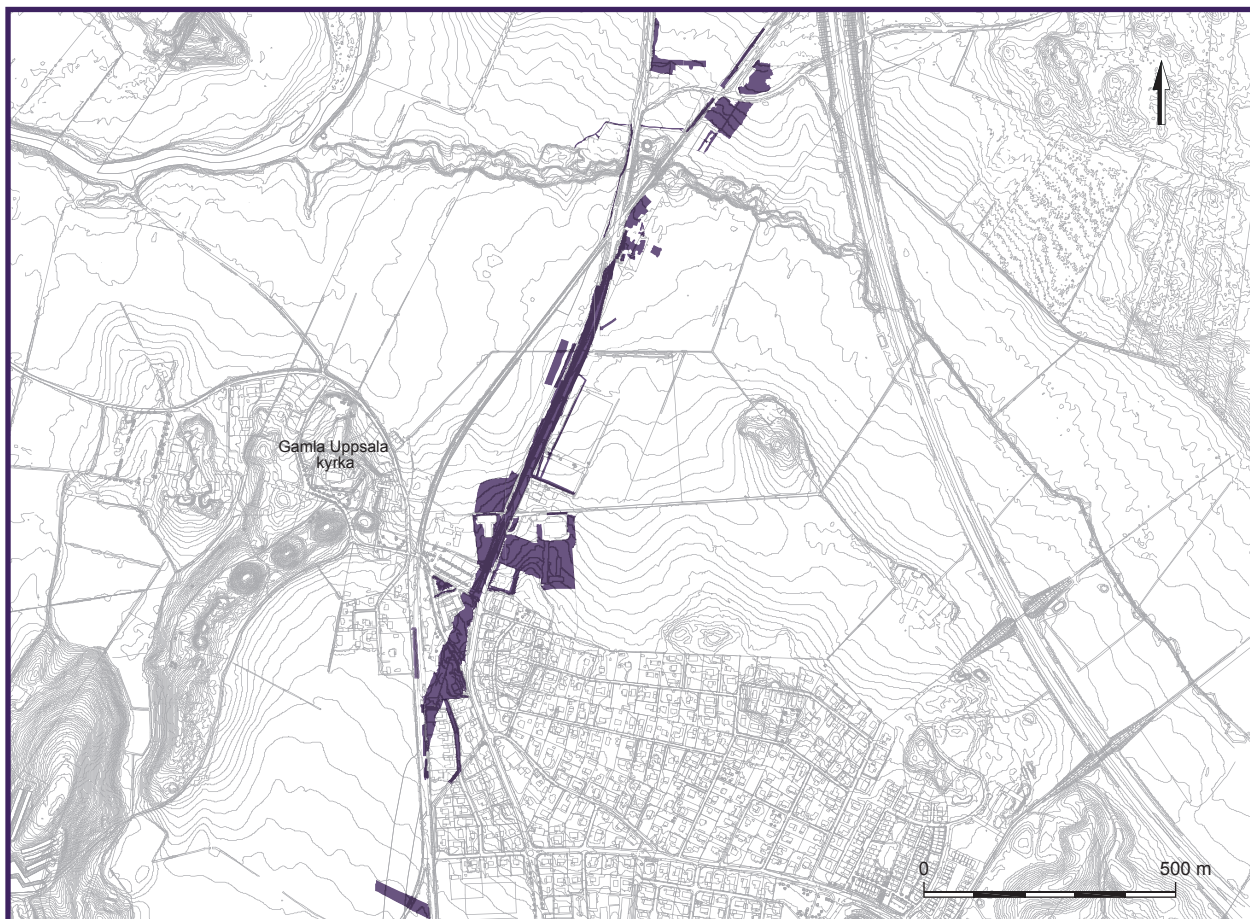
Omslag: Svanen är projektets symbol. Det är en stiliserad bild av ett exklusivt och helt unikt beslag i glasemalj med silverram, som påträffades i höjd med gravfältet under förundersökningen. Fyndet dateras till vendeltid.

Illustration: Franciska Sieurin-Lönnqvist, Arkeobild.

Tryck/utskrift: Rapporten finns digitalt på <https://app.raa.se/oppnadata/forndok/>

Innehåll

Om rapporteringen från det arkeologiska projektet	
Utbyggnad av Ostkustbanan (OKB) genom Gamla Uppsala	6
Analys av jordprov ur fundamentsgropar	7
Inledning	7
Biomarkörer för trätjära	7
Analysteknik	8
Resultat	8
Sammanfattande diskussion	11
Referenser	11
Analys av organiska lämningar och metallelement i jordprover	13
Inledning	13
Bakgrund	13
Analysteknik	15
Resultat	16
Diskussion	18
Sammanfattning	19
Referenser	20
Analys av organiska lämningar	21
Inledning	21
Analysteknik	21
Tolkning av lipidrester i keramik	22
Resultat och diskussion	25
Diskussion	27
Sammanfattning	29
Referenser	29
Analys av organiska lämningar från stolphål SN205424	33
Inledning	33
Analysteknik	33
Tolkning av lipidrester	34
Resultat och diskussion	36
Sammanfattning	40
Referenser	40
Administrativa uppgifter	42
OKB-projektets publikationer	43



Undersökta ytor inom OKB-projektet. Skala 1:15 000.

Om rapporteringen från det arkeologiska projektet Utbyggnad av Ostkustbanan (OKB) genom Gamla Uppsala

edningen till de arkeologiska undersökningarna var Trafikverkets utbyggnad av dubbelspår genom Gamla Uppsala. Projektet pågick mellan år 2012–2017. Under de första åren genomfördes omfattande fältundersökningar. Hela projektet har publicerats i en egen rapportsvit *Arkeologerna* 2017:1_1–23. Rapporterna finns att tillgå på Riksantikvarieämbetet/Forndok.

Rapport 2017:1_1 innehåller den vetenskapliga fördjupningen, en artikelsamling baserad på projektets vetenskapliga frågeställningar och tematiska ingångar. Rapport 2017:1_2 är en inledande Projektintroduktion för hela det arkeologiska projektet med bakgrund, frågeställningar, analyser, ¹⁴C-tabeller m.m. Rapporterna 2017:1_3–9 utgörs av kataloger för respektive kategori av tolkade lämningar i form av bland annat hus, gravar, aktivitetssytor, brunnar, och stolpfundament.

Föremålsmaterialen är samlat i en separat rapport, 2017:1_10. Specialanalyser såsom osteologi, växtfynd, keramik, metallurgi och geoprospektering redovisas i rapporterna 2017:1_11–17. Slutligen är övriga analyser och konserveringsrapporter publicerade i rapporterna 2017:1_18–23.

Samtliga rapporter och övriga publikationer som givits ut i samband med OKB-projektet presenteras i en tabell sist i denna rapport. Utöver dessa har en populärvetenskaplig bok givits ut av Norstedts förlag.

Det arkeologiska projektet är ett samarbete mellan Arkeologerna vid Statens historiska museer, Upplandsmuseet och SAU (Societas Archaeologica Upsaliensis).

Analys av jordprov ur fundamentsgropar

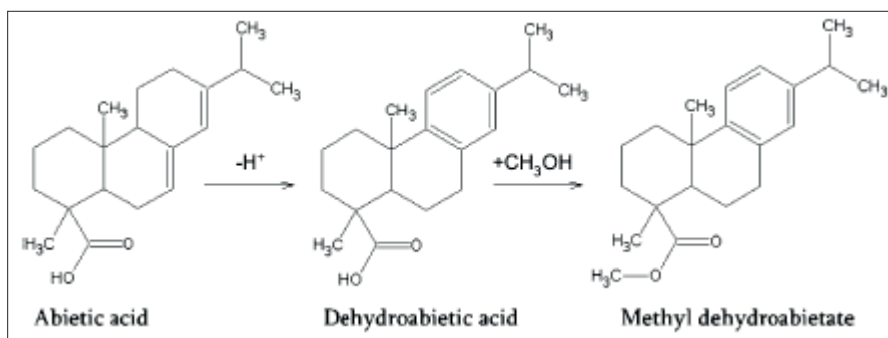
(Även utgiven som Uppdragsrapport nr 248, AFL)

Inledning

Genom analys av organiska rester i jordprover från gropanläggningar är det möjligt att spåra tidig tjärframställning (Hjulström m.fl. 2006:283–294; Hjulström & Isaksson 2007:251–268). Spår av tjära har med samma teknik också påvisats i jordprover tagna ur kulturlager i grophus (Bergström 2004). Följande rapport behandlar en analys av extraherbara organiska lämningar i jordprover från tre stycken fundamentsgropar, undersökta i samband med OKB-projektet i Gamla Uppsala. Analysen omfattar tre prover och två referensprover. Det uttalade syftet med analysen var att undersöka om de stolpar som stått i fundamentsgroparna varit behandlade med tjära. Proverna skickades till Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet, av Anton Seiler, Arkeolog vid Arkeologerna, SHMM.

Biomarkörer för trätjära

Kåda från gran och tall (*Pinaceae*) domineras av en serie diterpener såsom abietinsyra och dehydroabietinsyra. Vid bränning av tjära ur ved bildas det också metanol (träsprit) och en del av hartssyrorna kommer att reagera med metanolen och bilda metylestrar. Omvandlingen av abietinsyra till metyldehydroabietinat illustreras i figur 1.



Figur 1. Abietinsyra (Abietic acid) är en av huvudkomponenterna i kåda från träd av släktet *Pinaceae*. Abietinsyra kan omvandlas till dehydroabietinsyra (Dehydroabietic acid) genom dehydrogenerings- och isomeriseringsreaktioner. Eftersom dehydroabietinsyra är en huvudkomponent i gran- och tallkåda så är ämnet relativt vanligt förekommande i jordar som varit bevuxna med gran- och/eller tallskog. Under torrdestillation av tjärved reagerar en del av dehydroabietinsyran med metanol och bildar metyldehydroabietinat (Methyl dehydroabietate). Metyldehydroabietinat kan förekomma i låg halt i kåda men är i högre halter en biomarkör för bränd tjära. Efter Hjulström m.fl. 2006:284.

Metyldehydroabietinat är därför en biomarkör för tjära framställd genom torrdestillation av tjärved från släktet Pinaceae. Spår av metyldehydroabietinat finns redan i kådan varför dess relativa förekomst gentemot andra diterpener också måste undersökas, eftersom även dessa påverkas under destillationsprocessen. I tidigare studier (Hjultöm m.fl. 2006) har därför fyra av tjärans och kådans huvudkomponenter analyserats; reten, abietinsyra, dehydroabietinsyra och metyldehydroabietinat. Reten är ett aromatiskt kolväte som bildas vid syrefattig, reducerande, förbränning och är därför, tillsammans med metyldehydroabietat, en bra markör för tjära (Peters m.fl. 2005). Dehydroabietinsyra förekommer naturligt i jordar, i synnerhet på norra halvklotet där gran- eller tallskog varit vanliga, och ämnet är beständigt över geologiska tidsrymder (Simoneit 1986). Det är därför också nödvändigt att analysera referensprover och att påvisa kvantitativa skillnader.

Analysteknik

Proven torkades i ugn över natt, mortlades och sållades innan cirka 2 gram jord vägdes in kvantitativt i provrör. Proverna extraherades med 3,0 ml kloroform och metanol i volymförhållandet 2:1 med hjälp av ultraljud i 2×15 minuter. Proverna centrifugerades därefter i 30 minuter vid 3000 var per minut. En milliliter av de nu klara extrakten överfördes till preparatrör varpå lösningsmedlet avlägsnades med hjälp av kvävgas.

De nu torra organiska resterna behandlades med 100 µl bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid med 10 volym-% klortrimetylsilan vid 70 °C i 20 minuter. Denna process omvandlar ingående föreningar till trimetylsilylderivat, vilket underlättar den fortsatta analysen. Överbliven reagens avlägsnades med hjälp av kvävgas och proverna löstes i 100 µl n-hexan.

Analysen utfördes på en HP 6890 Gaskromatograf med en SGE BPX5 kapillärkolonn (30m×220µm×0,25mm) av opolär karaktär. Injektionen av 1,0 µl prov gjordes pulsed splitless (pulstryck 17,6 Psi) vid 325 °C via ett *Merlin Microseal™ High Pressure Septum* med hjälp av en *Agilent 7683B Autoinjektor*. Ugnen var temperaturprogrammerad med en inledande isoterm på två minuter vid 50°C. Därefter ökades temperaturen med 10 °C per minut till 360 °C följt av en avslutande isoterm på 15 minuter. Som bärgas användes helium (He) med ett konstant flöde på 2,0 ml per minut. Gaskromatografen var kopplad till en HP 5973 Masselektiv detektor via ett interface med temperaturen 360 °C. Fragmenteringen av separerade föreningar gjordes genom elektronisk jonisering (EI) vid 70 eV. Temperaturen i jonkällan var 230 °C. Massfiltret var satt att scanna i intervallet m/z 50-700, vilket ger 2,29 scan/sec, och dess temperatur är 150 °C. Insamling och bearbetning av data gjordes med mjukvaran *MSD ChemStation*.

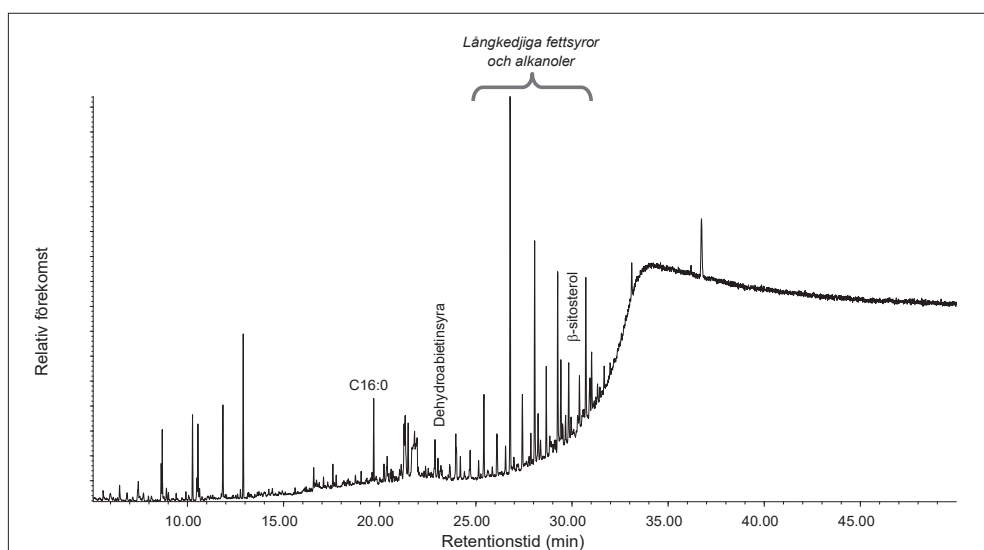
Alla lösningsmedel var av Pro Analyti-kvalitet, blankprover körs rutinmässigt parallellt med de förhistoriska proverna och allt laboratorieglass som använts är noggrant rengjort innan analys.

Resultat

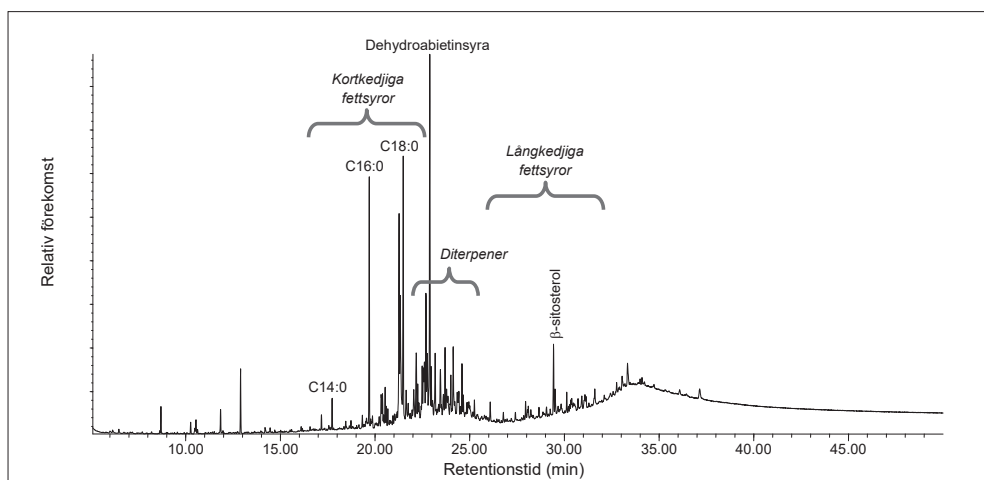
Resultaten av analysen redovisas i tabell 1 och figurerna 2–4.

Tabell 1. Sammanställning av kvantifieringen av de fyra diterpenerna reten, abietinsyra, dehydroabietinsyra och metyldehydroabietinat som används för identifiering av tjära, den oxiderade hartssyran 7-oxodehydroabietinsyra, samt av totalt extraherbart organiskt material (Extr.), allt uttryckt i μg per gram jord.

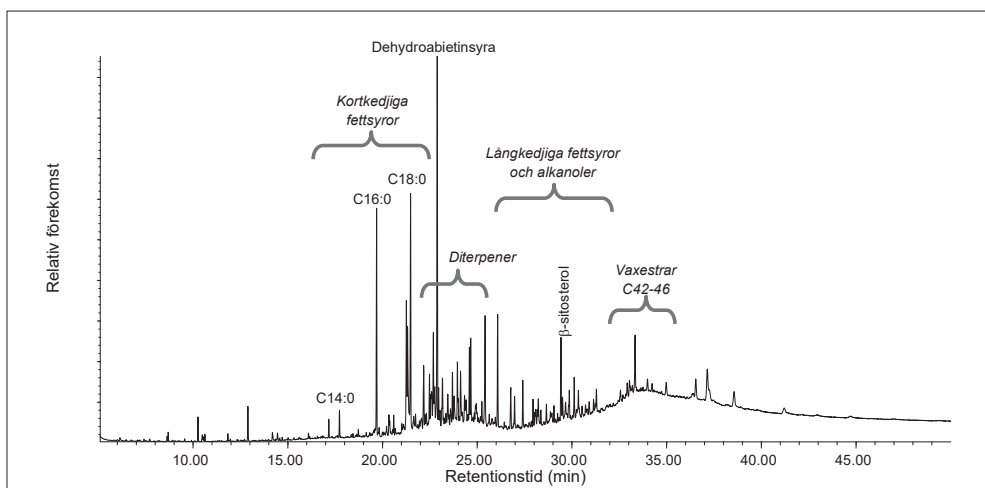
Prov	Reten	Abietinsyra	Dehydroabietinsyra	Metyldehydroabietinat	7-oxodehydroabietinsyra	Extr.
PE1002033	-	-	0,5	-	-	29
PE653374	~ 0	5	24	~ 0	3	182
PE653375	-	-	-	-	-	20
PE653860	~ 0	9	51	~ 0	9	414
PE653860r	-	-	1,2	-	-	32



Figur 2. Totaljonkromatogram av extrakt från prov PE1002033. Fettsyran palmitinsyra markeras med förkortningen C16:0, övriga komponenter anges med namn. För närmare uppgifter hänvisas till texten.



Figur 3. Totaljonkromatogram av extrakt från prov PE653374. Fettsyrorerna myristinsyra, palmitinsyra och stearinsyra markeras med förkortningarna C14:0, C16:0 respektive C18:0, övriga komponenter anges med namn. För närmare uppgifter hänvisas till texten.

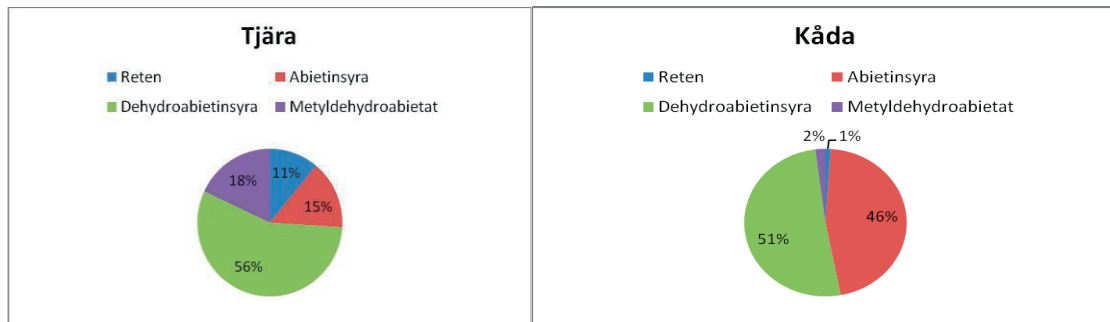


Figur 4. Totaljonkromatogram av extrakt från prov PE653860. Fettsyror myristinsyra, palmitinsyra och stearinsyra markeras med förkortningarna C14:0, C16:0 respektive C18:0, övriga komponenter anges med namn. För närmare uppgifter hänvisas till texten.

Prov PE1002033 har en halt totalt extraherbart materia i nivå med de två referensproverna (PE653375 och PE653860, se tabell 1). Det innehöll mycket låga halter av diterpener (tabell 1), även relativt övriga ämnen i provet (figur 2). Provet domineras helt av långkedjiga fettsyror (C26-32) och alkanoler (C24-30), karakteristiskt för nedbrutet växtmaterial. I provet finns också växtsterolen β -sitosterol. Fettsyradistributionen domineras av C28 och alkanoldistributionen av C26. Några spår av tjära finns absolut inte i detta prov.

Prov PE653374 har en halt totalt extraherbart material som är märkbart högre än referensproverna (tabell 1). Diterpener generellt utgör en ansenlig del av totaljonkromatogrammets (figur 3) area (minst ca 41 %), men de två som är mest karakteristiska för tjära, reten och metyldehydroabietat (figur 5), förekommer endast som spår i provet (tabell 1). Diterpenerna är sådana som är vanliga i kådor från träd av släktet *Pinaceae*. Förekomsten av 7-oxodehydroabietinsyra visar att hartserna vid något tillfälle utsatts för oxidation. En serie långkedjiga fettsyror (C22-26) härrör från nedbrutet växtmaterial. Också i detta prov finns β -sitosterol, samt spår efter stigmastanol som är en nedbrytningsprodukt som bildas vid reducerande förhållanden. Distributionen av kortkedjiga fettsyror domineras av C18.

Prov PE653860 har högst halt totalt extraherbart material i denna undersökning (tabell 1). Också i detta prov utgör diterpener generellt sett en ansenlig del av totaljonkromatogrammets (figur 4) area (minst ca 31 %), vanliga i kådor från träd av släktet *Pinaceae*. Även i detta prov förekommer de två diterpener som är mest karakteristiska för tjära, reten och metyldehydroabietat (figur 5), endast som spår i provet (tabell 1). Även detta prov innehåller 7-oxodehydroabietinsyra som visar att hartserna vid något tillfälle utsatts för oxidation. I provet finns serier av långkedjiga fettsyror (C22-28) och alkanoler (C22-36), karakteristiskt för nedbrutet växtmaterial. Både de långkedjiga fettsyra- och alkanoldistributionerna domineras av C24. I provet finns



Figur 5. Den relativa förekomsten av reten, abietinsyra, dehydroabietinsyra och metyldehydroabietinat i talltjära respektive kåda.

också växtsterolen β -sitosterol. Av växtsterolernas nedbrytningsprodukter finns både sådana som bildas under reducerande förhållanden (stanoler) och oxiderande förhållanden (stanoner). Distributionen av kortkedjiga fettsyror domineras av C18. I provet finns slutligen en serie vaxestrar.

De båda referensproverna (PE653375 och PE653860) domineras helt av distributioner av långkedjiga fettsyror och alkanoler, i stort sett vad man skulle förvänta sig i ett jordprov. Distributionen av fettsyror domineras i båda proverna av C28 och distributionen av alkanoler av C26.

Sammanfattande diskussion

Prov PE1002033 avviker inte nämnvärt från referensproverna, vare sig vad gäller halt eller till sin sammansättning. Proverna PE653374 och PE653860 avviker däremot såväl vad gäller halt som sammansättning. Båda proverna innehåller en stor andel diterpener som till sin sammansättning är karakteristisk för hartser och kådor från släktet *Pinaceae*. I båda proverna är dock sammansättningen av dessa sådan att några tydliga spår av produkter från torrdestillation (tjära) ej går att finna. Om stolparna i sig utgjort av trä från nämnda släkte (gran, tall) som tjarats kan det ju vara så att signalen från ett relativt tunt tjärlager "drunknar" i signalen från det sedermera nedbrutna kådförande virket. Å andra sidan finns spår efter oxidationsprodukter vad gäller diterpenerna. En möjlig tolkning av detta är att foten på en stolpe istället bränts eller sveds innan stolpen ställts på plats i fundamentet. Att där dessutom finns nedbrytningsprodukter av växtsteroler som bildas under reducerande (syrefattiga) förhållanden kan möjligen förklaras som spår efter den process då stolpen sedermera ruttnat eller murknat på plats.

Referenser

Bergström, E. 2004. Grophus i Uppland. Ett försök till funktionstolkning av två grophus utifrån lipidanalys med GC/MS. CD-uppsats i laborativ arkeologi. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.

- Hjulström, B., Isaksson, S. & Henniuss, A. 2006. Organic geochemical evidence for tar production in Middle Eastern Sweden. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 33, Issue 2.
- Hjulström, B. & Isaksson, S. 2007. Dolda spår av forntida verksamhet. Geokemiska analyser i samband med E4-undersökningarna sträckan Uppsala–Mehedeby. I: Göthberg, H. (red.) *Hus och bebyggelse i Uppland. Delar av förhistoriska sammanhang. Arkeologi E4 Uppland – Studier. Volym 3*. Uppsala.
- Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide. Volume 1. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press.
- Simoneit, B.R.T. 1986. Cyclic terpenoids of geosphere. *Methods in Geochemistry and Geophysics* 24.

Analys av organiska lämningar och metallelement i jordprover

(Även utgiven som uppdragsrapport nr 250, AFL)

Inledning

Följande rapport behandlar analys av metallelement och lipidrester i jordprover tagna ur golvnivån på fyra stycken grop-hus undersökta i samband med OKB-projektet i Gamla Uppsala, Uppland (tabell 2). Proverna skickade av Lena Beronius Jörpeland vid Arkeologerna, SHMM, till Arkeologiska Forskningslaboratoriet (AFL), Stockholms universitet, för analys.

Bakgrund

Fosfatanalys är kanske den mest välkända markkemiska analysen inom arkeologin. Men även många andra element än just fosfor kan bindas in i marken som resultat av mänsklig aktivitet (jfr Isaksson 2000, Hjulström & Isaksson 2007, Hjulström 2008). I samband med metallhantverk kan just de metaller man arbetat med anrikas i jorden, exempelvis järn (Fe), koppar (Cu), zink (Zn) eller bly (Pb). Halten av i synnerhet kalium (K), men även magnesium (Mg) och fosfor (P), anrikas där man eldat mycket då dessa element utgör komponenter i träaska. Mg kan också anrikas där gödsel hanteras, eftersom Mg ingår i klorofyll och anrikas i avföringen från växtätare. Även P kan anrikas som resultat av gödselhantering, eller helt enkelt där organiskt material i en myckenhet förmultnat. Element som anrikats i samband med olika former av födohantering är till exempel mangan (Mn), som förekommer relativt rikligt i cerealier, hantering av animalier kan resultera i vissa förhöjningar av kalcium (Ca), P, Fe och Zn. Därför har jag i detta arbete valt att analysera Mg, P, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn och Pb. Men som är uppenbart av ovanstående text så kan samma element ha flera olika ursprung och tolkningen av detta är inte alltid helt enkelt. Av den anledningen har vi utarbetat ett angreppssätt där vi kombinerar analysen av metallelement med analys av organiska lämningar, en kombination som visat sig i synnerligen givande (jfr Isaksson m.fl. 2004; Hjulström & Isaksson 2009; Andersson 2012).

Tabell 2. Proverna och deras kontext.

Provnummer	Grophus
PE220018	1126
PE220029	1126
PE220040	1126
PE220055	1126
PE272364	4075
PE272369	4075
PE272388	4075
PE272393	4075
PL232971	1364
PL232973	1364
PL232984	1364
PL233285	1271
PL233288	1271
PL233638	1271

Arkeologiska kulturlager karakteriseras ofta av ett högt organiskt innehåll. Den organiska delen av alla jordar härstammar från levande organismer, såsom växter, djur, insekter och mikroorganismer. Därför faller analysen av organiska rester i jordprover inom det större fält som benämns biomolekylär arkeologi (jfr Isaksson m.fl. 2004, Isaksson 2007, Brown & Brown 2011). De allra flesta lipider och många terpenier är olösliga eller svårlösliga i vatten och bevaras därför bättre. Många terpenier är dessutom motståndskraftiga mot mikroorganismer. Det är av denna anledning som fokus i analysen lagts på just lipider och terpenier.

Organiskt material som deponeras bryts ned; vävnaden löses upp och de då lösgjorda ämnena bryts ned ytterligare. Men organiska föreningar kan på olika sätt och i olika stor utsträckning undkomma nedbrytning. Ämnena kan adsorberas i eller bindas till själva jorden. Inför en analys så kan bundna föreningarna brytas loss på kemisk väg. Ett problem med detta är dock att man då även bryter loss ämnen bundna i recenta material och i marklevande organismer vilket ger en mycket komplicerad bild. I de aktuella jordproverna har jag därför endast analyserat lösningsmedelslösliga ämnen.

I orörd jord dominerar rester efter nedbrutet växtmaterial, vilka lämnar spår i form av långkedjiga (fler än 20 kolatomer) fettsyror, alkanoler och alkaner m.m. Distributionen av dessa ämnen är vanligen monomodal och kolkedjelängden på det ämne som dominerar brukar benämnas C_{max} . Värdet på C_{max} beror av vilka typer av växtmaterial som brutits ned och beror därför också på vilken växtlighet som funnits (jfr Hjulström & Isaksson 2007). I depåfetter från växter och djur är fettsyrorerna huvudsakligen kortkedjiga med färre än 20 kolatomer i kedjan. Domineras distributionen av kortkedjiga fettsyror är detta ett tecken på att depåfetter deponerats. Distributionen kan då även vara bimodal, med en dominerande fettsyra med fler än 20 kolatomer och en med färre än 20. För att få en indikation på om depåfetter härrör från växter (nötter, fröer, o.s.v.) eller djur (späck, talg, m.m.) kan kvoten mellan stearin- ($C_{18:0}$) och palmitinsyra ($C_{16:0}$) beräknas. I depåfetter från växter dominerar palmitinsyran kraftigt och kvoten $C_{18:0}/C_{16:0}$ är därför låg. I fetter från terrestriska djur (dock ej fisk och marina djur) kan istället stearinsyran dominera och kvoten $C_{18:0}/C_{16:0}$ blir högre. Denna kvot används på lipidrester i keramik, som ju är en stabilare deposition än jordar (jfr Isaksson 2000; Olsson & Isaksson 2008), men har visats användbar på så väl recenta jordar (Rogge m.fl. 2006) som förhistoriska kulturlager (Hjulström m.fl. 2008). Fettrester från akvatiska djur och fiskar skall dessutom innehålla tre isoprenoida fettsyror, 4, 8, 12-trimetyltridekansyra (4, 8, 12-TMTD), 2, 6, 10, 14-tetramethylpentadecansyra (2, 6, 10, 14-TMPD, även kallad pristansyra) och 3, 7, 11, 15-tetrametylhexadecansyra (3, 7, 11, 15-TMHD, även kallad fytansyra). Fytansyra kan dessutom bildas genom oxidation av fytol, vilken i sin tur kommer från klorofyll. Klorofyll finns som bekant i gröna växter men kan också komma från fotosyntetiserande mikroorganismer.

För att få en säker korrelation mellan en organisk förening påträffad i ett jordprov och dess ursprung är det nödvändigt att noga analysera dess kemiska struktur. Många organismer använder samma utgångsämnen för att syntetisera likartade föreningar men skillnader i biosyntes mellan olika organismer gör att små strukturella särarter uppstår. Ett exempel är kolvätet skvalen som är ett generellt utgångs-

ämne, men som kan omvandlas till en rad olika föreningar beroende på vilken typ av organism som står för biosyntesen. Till exempel bildar många växter bland annat kampesterol, stigmasterol eller β -sitosterol, djur bildar kolesterol och svampar bildar ergosterol (jfr Isaksson m.fl. 2010) av skvalen. Här ligger alltså en möjlighet att separera lipider av olika biologiskt ursprung. I detta arbete har ovan nämnda steroler, kampesterol, stigmasterol, β -sitosterol och kolesterol, sökts i jordproverna. Genom mikrobiologisk reduktion av en dubbelbindning omvandlas steroler i marken vanligen till 5α -stanoler, en tämligen stabil grupp föreningar som kan bevaras mycket länge i marken. Om sterolerna passerat ett mag-tarm system innan de hamnat i jorden omvandlas de istället till 5β -stanoler och kan användas som indikatorer på fekal material. Analys av steroler och stanoler i jordprover ur recenta och förhistoriska kulturlager har på olika sätt tillämpats tidigare (jfr Isaksson 1998; Hjulström m.fl. 2008; Hjulström & Isaksson 2009). För att undersöka spår efter hanteringen av eld har förekomsten av di- och triterpener i jordproverna undersökts. Detta är ämnen som finns i kådor, hartser, tjärar och rök (jfr Aveling 1998; Semoneit m.fl. 2000; Peters m.fl. 2005; Hjulström m.fl. 2006).

Analysteknik

Jordproverna torkades först i ugn över natt vid 80 °C. Därefter mortlades de med hjälp av en Fritsch Vibratory Micro Mill, varefter de sållades genom en sikt med 0,25 mm maskvidd med hjälp av Fritsch Vibratory Sieve Shaker. Ungefär fyra gram av vardera provet fördes över till provkoppor och analyserades avseende metallelement med hjälp av en Olympus Delta Premium portabel röntgenfluorescensdetektor (pXRF). Denna teknik är väl känd för analys av jordar (jfr Kjellin 2004) även inom arkeologi (t.ex. Gauss m.fl. 2013). För vissa element, inklusive P, så är pXRF en inte helt tillförlitlig teknik och koncentrationer under 1 viktprocent P skall betraktas med ett stort mått av försiktighet (Hunt & Speakman 2015). Parallellt med proverna analyserades dels en instrumentblank, en metodblank samt certifierad standard (NIST 2177a) för jordprov där samtliga analyserade element ingår. Varje prov analyserades tre gånger och ett medelvärde beräknades. I redovisningen av resultaten har medelvärde och standardavvikelse för vart och ett av de fyra grophusen räknats ut.

Drygt två gram av jorden vägdes in kvantitativt. Extraktionen av lipidrester utfördes med kloroform och metanol, 2:1 (v:v), i ultraljudsbad 2×15 minuter. Rören centrifugerades i 30 minuter med 3000 varv per minut. De nu klara extrakten överfördes till preparatrör och lösningsmedlet avdunstades med hjälp av kvävgas. De erhållna lipidresterna behandlades med bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid med 10% (v) klortrimetylsilan i blocktermostat vid 70°C i 15 minuter. Överblivet reagens avlägsnades med kvävgas. De derivatiserade proverna löstes i n-hexan, och 1 µl injicerades i GCMS:n.

Analysen utfördes på en HP 6890 Gaskromatograf med en SGE BPX5 kapillärkolonn (30m × 220µm × 0,25µm) av opolär karaktär. Injektionen gjordes *pulsed splitless* (pulstryck 17,6 Psi) vid 325°C via ett *Merlin Microseal™ High Preassure Septum* med hjälp av en Agilent 7683B Autoinjektor. Ugnen var temperaturprogrammerad med en inledande isoterm på två minuter vid 50°C. Därefter ökades temperaturen med 10°C per minut till 360°C följt av en avslutande

isoterm på 15 minuter. Som bärgas användes helium (He) med ett konstant flöde på 2,0 ml per minut.

Gaskromatografen var kopplad till en HP 5973 Masselektiv detektor via ett interface med temperaturen 360°C. Fragmenteringen av separerade föreningar gjordes genom elektronisk jonisering (EI) vid 70 eV. Temperaturen i jonkällan var 230°C. Massfiltret var satt att skanna i intervallet m/z 50–700, vilket ger 2,29 skanningar/sekund, och dess temperatur var 150°C. Insamling och bearbetning av data gjordes med mjukvaran *MSD ChemStation*.

Allt glas som användes var tillbörligt diskat och endast lösningsmedel av renhetsgraden *Pro analysi* eller motsvarande användes. Den kromatografiska reproducerbarheten låg på $\pm 0,05$ minuter retentionstid och detektionsnivån av lipider jorden var minst 0,06 µg/g, beroende av de olika ämnenas fragmenteringsmönster. Kvantifieringen utfördes mot en extern kalibreringskurva ($r^2 = 0,98$).

Resultat

Resultaten av analysen sammanfattas i nedanstående tabeller (tabell 3, 4 och 5).

Tabell 3. Resultat från elementanalys med pXRF. Halterna för Mg, P, K, Ca, och Fe är angivna i viktprocent. Halterna för Mn, Cu, Zn och Pb är angivna i ppm. Den relativa standardavvikelsen ligger gott och väl under de för instrumentet förväntade marginalerna (RSD < 20 %). Observera att koncentrationerna för P ligger under riskgränsen på 1 % och därmed kan vara behäftade med fel.

Prov	Mg		P		K		Ca		Mn		Fe		Cu		Zn		Pb	
	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv
PE220018	1,41	0,23	0,096	0,009	3,32	0,03	2,91	0,04	911	38	5,12	0,03	18	4	147	4	32	1
PE220029	1,52	0,10	0,136	0,002	3,07	0,01	0,63	0,02	613	21	5,98	0,02	23	3	161	3	30	1
PE220040	1,65	0,20	0,115	0,005	3,38	0,03	0,66	0,01	878	21	5,61	0,03	20	4	180	5	32	1
PE220055	1,62	0,05	0,110	0,006	3,20	0,02	2,63	0,05	806	17	5,19	0,04	22	11	151	2	29	2
PE272364	1,38	0,11	0,209	0,006	2,32	0,00	1,18	0,04	648	11	3,11	0,03	0	0	84	3	16	1
PE272369	1,57	0,09	0,232	0,009	2,23	0,03	1,17	0,01	894	17	3,27	0,03	0	0	112	1	20	1
PE272388	1,47	0,03	0,152	0,008	2,26	0,04	1,47	0,03	721	32	3,34	0,03	0	0	62	4	17	1
PE272393	1,45	0,12	0,196	0,011	2,35	0,08	1,27	0,06	718	6	3,30	0,08	0	0	80	4	19	1
PL232971	1,26	0,03	0,613	0,011	2,57	0,01	0,90	0,02	420	10	2,78	0,03	10	1	79	2	16	2
PL232973	1,32	0,11	0,522	0,032	2,44	0,07	1,16	0,05	768	15	2,82	0,04	0	0	110	6	17	2
PL232984	1,42	0,15	0,511	0,014	2,67	0,03	0,96	0,01	826	27	3,09	0,08	0	0	107	5	19	1
PL233285	1,10	0,17	0,759	0,083	2,21	0,28	1,25	0,19	834	26	2,69	0,01	17	3	132	4	19	1
PL233288	1,16	0,11	1,053	0,015	2,35	0,01	1,83	0,04	963	38	2,78	0,05	20	3	154	4	17	2
PL233638	1,15	0,18	0,850	0,008	2,41	0,05	1,33	0,02	965	68	2,55	0,02	16	4	128	4	17	1

Tabell 4. Resultat från elementanalys med pXRF. Halterna för Mg, P, K, Ca, och Fe är angivna i viktprocent. Halterna för Mn, Cu, Zn och Pb är angivna i ppm. Observera att medelvärden och standardavvikelser avser de samlade proverna från varje kontext (jfr tabell 2 och 3).

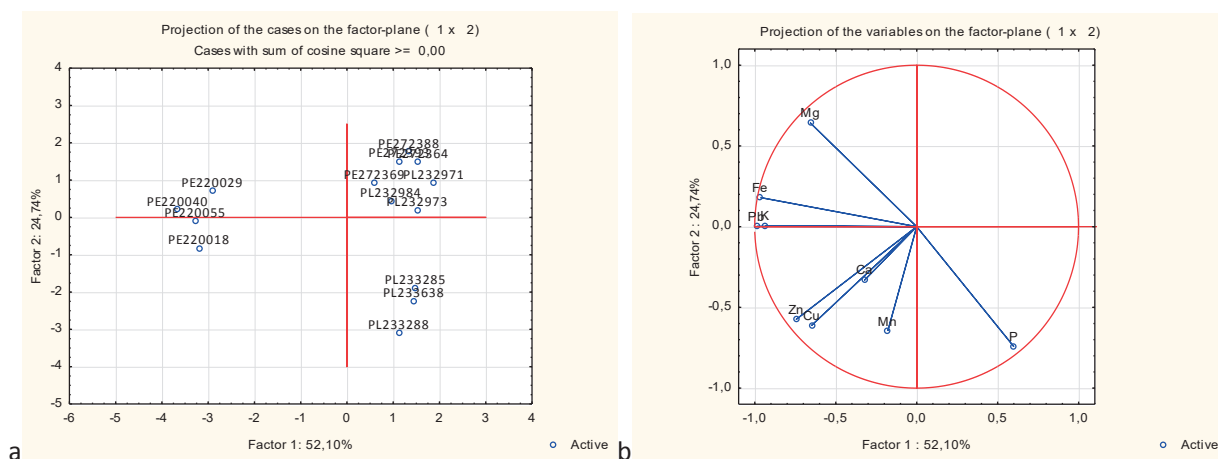
Kontext	Mg		P		K		Ca		Mn		Fe		Cu		Zn		Pb	
	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv	Medel	StdAv
1126	1,55	0,11	0,114	0,017	3,24	0,14	1,71	1,23	802	134	5,47	0,40	21	2	160	15	31	1
4075	1,47	0,08	0,197	0,034	2,29	0,05	1,27	0,14	745	105	3,25	0,10	0	0	84	21	18	2
1364	1,33	0,08	0,548	0,056	2,56	0,12	1,01	0,13	671	220	2,90	0,17	3	6	99	17	17	1
1271	1,14	0,03	0,887	0,150	2,32	0,10	1,47	0,32	920	75	2,67	0,12	18	2	138	14	18	1

Tabell 4. Alla haltmått uttrycks i μg lipid per gram torr jord. C18:0/C16:0 är kvoten mellan de två fettsyrorna stearinsyra och palmitinsyra. En hög kvot indikerar bidrag från terrestriska animalier. Kvoten kolesterol / (kampesterol+stigmatserol+ β -sitosterol) är ett mått på det relativa bidraget från animaliska fetter (kolesterol) i förhållande till vegetabiliska. Fettsyror är distributionen av fettsyror beskriven i formatet $k(m,\underline{m})n$, där k är antalet kolatomer i kolkedjan på den kortaste fettsyran, n på den längsta och m den dominerande fettsyrans kolkedjelängd – om distributionen är biomdal anges den totalt sett dominerande fettsyrans kolkedjelängd med $\underline{m}$. $C_{\max}$ Alkanoler är den dominerande alkanolens kolkedjelängd. DHA % är dehydroabietinsyra, den dominerande diterpenen i harts, rök och sot från trä av släktet Pinaceae, uttryckt i procent av extraherbart material. DHA Me är metyldehydroabietat, ett ämne som bildas vid reducerande bränning (exempelvis tjärframställning) genom att DHA reagerar med metanol (träsprit). Koprostanol är en markör för fekal material (humant, animaliskt) och Stigmastanol är en markör för fekal material framför allt från växtätare. "x" markerar att ämnet påvisats med säkerhet, "-" att ämnet söktes men inte påträffats.

Grophus	Prov nr	Halt ($\mu\text{g/g}$)	C18:0/C16:0	Kolesterol/[kampesterol+stigmatserol+ β -sitosterol]	Fettsyror	$C_{\max}$ Alkanoler	DHA%	DHA Me	Koprostanol	Stigmastanol
1126	PE220018	28	1,11	0,140	14(18,28)32	28	10,5	-	-	sp.
	PE220029	36	1,13	0,060	14(18,28)30	28	17,6	-	sp. ?	x
	PE220040	39	1,12	0,130	12(18,28)32	28	13,6	-	-	x
	PE220055	25	1,10	0,186	14(18,28)32	26	7,6	-	-	sp.
1364	PE272364	19	0,55	-	12(16)18	sp.26	24,4	-	-	-
	PE272369	23	1,10	sp.	12(18,30)34	26	20,1	-	-	-
	PE272388	19	1,06	-	14(18)18	sp. 26	63,4	-	-	-
	PE272393	20	1,25	-	14(18)18	-	51,8	-	-	-
4075	PL232971	84	1,14	0,263	14(18,30)36	26	3,2	-	sp.	x
	PL232973	39	1,12	0,181	14(18,30)36	26	3,5	-	-	x
	PL232984	39	1,22	0,367	14(18,30)36	26	10,1	-	-	sp.
1271	PL233285	117	0,96	0,211	14(16,30)36	26	2,8	-	x	X
	PL233288	101	0,94	0,281	14(16,30)36	26	3,1	-	x	X
	PL233638	76	1,16	0,163	12(18,30)36	26	4,0	-	x	X

Diskussion

Resultaten av analyserna visar tydligt att golvnivåerna i de fyra samplade grophusen kan separeras tydligt geokemiskt. Redan en faktoranalys av enbart metallanalysens data visar att de olika grophusen skiljer sig åt från varandra (fig. 6a och b).



Figur 6. Resultat av faktoranalys utifrån data i tabell 3. a) projektion av faktorvärden för de två första faktorerna vilka tillsammans motsvarar 76,84 % av den totala variationen i datasetet. b) projektion av variablerna, d.v.s. de olika metallelementens uppmätta koncentrationer, på faktorplanet.

Proverna från grophus 1126 (PE220018-PE220055) och 1271 (PL233285-PL233288) skiljer ut sig tydligast men också proverna från grophus 1364 (PE272364-PE272393) och 4075 (PL232971-PL232984) är faktiskt separerade även om de ligger nära (fig. 6a). Vägar man samman resultaten så framstår grophus 1126 såsom knutet till metallhantverk. Proverna från detta hus uppvisar de högst uppmätta värdena för Fe, Cu, Zn och Pb, som är direkt associerade med metallhantering, samt har högst värden för Mg, K och Ca, vilka alla är knutna till spår av eldning. Spåren av eldning korroboreras av de relativt höga andelarna av dehydroabietinsyra – en komponent i hartser men också i rök och sot från släktet Pinaceae. Någon metyldehydroabietat har inte påträffats i något av proverna varför spåren av diterpener sannolikt inte kommer från tjära. Golvet visar också tecken på att ha tillförts avvikande växtmaterial då distributionerna av långkedjiga fettsyror och alkanoler avviker. Proverna ur 4075 har något förhöjt Mg och Fe, den har låg halt extraherbart organiskt material som domineras av dehydroabietinsyra (rök, sot), och där är mycket lite spår av växtmaterial. Jorden i dessa prover var betydligt mer sandig än de övriga. Ett möjligt förslag på aktivitet skulle kanske kunna vara smide, men det är kanske lite osäkert.

Som redan nämnts är elementet P svårt att tillförlitligt analysera med pXRF, i synnerhet när halterna ligger under 1 % (Hunt & Speakman 2015), vilket också är fallet med de aktuella proverna. Jag har ändå valt att gå vidare med P i diskussionen eftersom de förhöjda värdena är knutna till enskilda grophus snarare än slumpmässigt fördelade. Grophus 1364 har något förhöjt P och K, och där finns några av de högsta kolesterolkvotvärdena, vilket skulle kunna tyda på någon form av animaliskt inriktat hantverk eller mathantering. Grophus 1271 karakteriseras av högt P och Mn, och har de högsta halterna extraherbart organiskt material. I detta hus finns de tydligaste signalerna från fekal material, och då troligen mest från växtätare. Huset skulle därmed kunna ha med husdjurshållning att göra eller hantering av husdjur då kolesterolkvoten är ganska hög i dessa prover också. Vad gäller analysen av P så kan absolutvärdena möjligen vara otillförlitliga men den relativa fördelningen verkar i dessa prover i vilket fall vara begripliga då de högst uppmätta P-halterna alla är uppmätta i jordprover med högst biomolekylära belägg för fekal material och som har högst extraherbart material.

Alla dessa tolkningsförslag måste förstas relateras till övriga arkeologiska data från undersökningarna. Dessa mätdata är arkeologiska data på samma sätt som fynd och anläggningar, och bäst blir förstas den slutliga tolkningen om all känd information vägs samman. Eftersom jag i skrivande stund inte har tillgång till övriga arkeologiska data skall ovan angivna tolkningar endast ses som förslag att värdera och revidera.

Sammanfattning

Denna rapport har behandlat analys av metallelement och lipidrester i jordprover tagna ur golvnivån på fyra stycken grophus undersökta i samband med OKB-projektet i Gamla Uppsala, Uppland. Analysen visade på tydliga geokemiska skillnader, såväl oorganiska som organiska, mellan de fyra husen – de gick alla att på olika sätt utskilja var och en från de övriga. Föreslagna funktioner är metallhantverk, smide, mat- eller djurhantverk, husdjurshållning eller husdjursrelaterad verksamhet.

Referenser

- Andersson, C. 2012. Runsa – A hilltop settlement during the Migration Period. Distinguishing spatiality and organization through analyzing chemical imprints of daily activities. Master-uppsats. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Aveling, E.M. 1998. Characterisation of natural products from the Mesolithic of Northern Europe. Department of Archaeological Science. University of Bradford.
- Brown, T. & Brown, K. 2011. Biomolecular archaeology. An Introduction. Wiley-Blackwell.
- Gauss, m.fl. 2013. The Early Bronze Age settlement of Fidvár, Vrábce (Slovakia): reconstructing prehistoric settlement patterns using portable XRF. *Journal of Archaeological Science* 40:2942–2960.
- Hjulström, B. 2008. Patterns in Diversity. Geochemical analyses and settlement changes during the Iron Age – Early Medieval time in the Lake Mälaren region, Sweden. Theses and Papers in Scientific Archaeology 11. Stockholm.
- Hjulström, B. & Isaksson, S. 2007. Dolda spår av forntida verksamhet. Geokemiska analyser i samband med E4-undersökningarna sträckan Uppsala–Mehedeby. I: Göthberg, H. (red.). Hus och bebyggelse i Uppland. Delar av förhistoriska sammanhang. Arkeologi E4 Uppland – Studier. Volym 3. Uppsala.
- 2009. Identification of activity area signatures in a reconstructed Iron Age house by combining element and lipid analyses of sediments. *Journal of Archaeological Science* 36 (1).
- Hjulström, B., Isaksson, S. & Karlsson, C. 2008. Prominent migration period building. Lipid and elemental analyses from an excavation at Alby, parish of Botkyrka, Södermanland, Sweden. *ACTA Archaeologica* 79:62–78.
- Hjulström, B., Isaksson, S. & Henniuss, A. 2006. Organic geochemical evidence for tar production in Middle Eastern Sweden. *Journal of Archaeological Science* 33 (2).
- Hunt, A.M.W. & Speakman, R.J. 2015. Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science* 53:626–638.
- Isaksson, S. 1998. A kitchen entrance to the aristocracy – analysis of lipid biomarkers in cultural layers. *Laborativ Arkeologi* 10–11.
- 2000. Food and Rank in Early Medieval Time. Theses and Papers in Scientific Archaeology 3. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- 2007. Biomolekylär analys ger forntiden liv. Tvärsnitt 1:07. Tidskrift för humanistisk och samhällsvetenskaplig forskning. Vetenskapsrådet.
- Isaksson, S., Hjulström, B. & Wojnar Johansson, M. 2004. The analysis of soil organic material and trace metal elements in cultural layers and ceramics. I: Larsen, J. H. & Rolfsen, P. (red.) Halvdanshaugen – arkeologi, historie og naturvitenskap. Universitetets kulturhistoriske museer Skrifter Nr 3. Oslo.
- Isaksson, S., Karlsson, C. & Eriksson, T. 2010. Ergosterol (5, 7, 22-ergostatrien-3 β -ol) as a potential biomarker for alcohol fermentation in lipid residues from prehistoric pottery. *Journal of Archaeological Science* 37 (12).
- Kjellin, J. 2004. XRF-analys av förorenad mark – undersökning av felkällor och lämplig provbearbetning. Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet.
- Olsson, M. & Isaksson, S. 2008. Molecular and isotopic traces of cooking and consumption of fish at an Early Medieval manor site in eastern middle Sweden. *Journal of Archaeological Science*, 35.
- Peters, K.E., Walters, C.C. & Moldowan, J.M. 2005. The Biomarker Guide. Volume 1. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Cambridge University Press.
- Rogge, W.F., Medeiros, P.M. & Simoneit, B.R.T. 2006. Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots. *Atmospheric Environment* 40.
- Simoneit, B.R.T., Rogge, W.F., Lang, Q. & Jaffé, R. 2000. Molecular characterisation of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliottii*). *Chemosphere: Global Change Science* 2.

Analys av organiska lämningar

(Även utgiven som uppdragsrapport nr 251, AFL)

Inledning

Ett av många sätt att skaffa sig mer fakta om forntida matvanor och matkultur är att analysera organiska beläggningar på och i (vanligen lipidrester; nedbrutna fetter, oljor, vaxer) keramik (jfr Evershed m.fl. 2001; Evershed 2008a; Regert 2011). När oglaserade kärl används för tillredning eller lagring av födoämnen kan vätskor från maten sugas upp av keramikens porer. De lipidrester som, med hjälp av lösningsmedel, går att extrahera ut ur forntida keramik härrör sannolikt från de sista användningarna av kärlet (Craig m.fl. 2004). Men då olika råvaror lämnar olika starka signaler och med olika förmåga att överleva fler efterföljande kok så finns där ett varierande tidsdjup i lipidresterna (Isaksson m.fl. 2004:313–317; Karlsson 2007; Olsson & Isaksson 2008:777). Denna typ av analyser är numera tämligen etablerade inom arkeologi (jfr Evershed 2008a; Brown & Brown 2011) också i Sverige (Isaksson 2009).

Denna text är en rapport över analys av organiska lämningar från jord, organiska beläggningar och keramik från OKB-projektet i Gamla Uppsala. Proverna består av tre jordprover (PE1000117, PE1000118 och PE1000120) tagna inuti ett keramikkärl (F24) funnet i stolpfundament 2625. Av dessa tre jordprover utgör PE1000118 referensprov till de båda övriga. Ett fjärde prov (PO1000123) utgör organiska lämningar påträffade på kärlet och ett femte prov (PL1000125) utgörs av krukskärvor från kärlet i fråga. Syftet med analysen var att försöka fastställa eventuellt innehåll i kärlet då det deponerats, samt att försöka fastställa eventuell användning av kärlet innan deposition. Då en idé var att kärlet kunnat innehålla någon vätska tänkte vi också pröva en ny teknik för identifiering av disackarider i förhistorisk keramik. Analyserna utfördes på uppdrag av Lena Beronius Jörpeland, Arkeologerna, Uppsala.

Analysteknik

De synliga organiska beläggningarna på krukskärvorna undersöktes under stereolupp. Samtidig preparerades prover fram för analys med Fouriertransformerad infrarödspektroskopi (FTIR), en analysteknik som kan användas för en snabb bedömning av arkeologiska material (Isaksson 1999; Shillito m.fl. 2009). De organiska lämningarna undersöktes under stereolupp och små prover (< mg) togs ut för analys med FTIR. Instrumentet som användes var ett Thermo Scientific Nicolet iS10 med en Attenuated Total Reflection (ATR)-utrustning

med diamantkristall, en mätteknik som möjliggör ett minimum av provbearbetning. Instrumentet var satt att mäta mellan vågtal 4000 och 525 cm^{-1} , med $4,0\text{ cm}^{-1}$ upplösning och 64 provskanningar. Analysen ger en generell karakterisering av proverna.

Prov på själva keramiken togs från kärlets insida med hjälp av en kakelfräs vid låga varvtal. Jordproverna från kärlet torkades först i ugn vid $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ över natt, mortlades försiktigt och sällades genom en sikt med 2 mm maskvidd.

Extraktionen av lipidrester ur keramik- och jordprover utfördes med kloroform och metanol, 2:1 (v:v), i ultraljudsbad 2×15 minuter. Röret centrifugerades i 20 minuter med 3000 varv per minut. Det nu klara extraktet överfördes till preparatrör och lösningsmedlet avdunstades med hjälp av kvävgas. De erhållna lipidresterna behandlades med $60\text{ }\mu\text{l}$ bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid med 10 % (v) klortrimetylsilan tillsattes. Proverna behandlades med reagensen i blocktermostat vid $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 20 minuter. Överbliven reagens avlägsnades med kvävgas. Det derivatiserade provet löstes i $400\text{ }\mu\text{l}$ n-hexan och $1\text{ }\mu\text{l}$ injicerades i GCMS:n. Kvantifieringen gjordes mot en extern kalibreringskurva efter integrering av erhållet kromatogram. Alla lösningsmedel var av Pro Analyti-kvalitet och allt laboratorieglass som använts är noggrant rengjort innan analys.

Analysen utfördes på en HP 6890 Gaskromatograf med en SGE BPX5 kapillärkolonn ($30\text{ m} \times 220\mu\text{m} \times 0,25\mu\text{m}$) av opolär karaktär. Injektionen gjordes pulsed splitless (pulstryck $17,6\text{ Psi}$) vid $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ via ett *Merlin Microseal High Preassure Septum* med hjälp av en *Agilent 7683B Autoinjektor*. Ugnen var temperaturprogrammerad med en inledande isoterm på två minuter vid 50°C . Därefter ökades temperaturen med $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ per minut till $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ följt av en avslutande isoterm på 15 minuter. Som bärgas användes helium (He) med ett konstant flöde på $2,0\text{ ml}$ per minut. Gaskromatografen var kopplad till en HP 5973 Masselektiv detektor via ett interface med temperaturen 360°C . Fragmenteringen av separerade föreningar gjordes genom elektronisk jonisering (EI) vid 70 eV . Temperaturen i jonkällan var $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Massfiltret var satt att scanna i intervallet $m/z\ 50\text{--}700$, vilket ger $2,29$ scan/sec, och dess temperatur är $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Den kromatografiska reproducerbarheten låg på $\pm 0,05$ minuter retentionstid och detektionsnivån av lipider i keramikpulvret var minst $0,06\mu\text{g/g}$, beroende av de olika ämnenas fragmenteringsmönster. Insamling och bearbetning av data gjordes med mjukvaran *MSD ChemStation*.

Tolkning av lipidrester i keramik

Det är viktigt att påpeka att de slutsatser som dras utifrån analysen av lipidrester från förhistoriska keramikkrärl är tolkningar. De olika ämnenas detektion är i de flesta fall oproblematiske men deras ursprung kan ibland vara tvetydigt. Det hela är jämförbart med att uttolka enskilda byggnader utifrån en schaktplan full med stolphål (jfr Bernard m.fl. 2007). Följande text är ett försök att i allmänna ordalag förklara hur vi kommit fram till tolkningarna av de enskilda proverna. Samtliga föreningar som behandlas finns eventuellt inte i de aktuella proverna men är ämnen som vi sökt efter i proverna.

Vanligen domineras fettresterna i keramik av fria fettsyror. Dessa frigörs från framför allt triacylglyceroler (TAG) genom hydrolys. TAG utgör huvudbeståndsdelen av det man till vardags benämner fetter och oljor (depåfetter). Intakta TAG påträffas ibland i välbeva-

rade förhistoriska prover. Är distributionen av TAG bred (ca 40–54 kolatomer i acyldelen, jämfört med ca 46–54) antyder detta fett från mjölkprodukter, då dessa producerar fler kortkedja föreningar. Men de kortkedjiga TAG bryts ned snabbare så även prover med smalare distribution kan vara från idisslare (se vidare nedan). När en fettsyra frigjorts från en TAG bildas en diacylglycerol (DAG) och när DAG förlorar en fettsyra bildas en monoacylglycerol (MAG). Såväl DAG som MAG är vanliga ämnen i förhistoriska fettrester i keramik. En stor del av denna hydrolys sker redan vid tillagning, d.v.s. då kärlet använts, men kan sedan fortsätta under nedbrytningsförloppet.

Fettsyrorna i en skärva kommer huvudsakligen från den mest fettrika ingrediensen i en anrättning. Denna behöver dock inte ha varit huvudingrediensen även om fettsyrorna dominerar i fettresten. Fettsyrasammansättningen i depåfetter från olika organismer varierar. Denna påverkas dock av nedbrytningsprocesserna varför tydliga skillnader i fräscha produkter kan suddas ut med tiden. Framför allt är det omättade fettsyror som försvinner då dessa bryts ned mycket lättare än mättade (jfr Kumarathan m.fl. 1992). Viss information finns dock att hämta ur sammansättningen av fettsyror. Terrestriska animalier har högre andel stearinsyra (C18:0) i relation till palmitinsyra (C16:0) än andra produkter. En hög C18:0/C16:0 är en indikation på att depåfettet kommer från landlevande djur och en låg kvot att depåfettet antingen kommer från växtriket eller från fisk (Isaksson 2000; jfr Romanus m.fl. 2007).

Många akvatiska animalier (fiskar, akvatiska däggdjur) är rika på fleromättade fettsyror. Dessa fettsyror bryts snabbt ned (Kumarathan m.fl. 1992) men vid upphettning kan en del av dem omvandlas till ω -(ω -alkylfenyl)fettsyror (Artman & Alexander 1968:644; Matikainen m.fl. 2003:567f), vilka är beständiga över arkeologisk tid (Hansel m.fl. 2004; Heron m.fl. 2010). I akvatiska animaliska fettrester skall det finnas alkylfenylfettsyror med 16, 18, 20 och 22 kolatomer, vilka bildats av omättade fettsyror med 16, 18, 20 respektive 22 kolatomer i kolkedjan. Linolensyra (C18:3) finns även i flera vegetabiliska oljor, så om sammansättningen av alkylfenylfettsyror domineras kraftigt av C18 tyder detta på förekomsten av vegetabiliska fettrester (olja) (Isaksson m.fl. 2005). Fettsyran C20:3 finns även i inälvsmat (t.ex. lever) från landlevande djur varför alkylfenylfettsyran C20 inte är specifik för ett akvatiskt ursprung. När omättade fettsyror bryts ned kan även kortkedjiga dikarboxylsyror bildas (Kumarathan m.fl. 1992) och senare påträffas vid analys (Regert m.fl. 1998). Fettrester från akvatiska djur och fiskar skall också innehålla tre isoprenoida fettsyror, 4, 8, 12-trimetyltridekansyra (4, 8, 12-TMTD), 2,6,10,14-tetramethylpentadecansyra (2, 6, 10, 14-TMPD, även kallad pristansyra) och 3, 7, 11, 15-tetrametylhexadecansyra (3, 7, 11, 15-TMHD, även kallad fytansyra). Fytansyra kan dessutom bildas genom oxidation av fytol, vilken i sin tur kommer från klorofyll. Klorofyll finns som bekant i gröna växter men kan också komma från fotosyntetiserande mikroorganismer. För att säkert skilja mellan marina akvatiska animalier och sådana från sötvatten krävs analys av stabila kolisotoper i de två dominerande fettsyrorna C16:0 och C18:0, där sötvattenorganismer har lägre $\delta^{13}\text{C}$ -värden och marina högre i båda fettsyrorna. Mager fisk innehåller för låga halter av de fleromättade fettsyrorna för att dessa skall lämna några spår i arkeologiska fettrester. De behöver heller inte innehålla några isoprenoida fettsyror. Det enda som skiljer fettrester

efter mager fisk från fettrester efter vegetabilier är därmed närvaron av kolesterol (Olsson & Isaksson 2008). Kolesterol är en sterol som inte produceras av växter, vilka i stället producerar en rad fytosteroler (t.ex. β -sitosterol, stigmasterol eller kampesterol). Kolesterol är dock inte unik för fisk utan finns allmänt i fetter från djur. Kolesterol finns också i hudfetter i fingeravtryck från människa varför aktsam hantering innan analys är att föredra. En annan huvudkomponent i mänskliga hudfetter är det fleromättade kolvätet skvalen. Eftersom detta ämne är fleromättat så bryts det ned snabbt och borde i normala fall inte finnas kvar från förhistorisk tid och utgör därför en markör för recenta fingeravtryck (jfr Dimc 2011). En annan sterol är ergosterol, vilken produceras av svampar och som använts som markör för jästsvamp i förhistoriska kärl (Isaksson m.fl. 2010). Försök visar dock att beredning av ätliga lavar (islandslav) i keramikkarl också kan avsätta ergosterol i keramiken (Hult 2012).

När fetter hettas upp inne i keramiken kan reaktioner ske mellan fria fettsyror. En serie produkter av dessa reaktioner är långkedjiga ketoner med ojämnt antal kolatomer ($C_{29}-C_{35}$), där karbonylgruppen sitter på den mittersta kolatomen. Förekomsten av en serie av dessa ämnen är alltså ett direkt belegg för att kärlet varit upphettat med fettsubstans i kärlet (Evershed m.fl. 1995). Experiment har visat att det krävs höga temperaturer för att detta skall ske, antagligen högre än vid kokning (Evershed 2008b:42).

Fetter från idisslare (från själva djuret och från mjölk) innehåller mer grenade fettsyror och fettsyror med ojämt antal kolatomer. Detta beror på bakteriella aktiviteter i tarmar och magar hos idisslare (Christie 1981). För att skilja ut idisslare från andra animalier kan kvoten av fettsyrorna $C_{17}:O_{\text{grenade}}/C_{18}:O_{\text{rak}}$ användas som en skattningsvariable (jfr Hjulström m.fl. 2008:68) tillsammans med distributionen av TAG (se ovan) för att identifiera möjliga rester av idisslare och/eller mjölkprodukter. För att säkerställa ett ursprung till idisslare, och framför allt för att skilja idisslars depåfetter från mjölkfetter, krävs ofta analys av stabila kolisotoper i enskilda fettsyror (Dudd m.fl. 1999). Det man mäter är skillnaden i $\delta^{13}C$ -värde mellan fettsyrorna $C_{16}:O$ och $C_{18}:O$, där den lättare isotopen är något mer anrikad (ca 1 ‰) i $C_{18}:O$ i depåfetter från idisslare och än mer anrikad (ca 3 ‰) i mjölkfetter från idisslare.

Det kan vara på sin plats att påpeka att idisslare (*Ruminantia*), en underordning av hovdjuren, inte bara omfattar familjen slidhornsdjur (*Bovidae*) (i vilken de traditionellt domesticerade nöt, get och får ingår) utan även hela familjen av hjortdjur (*Cervidae*). Analyser av depofetter från hjortar visar att dessa i viss mån överlappar mjölk från tama idisslare i $\delta^{13}C$ -värden (Craig m.fl. 2012) vilket komplicerar tolkningen av mjölkfetter på lokaler där även hjort stått på menyn. Angående kvoterna är det viktigt att notera att när olika material blandas påverkas självklart de olika halterna av fettsyrorna varandra vilket man måste vara uppmärksam på. Då det är mikroorganismer som producerar de grenade $C_{17}:O$ -fettsyrorna (Dudd m.fl. 1998) kan även sådant som fermentering av maten påverka kvoterna.

Att identifiera vegetabiliska fettrester i arkeologiska material är inte alltid okomplicerat (Steele m.fl. 2010). I detta arbete har ovan nämnda fytosteroler samt en låg $C_{18}:O/C_{16}:O$ -kvot (Olsson & Isaksson 2008) använts som indikation på fetter från växter. Dessutom; utanpå många växter finns ett vaxlager, som är uppbyggt av långkedjiga

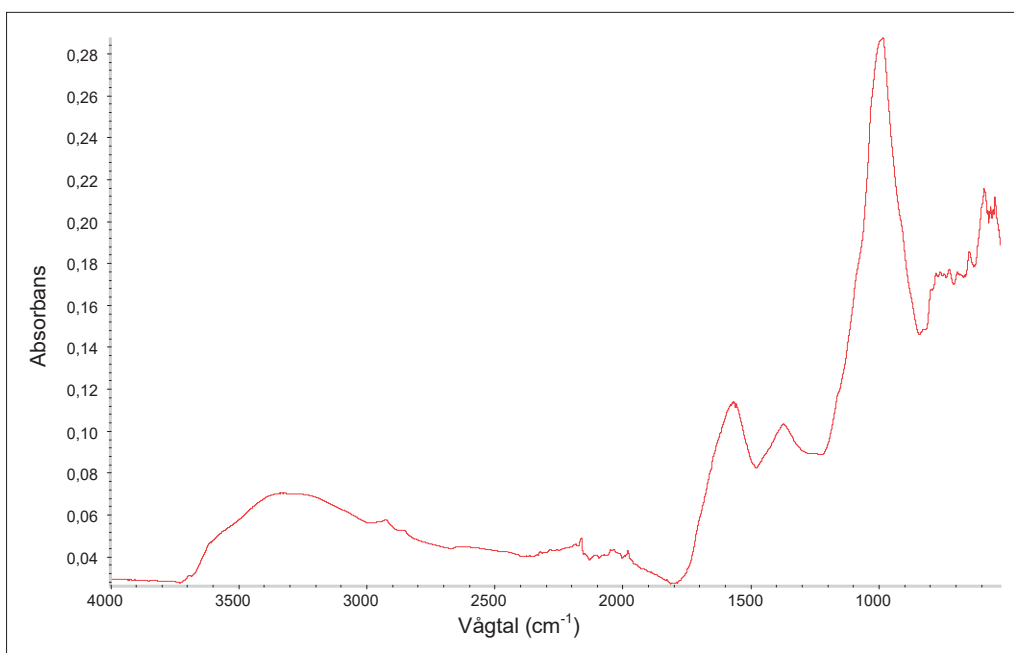
fettalkoholer (alkanoler) och fettsyror, både fria och sammanbundna till vaxstrar. När växtdelar kokas i vatten kan lite av detta vax lossna från växten och absorberas av keramiken (Charters m.fl. 1997).

Skärvor som innehåller alkanoler och/eller fettsyror med fler än tjugo kolatomer har tolkats som innehållandes spår av växtvaxer, förutsatt att distributionen är bimodal. Även om halterna av dessa ämnen är relativt låga i fettresterna kan dessa växtdelar ändå ha varit en dominerande ingrediens i den ursprungliga anrättningen.

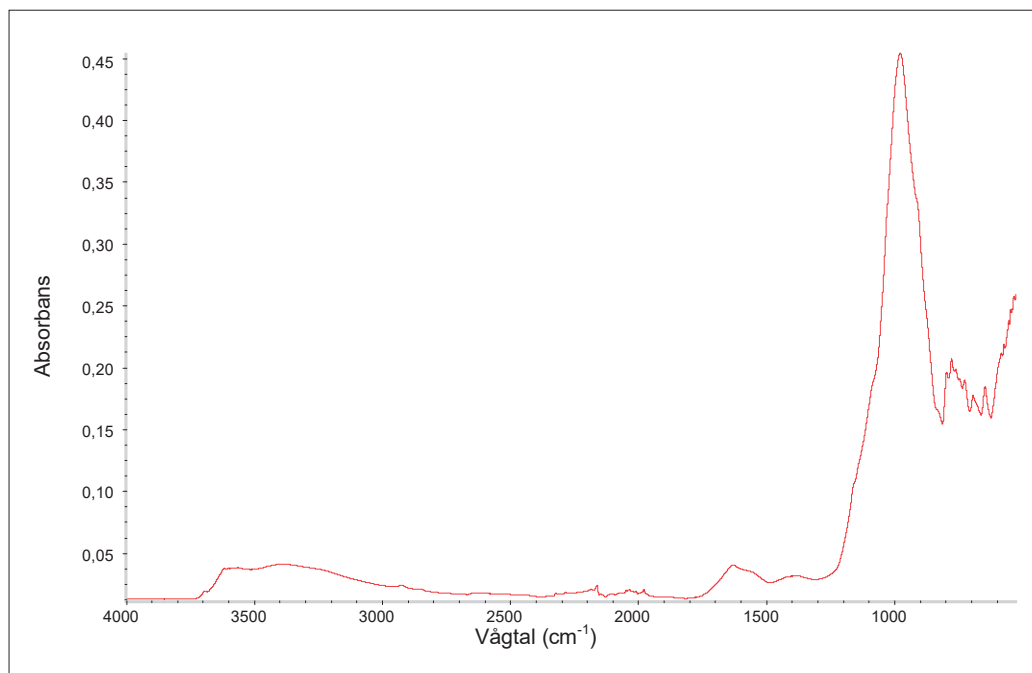
I många prover förekommer terpenoida föreningar, vanligen olika former av hartssyror. När dessa förekommer i låga halter härrör de troligen från röken från elden kärnen hettats upp vid. Vid högre halter kan kärlet antingen ha tätats med harts, kåda eller tjära, eller så har kärlet använts för att processa dessa kåd- och tjärprodukter. Sammansättningen av hartssyror ger ledtrådar till vilken familj av träd hartssyran härrör ifrån. På så sätt kan man till exempel skilja mellan hartser från *Pinaceae* (gran, tall) och *Betulaceae* (björk). Om produkten framställts genom torrdestillation (tjärbränning) av kådrik ved bildas metylestrar av hartssyror genom att syror reagerar med metanol (träspirt) under processen. Kan metylestrar påvisas innebär detta att produkten är bränd tjära (Mills & White 1994).

Resultat och diskussion

Vid undersökning i stereolupp visade sig den organiska beläggningen vara bemängd med ett ljusare, finkornigt material som det var mycket svårt att separera från det mörkare materialet. Därför preparerades prover fram av såväl det mörka som det ljusa materialet, vilka sedan analyserades separat (fig. 7 och 8). Resultatet från analysen av lipidrester redovisas i tabell 6.



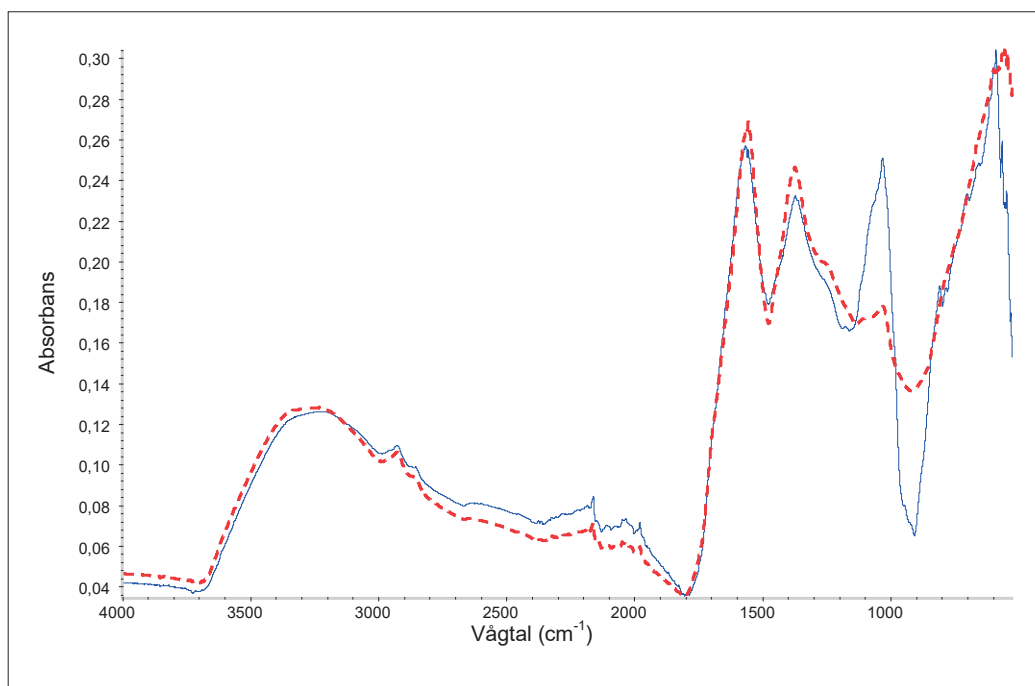
Figur 7. IR-spektrum uppmätt på mörkt material i organisk beläggning på keramik. F24 i stolpfundament 2625.



Figur 8. IR-spektrum uppmätt på ljust material i organisk beläggning på keramikkärl F24 i stolpfundament 2625.

Tabell 6. Sammanställning av resultat från analys av lipidrester i keramik. Halten anges i mikrogram lipidrester per gram jord eller keramik. FS anger distributionen av fria (ogrenade och mättade) fettsyror, beskriven i formatet $k(m,n)n$, där k är antalet kolatomer i kolkedjan på den kortaste fettsyran, n på den längsta och m den dominerande fettsyrans kolkedjelängd – om distributionen är biomedal anges den totalt sett dominerande fettsyrans kolkedjelängd m . En **C18:o/C16:o**-kvot $> 0,5$ indikerar att fettsyrsammansättningen domineras av terrestriska animalier. **LK AL** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns långkedjiga alkanoler samt vilken kolkedjelängd som dominerar enligt samma format som för fettsyror. **GR** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns grenade fettsyror. En **C17_{gr}/C18r**-kvot $> 0,02$ indikerar bidrag till fettsyramönstret från idisslare. **FS (omätt.)** anger vilka enkelomättade fettsyror som finns i prover. **DKS** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns dikarboxylsyror. **TAG**:en bred distribution (40–54) av intakta triacylglyceroler indikerar fetter från mjölk. **Kolesterol** markerar om kolesterol finns i provet. **Fytosterol** anger vilken eller vilka fytosteroler som påträffats i provet (stigmasterol (S), kampesterol (K) och β -sitosterol (β)). **Ergosterol** markerar om ergosterol finns i provet. **LKK** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns långkedjiga ketoner. **IPFS** anger vilka isoprenoida fettsyror som finns i provet (fytansyra, pristinsyra eller TMTD). **AFFS** anger vilka ω -(*o*-alkylfenyl)fettsyror som finns. Under **Terp.** anges vilka terpenoida ämnen som påträffats: DT står för diterpener (huvudsakligen från Pinaceae) och TT står för triterpener (vanligen från Betulaceae). Ett "x" betyder att ämnet eller ämnesgruppen identifierats i provet, ett "-" betyder att det inte kunnat påvisas och ett "na" att det inte kunnat analyseras i föreliggande arbete. Följande förkortningar har använts för att redovisa tolkningar: T = terrestriska animalier, V = vegetabilier.

Prov	Halt µg/g	FS	C18:o/ C16:o	LK AL	GR	C17 _{gr} / C18r	FS (omätt.)	DKS	TAG	Koles- terol	Fytos- terol	Ergos- terol	LKK	IPFS	AFFS	Terp.	Tolkn.
PE1000117	115	14(18,28)34	1,59	22(26)34	15-18	0,144	16:1, 18:1	-	-	x	K, β	-	-	-	18	DT	T V
PE1000118	78	12(18)30	1,21	22(26)34	15-18	0,030	16:1, 18:1	-	-	x	K, S, β -	sp.?	sp.	Fyt.?	-	DT	T V
PE1000120	86	12(18)32	1,18	22(26)34	15-18	0,028	16:1, 18:1	-	-	x	K, β	-	-	sp. Fyt.?	-	DT	T V
PL1000125	8628	10(16)26	0,93	22(30)32	13-18	0,015	18:1	-	40-54	x	-	-	-	Pris., Fyt.	-	-	Mjöl



Figur 9. Det blå heldragna spektret är resultatet av subtraktionen av spektret i figur 8 från spektret i figur 7. Det röda streckade spektret är experimentellt förkolnat havre uppmätt på samma instrument och med samma inställningar.

Diskussion

Vid jämförelse med vårt referensbibliotek kunde IR-spektret för det mörka materialet (fig. 7) inte karakteriseras med någon större säkerhet. Det ljusa materialet matchade dock väl med certifierade jordstandarder i databasen. Den dominerande absorbansstoppen vid ca 990 cm⁻¹ (fig. 8) är också karakteristisk för silikater. Det ljusa materialet utgörs därmed sannolikt av silt- och lermineral från området. Samma absorbans finns även i provet från det mörka materialet (fig. 7), vilket illustrerar svårigheten att rent fysiskt separera de båda materialen. Därför gjorde jag ett försök med att subtrahera spektret för det ljusa materialet från spektret för det mörka och sedan jämföra med referensdatabasen. Det subtraherade spektret visade på mycket god matchning med en rad olika förkolnade cerealier (se exempel i fig. 9). Huvudkomponenten i den organiska beläggningen utgörs därför sannolikt av delvis förkolnade kolhydrater, möjligen från cerealier.

Krukskärvan, prov PL1000125, hade en mycket hög lipidhalt.

En hög C18:0/C16:0-kvot tillsammans med kolesterol talar för terrestriska animalier. En bred distribution av grenade fettsyror, en ganska hög kvot C17_{gr}/C18r, men framför allt, en mycket bred distribution av intakta triacylglyceroler är säkra belegg för att det mesta av dessa extraherbara lämningar härrör från mjölkfetter. Spår finns av långkedjiga fettsyror och långkedjiga alkanoler med en annan distribution än jordproverna. Det tyder alltså på att kärlet i något skede tagit upp växtvaxer andra än de som finns i jorden, och då sannolikt från mat som tillagats i kärlet. Intressant är att det finns svaga med ändå tydliga spår av två isoprenoida fettsyror – pristinsyra och fytansyra. Att både dessa finns i provet är en indikation på att kärlet i något

skede använts för beredning av akvatiska animalier, exempelvis fisk (marin eller lakustrin). Jordproverna PE1000117 och PE1000120 har båda högre halt extraherbart material än referensprovet PE1000118 (tabell 6). När det gäller dominerande ämnen – fettsyror, diterpener och långkedjiga alkanoler – är de annars tämligen lika. De höga C18:o/C16:o-kvoterna tillsammans med detektionen av kolersterol antyder ett inte obetydligt bidrag från animaliska fetter. De höga C17_{gr}/C18r-kvoterna (se dock nedan ang. prov PE1000117) indikerar att dessa fetter kan vara från idisslare. En annan dominerande grupp ämnen är diterpener karakteristiska för kådor och hartser från släktet *Pinaceae*. De för tjära karaktäristiska komponenterna – reten och metyldehydroabietat – finns endast som spår eller inte alls. Diterpenerna är därmed snarare spår efter kåda eller efter rök och sot. Det finns också andra spår efter växtmaterial; långkedjiga fettsyror med liten variation mellan proverna, långkedjiga alkanoler med väldigt liten variation och en serie fytosteroler med viss variation mellan proverna i det att stigmasterol endast påvisats i referensprovet PE1000118. I referensprovet och i prov PE1000120 finns möjliga spår efter fytansyra. Provet PE1000117 avviker från de båda övriga på två punkter. Till att börja med är kvoten grenade C17:o per rak C18:o mycket hög. Det märkliga är att detta kommer av endast en isomer av grenad C17:o-fettsyra som det finns ovanligt mycket av – i vanliga fall baserar sig denna kvot på summan av två positionsisomerer men som det finns mycket mindre av. Vad detta kommer sig av vet jag inte i skrivande stund. Den andra punkten där detta prov avviker är detektionen av ω -(oalkylfenyl)fettsyror med 18 kolatomer i kolkedjan. Dessa ämnen bildas vid upphettning av fleromättade fettsyror med samma kolkedjelängd, i detta fall alltså C18. Fleromättade C18-fettsyror är främst vanliga i vegetabiliska oljor (jfr Isaksson m.fl. 2005). Det är ingen enkel historia som dessa analyser berättar om dessa prover. Såväl prover som referens har tillförts depåfetter av terrestriskt animaliskt ursprung, möjligen från idisslare. Diterpenerna kan antingen indikera en allmänt ganska kraftigt rökig miljö eller så är de att hänföra till stolpen som stått i fundamentet. Spåren av växtmaterial i övrigt verkar relativt homogena med undantag för att prov PE1000117 visar spår efter en upphettad vegetabilisk olja. Inte i något prov i denna undersökning har några spår efter ergosterol påträffats. Jag har heller inte kunnat se några spår efter lösliga kolhydrater varför jag valt att släppa idén på att pröva analys efter disackarider i nuläget.

Sammanfattning

Denna rapport har behandlat resultaten från en analys av organiska lämningar från jord, organiska beläggningar och keramik tagna i anslutning till ett keramikkärl (F24) funnet i stolpfundament 2625, i samband med OKB-projektet i Gamla Uppsala. Proverna består av tre jordprover – PE1000117, PE1000118 (referens), PE1000120 – ett prov på organisk beläggning (PO1000123) påträffade på kärlet och ett prov (PL1000125) på keramik från själva kärlet. I kronologisk ordning förefaller kärlet i något skede ha använts för beredning av akvatiska animalier, exempelvis fisk, och sedan fullständigt impregnerats av mjölkfetter – mjölk, grädde, smör. Detta bör kanske ha skett innan den organiska beläggningen bildats. Denna består huvudsakligen av delvis förkollnade kolhydrater, kanske från cerealier. Vad gäller jordproverna så har såväl prover som referens tillförts depåfetter av terrestriskt animaliskt ursprung, möjligen från idisslare, de diterpener som identifierats reflekterar en allmänt rökig miljö eller så är de spår efter stolpen som stått i fundamentet, spåren av växtmaterial i övrigt är relativt homogena med undantag för ett prov som har spår efter upphettad vegetabilisk olja.

Referenser

- Artman, N.R., & Alexander, J. C. 1968. Characterization of Some Heated Fat Components. *Journal of American Oil Chemists' Society* 45. Champaign.
- Aveling, E. M. 1998. Characterisation of natural products from the Mesolithic of Northern Europe. Department of Archaeological Science. University of Bradford.
- Bernard, H., Ambrose, S.H., Beehr, D.E., Forster, M.D., Lanehart, R.E., Malainey, M.E., Parr, R.E., Rider, M., Solazzo, C. & Yohe II, R.M. 2007. Mixed results of seven methods for organic residue analysis applied to one vessel with the residue of a known food-stuff. *Journal of Archaeological Science* 34:28–37.
- Brown, T. & Brown, K. 2011. *Biomolecular archaeology. An Introduction*. Wiley-Blackwell.
- Charters, S., Evershed, R. P., Goad, L. J., Heron, C. & Blinkhorn, P. W. 1993. Quantification and distribution of lipids in archaeological ceramic: implications for sampling potsherds for organic residue analysis and the classification of pottery use. *Archaeometry* 35. Oxford.
- Charters, S., Evershed, R. P., Quye, A., Blinkhorn, P. W. & Reeves, V. 1997. Simulation experiments for determining the use of ancient pottery vessels: the behaviour of epicuticular leaf wax during boiling of leafy vegetable. *Journal of Archaeological Science* 24. London.
- Christie, W.W. 1981. *Lipid Metabolism in Ruminant Animals*. Oxford.
- Craig, O.E., Love, G.D., Isaksson, S., Taylor, G. & Snape, C.E. 2004. Stable carbon isotopic characterisation of free and bound lipid constituents of archaeological ceramic vessels released by solvent extraction, alkaline hydrolysis and catalytic hydrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71. Amsterdam.
- Craig, O.E., Allen, R.B., Thompson, A., Stevens, R.E., Steele, V.J. & Heron, C. 2012. Distinguishing wild ruminant lipids by gas chro-

- matography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26: 2359–2364.
- Craig O.E., Saul, H., Lucquin A., Nishida Y., Taché K., Clarke L., Thompson A., Altoft D.T., Uchiyama J., Ajimoto M., Gibbs K., Isaksson S., Heron C.P. & Jordan P. 2013. Earliest evidence for the use of pottery. *Nature* 496:351–354.
- Dimc, N. 2011. Pits, Pots and Prehistoric Fats. A Lipid Food Residue Analysis of Pottery from the Funnel Beaker Culture at Stensborg, and the Pitted Ware Culture from Korsnäs. Masteruppsats. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Dudd, S.N., Regert, M. & Evershed, R.P. 1998. Assessing microbial contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Organic Geochemistry* 29. Oxford.
- Dudd, S.N., Evershed, R.P. & Gibson, A.M. 1999. Evidence for Varying Patterns of Exploitation of Animal Products in Different Prehistoric Pottery Traditions Based on Lipids Preserved in Surface and Absorbed Residues. *Journal of Archaeological Science* 26. London.
- Evershed, R.P. 2008a. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50.
- 2008b. Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40.
- Evershed, R.P., Stott, A.W., Raven, A., Dudd, A.N., Charters, S. & Leyden, A. 1995. Formation of Loch-Chain Ketones in Ancient Pottery Vessels By Pyrolysis of Acyl Lipids. *Tetrahedron Letters* 36. Oxford.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Lockhart, M.J. & Jim, S. 2001. Lipids in archaeology. *Handbook of Archaeological Science*. Chichester.
- Gregg, M.W., Banning, E.B., Gibbs, K. & Slater, G.F. 2009. Subsistence practices and pottery use in Neolithic Jordan: molecular and isotopic evidence. *Journal of Archaeological Science* 36.
- Gregg, M.W. & Slater, G.F. 2010 A new method for extraction, isolation and transesterification of free fatty acids from archaeological pottery. *Archaeometry* 52 .
- Hamilton, R.J. & Hamilton, S. 1992. *Lipid Analysis. A Practical Approach*. Oxford University Press.
- Hansel, F.A., Copley, M.S., Madureira, L.A.S. & Evershed, R.P. 2004. Thermally produced ω -(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 45. Oxford.
- Heron, C., Nilsen, G., Stern, B., Craig, O. & Nordby, C. 2010. Application of lipid biomarker analysis to evaluate the function of 'slab-lined pits' in Arctic Norway. *Journal of Archaeological Science* 37.
- Hjulström, B., Isaksson, S. & Karlsson, C. 2008. Prominent Migration Period Building. Lipid and elemental analyses from an excavation at Alby, Botkyrka, Södermanland, Sweden. *Acta Archaeologica* 79.
- Hult, L. 2012. Fäst vid keramik – En experimentell undersökning av lipidrester i keramik, med GC-MS-metod, efter nedbrytningsförsök. Kandidatuppsats i laborativ arkeologi. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Isaksson, S. 1999. Guided by Light: The swift characterisation of ancient organic matter by FTIR, IR-fingerprinting and hierarchical cluster analysis. *Laborativ Arkeologi* 12:35–43.

- 2000. Food and Rank in Early Medieval Time. Theses and Papers in Scientific Archaeology 3. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
 - 2006. Analys av organiska lämningar i keramik från Högmossen. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Uppdragsrapport nr 42.
 - 2009. Vessels of Change. A long-term perspective on prehistoric pottery-use in southern and eastern middle Sweden based on lipid residue analyses. Current Swedish Archaeology. Vol 17.
 - 2010. Food for thought: On the culture of food and the interpretation of ancient subsistence data. Journal of Nordic Archaeological Science 17.
 - 2011. The Use of Pottery. Analyses of Lipid Residues in Pottery from the Sanctuary of Poseidon, Kalaureia, Greece. Opublicerad rapport.
- Isaksson, S., Hjulström, B. & Wojnar-Johansson, M. 2004. The analysis of soil organic material and metal elements in cultural layers and ceramics. Henning Larsen, J. & Rolfsen, P. (eds.) Halvdanshaugen – arkeologi, historie og naturvidenskap. Universitetets kulturhistoriske museer. Skrifter 3. Oslo.
- Isaksson, S., Olsson, M. & Hjulström, B. 2005. De smorde sina krås. Spår av vegetabilisk olja i keramik från yngre järnålder. Fornvännen 100.
- Isaksson, S., Karlsson, C. & Eriksson, T. 2010. Ergosterol (5, 7, 22-ergostatrien-3 β -ol) as a potential biomarker for alcohol fermentation in lipid residues from prehistoric pottery. Journal of Archaeological Science 37.
- Karlsson, C. 2007. Mellan sjöarna – Lipiders spridning och vad keramiken berättar om RAÄ 131:4, Botkyrka sn, Botkyrka. Magisteruppsats. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- 2009. Food Culture in Ritual and Profane Contexts- organic residue analyses of vessels from two Bronze Age sites in Uppland, Sweden. Masteruppsats. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Kumarathanan, R., Rajkumar, A.B., Hunter, N.R. & Gesser, H.D. 1992. Autoxidation and Yellowing of Methyl Linolenate. Progress in Lipid Research 31. Oxford.
- Matikainen, J., Kaltia, S., Ala-Peijari, M., Petit-Gras, N., Harju, K., Heikkilä, J., Yksjärvi, R. & Hase, T. 2003. A study of 1,5-hydrogen shift and cyclization reactions of an alkali isomerized methyl linolenoate. Tetrahedron 59. Oxford.
- Mills, J.S. & White, R. 1994. The Organic Chemistry of Museum Objects. Second edition. Oxford.
- Olsson, M. & Isaksson, S. 2008. Molecular and isotopic traces of cooking and consumption of fish at an Early Medieval manor site in eastern middle Sweden. Journal of Archaeological Science 35.
- Raven, A., M., van Bergen, P.F., Stott, A.W., Dudd, S.N. & Evershed, R.P. 1997. Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 40–41.

- Regert, M. 2011, Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances from animal origin, *Mass Spectrometry Reviews* 30.
- Regert, M., Bland, H.A., Dudd, S.N., van Bergen, P. F. & Evershed, R.P. 1998. Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B* 265.
- Romanus, K., Poblome, J., Verbeke, K., Luypaerts, A., Jacobs, P., De Vos, D. & Waelkens, M. 2007. An evaluation of analytical and interpretative methodologies for the extraction and identification of lipids associated with pottery sherds from the site of Sagalassos, Turkey. *Archaeometry* 49.
- Shillito, L.M., Almond, M.J., Wicks, K., Marshall L-J, R. & Matthews, W. 2009. The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples. *Spectrochimica Acta Part A* 72:120–125.
- Steele, V., Stern, B. & Stott, A.W. 2010. Olive oil or lard?: Distinguishing plant oils from animal fats in the archeological record of the eastern Mediterranean using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24.

Analys av organiska lämningar från stolphål SN205424

(Även utgiven som uppdragsrapport nr 252, AFL)

Inledning

Denna text är en rapport över analys av organiska lämningar funna i stolphål 205424, OKB-projektet i Gamla Uppsala. Proverna, F6968 och F6969, består av delvis förkolnat organiskt material i flera bitar. Syftet med analysen var att pröva om materialet utgör lämningar efter bröd. Analyserna utfördes på uppdrag av Lena Beronius Jörpeland, Arkeologerna, Uppsala.

Analysteknik

De organiska lämningarna undersöktes först med stereolupp. Samtidigt med mikroskoperingen preparerades prover fram för analys med Fouriertransformerad infrarödspektroskopi (FTIR) (jfr Isaksson 1999; Shillito m.fl.2009). Instrumentet som användes var ett Thermo Scientific Nicolet iS10 med en Attenuated Total Reflection (ATR)-utrustning med diamantkristall, en mätteknik som möjliggör ett minimum av provbearbetning. Instrumentet var satt att mäta mellan vågtal 4000 och 525 cm^{-1} , med 4,0 cm^{-1} upplösning och 64 provskanningar. Analysen med FTIR ger endast en generell karakterisering av proverna varför de även analyserades med avseende på extraherbara lipidrester.

Extraktionen utfördes med 1,5 ml kloroform och metanol, 2:1 (v:v), i ultraljudsbad 2×15 minuter. Rören centrifugerades i 20 minuter med 3000 varv per minut. De nu klara extrakten överfördes till preparatrör och lösningsmedlet avdunstades med hjälp av kvävgas. De erhållna lipidresterna behandlades med 60 μl bis(trimetylsilyl)trifluoracetamid med 10 % (v) klortrimetylsilan i blocktermostat vid 70 °C i 20 minuter. Överbliven reagens avlägsnades med hjälp av kvävgas. Det derivatiserade provet löstes i 400 μl n-hexan och 1 μl injicerades i GCMS:n. Kvantifieringen gjordes mot en extern kalibreringskurva efter integrering av erhållet kromatogram. Alla lösningsmedel var av *Pro Analyti*-kvalitet och allt laboratorieglass som använts är noggrant rengjort innan analys.

Analysen utfördes på en HP 6890 Gaskromatograf med en SGE BPX5 kapillärkolonn (30 m × 220 μm × 0,25 μm) av opolär karaktär.

Injektionen gjordes pulsed splitless (pulstryck 17,6 Psi) vid 325 °C via ett *Merlin Microseal High Pressure Septum* med hjälp av en *Agilent 7683B Autoinjektor*. Ugnen var temperaturprogrammerad med en inledande isoterm på två minuter vid 50 °C. Därefter ökades temperaturen med 10 °C per minut till 360 °C följt av en avslutande isoterm på 15 minuter. Som bärgas användes helium (He) med ett konstant flöde på 2,0 ml per minut. Gaskromatografen var kopplad till en HP 5973 Masselektiv detektor via ett interface med temperaturen 360 °C. Fragmenteringen av separerade föreningar gjordes genom elektronisk jonisering (EI) vid 70 eV. Temperaturen i jonkällan var 230 °C. Massfiltret var satt att scanna i intervallet m/z 50–700, vilket ger 2,29 scan/sec, och dess temperatur är 150 °C. Den kromatografiska reproducerbarheten låg på $\pm 0,05$ minuter retentionstid och detektionsnivån av lipider i keramikpulvret var minst 0,06 µg/g, beroende av de olika ämnenas fragmenteringsmönster. Insamling och bearbetning av data gjordes med mjukvaran *MSD ChemStation*.

Tolkning av lipidrester

Följande text är ett försök att i allmänna ordalag förklara hur vi kommit fram till tolkningarna av de enskilda proverna. Samtliga föreningar som behandlas finns eventuellt inte i de aktuella proverna men är ämnen som vi sökt efter i proverna.

Vanligen domineras fettresterna av fria fettsyror. Dessa frigörs från framför allt triacylglyceroler (TAG) genom hydrolys. TAG utgör huvudbeståndsdelen av det man till vardags benämner fetter och oljor (depåfetter). Intakta TAG påträffas ibland i välbevarade förhistoriska prover. Är distributionen av TAG bred (ca 40–54 kolatomer i acylkedjan, jämfört med ca 46–54) antyder detta fett från mjölkprodukter, då dessa producerar fler kortkedjiga föreningar. Men de kortkedjiga TAG bryts ned snabbare så även prover med smalare distribution kan vara från idisslare (se vidare nedan). När en fettsyra frigjorts från en TAG bildas en diacylglycerol (DAG) och när DAG förlorar en fettsyra bildas en monoacylglycerol (MAG). Såväl DAG som MAG är vanliga ämnen i förhistoriska fettrester.

Fettsyrorna kommer huvudsakligen från den mest fettrika ingrediensen i en anrättning. Denna behöver dock inte ha varit huvudingrediensen även om fettsyrorna dominerar i fettresten. Fettsyrasammansättningen i depåfetter från olika organismer varierar. Denna påverkas dock av nedbrytningsprocesserna varför tydliga skillnader i fräscha produkter kan suddas ut med tiden. Framför allt är det omättrade fettsyror som försvinner då dessa bryts ned mycket lättare än mättade (jfr Kumarathasan m.fl. 1992). Viss information finns dock att hämta ur sammansättningen av fettsyror. Terrestriska animalier har högre andel stearinsyra (C18:0) i relation till palmitinsyra (C16:0) än andra produkter. En hög C18:0/C16:0 är en indikation på att depåfettet kommer från landlevande djur och en låg kvot att depåfettet antingen kommer från växtriket eller från fisk (Isaksson 2000; jfr Romanus m.fl. 2007).

Många akvatiska animalier (fiskar, akvatiska däggdjur) är rika på fleromättade fettsyror. Dessa fettsyror bryts snabbt ned (Kumarathasan m.fl. 1992) men vid upphettning kan en del av dem omvandlas till ω -(ω -alkylfenyl)fettsyror (Artman & Alexander 1968:644; Matikainen m.fl. 2003:567f), vilka är beständiga över arkeologisk tid (Hansel m.fl. 2004; Heron m.fl. 2010). I akvatiska animaliska fettrester skall det

finnas alkylfenylfettsyror med 16, 18, 20 och 22 kolatomer, vilka bildats av omättade fettsyror med 16, 18, 20 respektive 22 kolatomer i kolkedjan. Linolensyra (C18:3) finns även i flera vegetabiliska oljor, såsom sammansättningen av alkylfenylfettsyror domineras kraftigt av C18 tyder detta på förekomsten av vegetabiliska fettrester (olja) (Isaksson m.fl. 2005). Fettsyran C20:3 finns även i inälvsmat (t.ex. lever) från landlevande djur varför alkylfenylfettsyran C20 inte är specifik för ett akvatiskt ursprung. När omättade fettsyror bryts ned kan även kortkedjiga dikarboxylsyror bildas (Kumarathasan m.fl. 1992) och senare påträffas vid analys (Regert m.fl. 1998). Fettrester från akvatiska djur och fiskar skall också innehålla tre isoprenoida fettsyror, 4, 8, 12-trimetyltridekansyra (4, 8, 12-TMTD), 2,6,10,14-tetrametihylpentadecansyra (2,6,10,14-TMPD, även kallad pristansyra) och 3, 7, 11, 15-tetrametylhexadecansyra (3, 7, 11, 15-TMHD, även kallad fytansyra). Fytansyra kan dessutom bildas genom oxidation av fytol, vilken i sin tur kommer från klorofyll. Klorofyll finns som bekant i gröna växter men kan också komma från fotosyntetiserande mikroorganismer. För att säkert skilja mellan marina akvatiska animalier och sådana från sötvatten krävs analys av stabila kolisotoper i de två dominerande fettsyrorerna C16:o och C18:o, där sötvattenorganismer har lägre $\delta^{13}\text{C}$ -värden och marina högre i båda fettsyrorerna. Mager fisk innehåller för låga halter av de fleromättade fettsyrorerna för att dessa skall lämna några spår i arkeologiska fettrester. De behöver heller inte innehålla några isoprenoida fettsyror. Det enda som skiljer fettrester efter mager fisk från fettrester efter vegetabilier är därmed närvaron av kolesterol (Olsson & Isaksson 2008). Kolesterol är en sterol som inte produceras av växter, vilka i stället producerar en rad fytosteroler (t.ex. β -sitosterol, stigmasterol eller kampesterol). Kolesterol är dock inte unik för fisk utan finns allmänt i fetter från djur. Kolesterol finns också i hudfetter i fingeravtryck från människa varför aktsam hantering innan analys är att föredra. En annan huvudkomponent i mänskliga hudfetter är det fleromättade kolvätet skvalen. Eftersom detta ämne är fleromättat så bryts det ned snabbt och borde i normala fall inte finnas kvar från förhistorisk tid och utgör därför en markör för recenta fingeravtryck (jfr Dimc 2011). En annan sterol är ergosterol, vilken produceras av svampar och som använts som markör för jästsvamp i förhistoriska kärl (Isaksson m.fl. 2010). Försök visar dock att beredning av ätliga lavar (islandslav) i keramikkarl också kan avsätta ergosterol i keramiken (Hult 2012).

När fetter hettas upp kan reaktioner också ske mellan fria fettsyror. En serie produkter av dessa reaktioner är långkedjiga ketoner med ojämnt antal kolatomer (C29–C35), där karbonylgruppen sitter på den mittersta kolatomen. Förekomsten av en serie av dessa ämnen är alltså ett direkt belegg för att fetter hettats upp, antagligen till högre temperaturer än vid vanlig tillredning (Evershed m.fl. 1995; Evershed 2008b:42).

Fetter från idisslare (från själva djuret och från mjölk) innehåller mer grenade fettsyror och fettsyror med ojämt antal kolatomer. Detta beror på bakteriella aktiviteter i tarmar och magar hos idisslare (Christie 1981). För att skilja ut idisslare från andra animalier kan kvoten av fettsyrorerna C17:O_{grenade} / C18:O_{rak} användas som en skattningsvariable (jfr Hjulström m.fl. 2008:68) tillsammans med distributionen av TAG (se ovan) för att identifiera möjliga rester av idisslare och/eller mjölkprodukter. För att säkerställa ett ursprung

till idisslare, och framför allt för att skilja idisslares depåfetter från mjölkfetter, krävs ofta analys av stabila kolisotoper i enskilda fettsyror (Dudd m.fl. 1999). Det man mäter är skillnaden i $\delta^{13}\text{C}$ -värde mellan fettsyrorna C16:0 och C18:0, där den lättare isotopen är något mer anrikad (ca 1 ‰) i C18:0 i depåfetter från idisslare och än mer anrikad (ca 3 ‰) i mjölkfetter från idisslare.

Det kan vara på sin plats att påpeka att idisslare (Ruminantia), en underordning av hovdjuren, inte bara omfattar familjen slidhornsdjur (Bovidae) (i vilken de traditionellt domesticerade nöt, get och får ingår) utan även hela familjen av hjortdjur (Cervidae). Analyser av depåfetter från hjortar visar att dessa i viss mån överlappar mjölk från tama idisslare i $\delta^{13}\text{C}$ -värden (Craig m.fl. 2012) vilket komplicerar tolkningen av mjölkfetter på lokaler där även hjort stått på menyn. Angående kvoterna är det viktigt att notera att när olika material blandas påverkas självklart de olika halterna av fettsyrorna varandra vilket man måste vara uppmärksam på. Då det är mikroorganismer som producerar de grenade C17:0-fettsyrorna (Dudd m.fl. 1998) kan även sådant som fermentering av maten påverka kvoterna.

Att identifiera vegetabiliska fettrester i arkeologiska material är inte alltid okomplicerat (Steele m.fl. 2010). I detta arbete har ovan nämnda fytosteroler samt en låg C18:0/C16:0-kvot (Olsson & Isaksson 2008) använts som indikation på fetter från växter. Dessutom; utanpå många växter finns ett vaxlager, som är uppbyggt av långkedjiga fettalkoholer (alkanoler) och fettsyror, både fria och sammanbundna till vaxestrar. Material som innehåller alkanoler och/eller fettsyror med fler än tjugo kolatomer har tolkats som innehållandes spår av växtvaxer, förutsatt att distributionen är bimodal. Även om halterna av dessa ämnen är relativt låga i fettresterna kan dessa växtdelar ändå ha varit en dominerande ingrediens i den ursprungliga anrättningen.

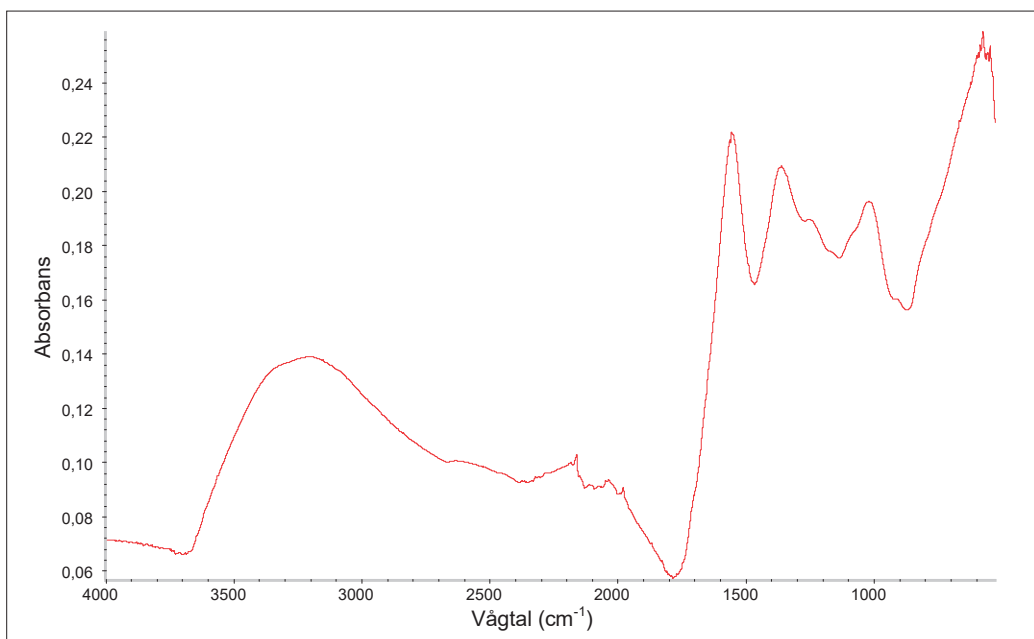
I många prover förekommer terpenoida föreningar, vanligen olika former av hartssyror. När dessa förekommer i låga halter härrör de troligen från röken från elden kärnen hettats upp vid.

Vid högre halter kan materialet istället utgöra lämningar efter en harts, kåda eller tjära. Sammansättningen av hartssyrorna ger ledtrådar till vilken familj av träd hartssyran härrör ifrån. På så sätt kan man till exempel skilja mellan hartser från *Pinaceae* (gran, tall) och *Betulaceae* (björk). Om produkten framställts genom torrdestillation (tjärbränning) av kådrik ved bildas metylestrar av hartssyror genom att syrorna reagerar med metanol (träsprit) under processen. Kan metylestrar påvisas innebär detta att produkten är bränd tjära. (Mills & White 1994).

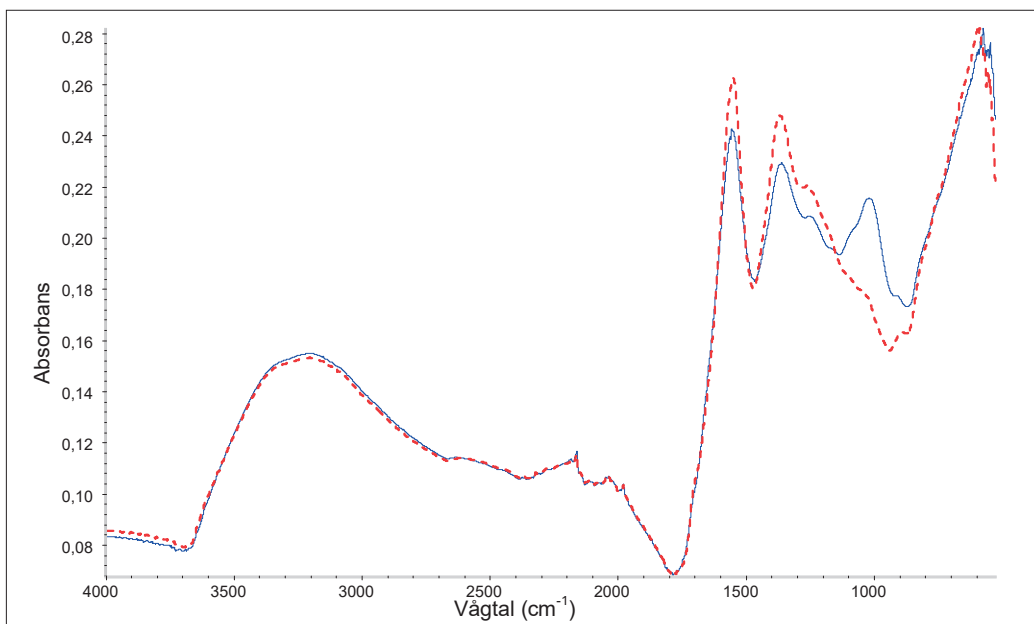
Resultat och diskussion

I båda proverna fanns bitar med vad som skulle kunna tolkas som en originalyta. I genomskärning uppträder den också tydligt med tätare material de närmaste millimetrarna innanför ytan. Detta tätare material övergår sedan ganska omedelbart till ett mer poröst material med blåsor och strukturer som absolut är i överensstämmelse med vad som tidigare benämnts som karaktäristiskt för lämningar av bröd (jfr Hansson 1997; Bergstöm 2007).

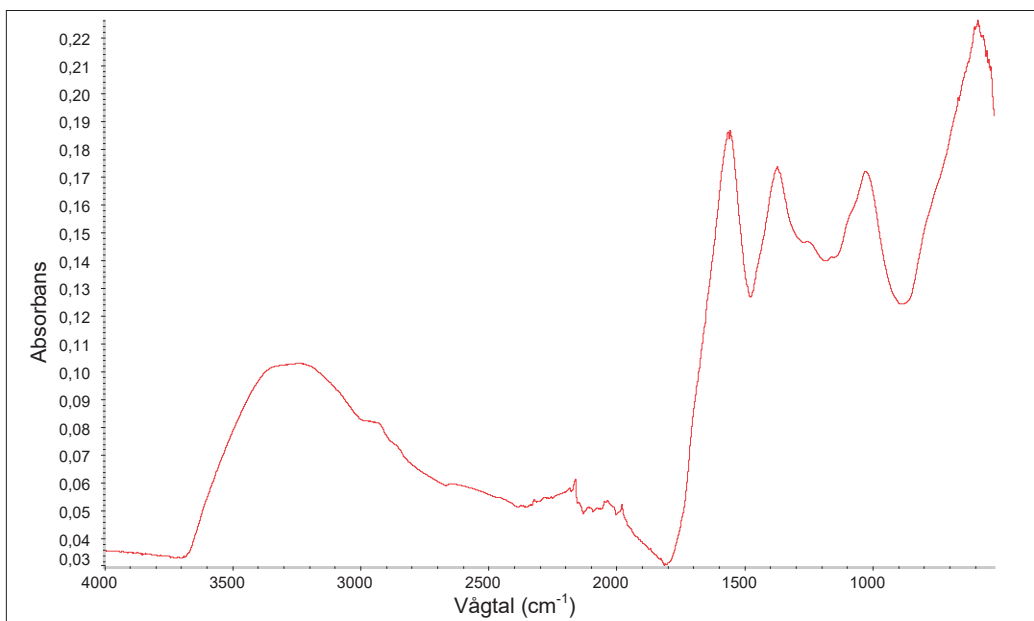
Resultatet från FTIR-analysen redovisas i nedanstående figurer (fig. 10–13). I jämförelse med referensspektra var båda proverna mest lika olika cerealier (fig. 11 och 13).



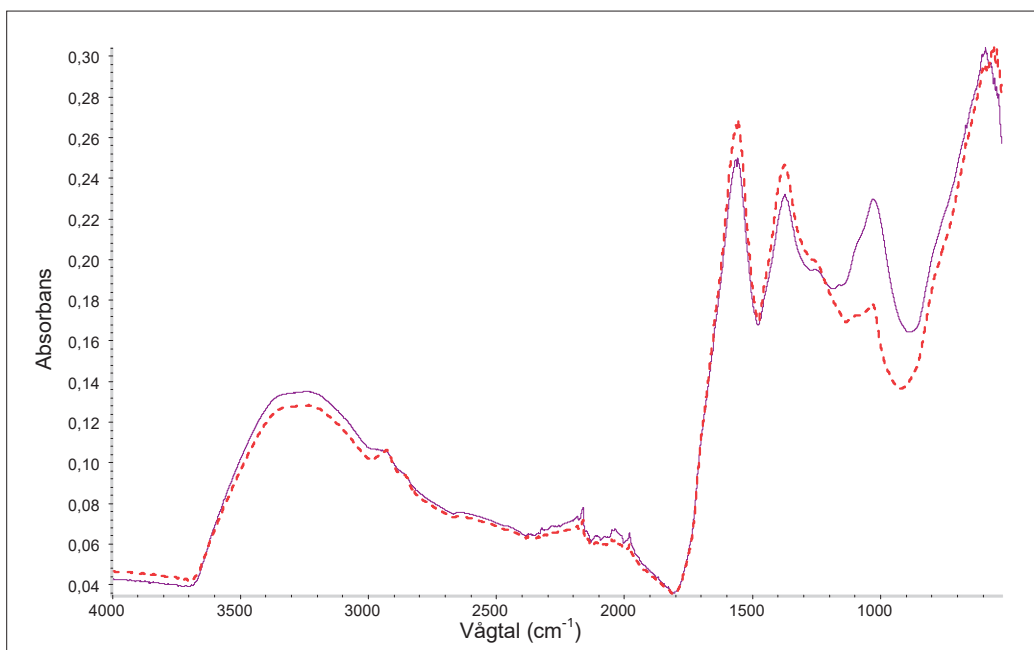
Figur 10.
IR-spektrum
uppmätt på
F6968.



Figur 11.
IR-spektrum
uppmätt på
F6968 (blå,
heldragen) i
jämförelse med
förhistorisk för-
kollnad cerealie
(röd, streckad).



Figur 12.
IR-spektrum
uppmätt på
F6969.



Figur 13.
IR-spektrum
uppmätt på
F6969 (lila,
heldragen) i
jämförelse med
experimentellt
förkolnat havre
(röd, streckad).

En statistisk jämförelse mellan referensspektra och provspektra i figurerna 11 och 13 visar att korrelationen dem emellan är mycket hög (tabell 7). Om korrelationskoefficienten är $> 0,95$ så är sannolikheten mycket liten för att materialen som gett upphov till dessa spektra ska vara helt olika material. Som synes i tabell 7 är dess r -värden betydligt högre.

Tabell 7. Korrelationskoefficienten (r) vid en punkt-för-punkt-jämförelse av provspektra och referensspektra i figur 11 och 13.

Prov	Cerealie (fig. 11)	Havre (fig.13)
F6968	0,986	0,977
F6969	0,970	0,984

FTIR-analysen ger dock endast en generell karaktärisering av provena, i detta fall kolhydratrikt, sannolikt av cerealt ursprung. I referensbiblioteket ingår även annat förkolnat material (ved, rotfrukter, animalieprodukter, etc.), vilka inte erhöi lika goda matchningar.

Resultatet av analysen av lipidrester redovisas i tabell 8.

Tabell 8. Sammanställning av resultat från analys av lipidrester i organiska lämningar. Halten anges i mikrogram lipidrester per organisk lämning. **FS** anger distributionen av fria (ogrenade och mätade) fettsyror, beskriven i formatet $k(m,n)$, där k är antalet kolatomer i kolkedjan på den kortaste fettsyran, n på den längsta och m den dominerande fettsyrans kolkedjelängd – om distributionen är biomedal anges den totalt sett dominerande fettsyrans kolkedjelängd med m . En **C18:0/C16:0-kvot** $> 0,5$ indikerar att fettsyrasammansättningen domineras av terrestriska animalier. **LK AL** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns långkedjiga alkanoler samt vilken kolkedjelängd som dominerar enligt samma format som för fettsyrorna. **GR** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns grenade fettsyror. En **C17_{gr}/C18_r**-kvot $> 0,02$ indikerar bidrag till fettsyramönstret från idisslare. **FS (omäkt.)** anger vilka enkelomättade fettsyror som finns i prover. **DKS** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns dikarboxylsyror. **TAG**:en bred distribution (40–54) av intakta triacylglyceroler indikerar fetter från mjölk. **Kolesterol** markerar om kolesterol finns i provet. **Fytosterol** anger vilken eller vilka fytosteroler som påträffats i provet (stimaesterol (S), kampesterol (K) & β -sitosterol (β)). **Ergosterol** markerar om ergosterol finns i provet. **LKK** anger mellan vilka kolkedjelängder det finns långkedjiga ketoner. **IPFS** anger vilka isoprenoida fettsyror som finns i provet (fytansyra, pristinsyra eller TMTD). **AFFS** anger vilka ω -(o-alkylfenyl)fettsyror som finns. Under **Terp.** anges vilka terpenoida ämnen som påträffats: **DT** står för diterpener (huvudsakligen från Pinaceae) och **TT** står för triterpener (vanligen från Betulaceae). Ett "x" betyder att ämnet eller ämnesgruppen identifierats i provet, ett "-" betyder att det inte kunnat påvisas och ett "na" att det inte kunnat analyseras i föreliggande arbete. Följande förkortningar har använts för att redovisa tolkningar: T = terrestriska animalier, V = vegetabilier.

Prov	Halt µg/g	FS	C18:0/ C16:0	LK AL	GR	C17 _{gr} / C18 _r	FS (omäkt.)	DKS	TAG	Koles- terol	Fytos- terol	Ergos- terol	LKK	IPFS	AFFS	Terp.
F6968	92	12(16)18	0,69	26	-	-	18:1	-	-	-	-	-	-	-	-	DHA
F6969	160	12(18)26	1,21	22(24)32	15, 17	0,0104	16:1, 18:1	-	-	-	-	-	-	-	18	DHA

Lipidhalten i båda proverna är relativt låg med tanke på att det är en organisk lämning som analyseras. Detta stämmer väl överens med IR-spektra där absorbanstoppar karakteristiska för fetter är mycket små. Proverna skiljer sig något åt i sin sammansättning. Prov F6968 är mer renodlat vegetabilisk i sin sammansättning med C16 som dominerande fettsyra och en lägre C18:0/C16:0-kvot. I provet finns en alkanol, C26, som är rikligt förekommande i många gräsarter (*Poaceae*) (jfr Hjulström & Isaksson 2007; och referenser däri). Diterpener förekommer också. Detta kan vara spår efter rök och sot, kanske i samband med att materialet brändes. Men man kan också tänka sig att det ingår i brödet, om man tänker sig ett brakbröd med bark från exempelvis tall. Prov F6969 är mer komplext i sin sammansättning. Här dominerar fettsyran C18:0 varför kvoten C18:0/C16:0 är högre. I provet finns ett antal grenade fettsyror men kvoten C17_{gr}/C18_r är relativt låg, så några direkta belägg för mjölkfetter eller fett från idisslare finns inte. Däremot finns i provet ω -(o-alkylfenyl)fettsyror med 18 kolatomer. Dessa ämnen bildas vid upphettning av fleromättade fettsyror, varvid de behåller antalet kolatomer i kolkedjan. Fleromättade fettsyror med 18 kolatomer (t.ex. linolsyra eller linolensyra) är synnerligen vanligt förekommande i vegetabiliska oljor eller oljerika fröer, så som linfrö eller hampfrö (jfr Isaksson m.fl. 2005). I inget utav proverna har ergosterol kunnat påvisas som belägg för jäst (jfr Isaksson m.fl. 2010), men avsaknaden av bevis är i dessa sammanhang inget bevis för avsaknad.

Sammanfattning

Denna rapport har behandlat en analys av organiska lämningar funna i stolphål 205424, OKB-projektet i Gamla Uppsala. Proverna, F6968 och F6969, består av delvis förkolnat organiskt material i flera bitar som misstänktes kunna utgöra lämningar efter bröd. Vid en okulär besiktning med stereolupp konstaterades strukturer som tidigare associerats med lämningar efter förhistoriska bröd. FTIR-analysen visade att materialet huvudsakligen består av delvis förkolnade kolhydrater, mest sannolikt från olika typer av cerealier. Analysen av lipidrester gav lite olika resultat för de båda proverna. Lipidresterna i prov F6968 härrör huvudsakligen från växtmaterial, inte omöjligt från cerealierna själva. Exempelvis dominerar vaxresterna helt av ett ämne som är rikligt förekommande i gräsväxter, till vilka ju cerealierna hör. I prov F6969 fanns lämningar efter animaliskt fett samt lipidrester efter vegetabilisk olja eller oljerika fröer.

Referenser

- Artman, N.R., & Alexander, J.C. 1968. Characterization of Some Heated Fat Components. *Journal of American Oil Chemists' Society* 45. Champaign.
- Aveling, E.M. 1998. Characterisation of natural products from the Mesolithic of Northern Europe. Department of Archaeological Science. University of Bradford.
- Bergstöm, L. 2007. Gräddat – Brödkultur under järnåldern i östra Mälardalen. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Brown, T. & Brown, K. 2011. *Biomolecular archaeology. An Introduction*. Wiley-Blackwell.
- Charters, S., Evershed, R.P., Goad, L.J., Heron, C. & Blinkhorn, P.W. 1993. Quantification and distribution of lipids in archaeological ceramic: implications for sampling potsherds for organic residue analysis and the classification of pottery use. *Archaeometry* 35. Oxford.
- Christie, W.W. 1981. *Lipid Metabolism in Ruminant Animals*. Oxford.
- Craig, O.E., Allen, R.B., Thompson, A., Stevens, R.E., Steele, V.J. & Heron, C. 2012. Distinguishing wild ruminant lipids by gas chromatography/ combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26: 2359-2364.
- Dimc, N. 2011. Pits, Pots and Prehistoric Fats. A Lipid Food Residue Analysis of Pottery from the Funnel Beaker Culture at Stensborg, and the Pitted Ware Culture from Korsnäs. Masteruppsats. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Dudd, S.N., Regert, M. & Evershed, R.P. 1998. Assessing microbial contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Organic Geochemistry* 29. Oxford.
- Dudd, S.N., Evershed, R.P. & Gibson, A.M. 1999. Evidence for Varying Patterns of Exploitation of Animal Products in Different Prehistoric Pottery Traditions Based on Lipids Preserved in Surface and Absorbed Residues. *Journal of Archaeological Science* 26. London.
- Evershed, R.P. 2008a. Organic residue analysis in archaeology: the archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50.

- 2008b. Experimental approaches to the interpretation of absorbed organic residues in archaeological ceramics. *World Archaeology* 40.
- Evershed, R.P., Stott, A.W., Raven, A., Dudd, A.N., Charters, S. & Leyden, A. 1995. Formation of Loch-Chain Ketones in Ancient Pottery Vessels By Pyrolysis of Acyl Lipids. *Tetrahedron Letters* 36. Oxford.
- Evershed, R.P., Dudd, S.N., Lockhart, M.J. & Jim, S. 2001. Lipids in archaeology. *Handbook of Archaeological Science*. Chichester.
- Hansel, F.A., Copley, M.S., Madureira, L.A.S. & Evershed, R. 2004. Thermally produced ω -(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Letters* 45. Oxford.
- Hansson, A.-M. 1997. On plant food in the Scandinavian peninsula in Early Medieval times. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Heron, C., Nilsen, G., Stern, B., Craig, O. & Nordby, C. 2010. Application of lipid biomarker analysis to evaluate the function of 'slab-lined pits' in Arctic Norway. *Journal of Archaeological Science* 37.
- Hjulström, B. & Isaksson, S. 2007. Dolda spår av forntida verksamhet. Geokemiska analyser i samband med E4-undersökningarna sträckan Uppsala-Mehedeby. I: Göthberg, H. (red). Hus och bebyggelse i Uppland. Delar av förhistoriska sammanhang. Arkeologi E4 Uppland – Studier Volym 3. Uppsala.
- Hjulström, B., Isaksson, S. & Karlsson, C. 2008. Prominent Migration Period Building. Lipid and elemental analyses from an excavation at Alby, Botkyrka, Södermanland, Sweden. *Acta Archaeologica* 79.
- Hult, L. 2012. Fäst vid keramik – En experimentell undersökning av lipidrester i keramik, med GC-MS-metod, efter nedbrytningsförsök. Kandidatuppsats i laborativ arkeologi. Arkeologiska forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- Isaksson, S. 1999. Guided by Light: The swift characterisation of ancient organic matter by FTIR, IR-fingerprinting and hierarchical cluster analysis. *Laborativ Arkeologi* 12.
- 2000. Food and Rank in Early Medieval Time. *Theses and Papers in Scientific Archaeology* 3. Arkeologiska Forskningslaboratoriet, Stockholms universitet.
- 2009. Vessels of Change. A long-term perspective on prehistoric pottery-use in southern and eastern middle Sweden based on lipid residue analyses. *Current Swedish Archaeology*. Vol 17.
- Isaksson, S., Olsson, M. & Hjulström, B. 2005. De smorde sina krås. Spår av vegetabilisk olja i keramik från yngre järnålder. *Fornvännen* 100.
- Isaksson, S., Karlsson, C. & Eriksson, T. 2010. Ergosterol (5, 7, 22-ergostatrien-3 β -ol) as a potential biomarker for alcohol fermentation in lipid residues from prehistoric pottery. *Journal of Archaeological Science* 37.
- Kumarathan, R., Rajkumar, A.B., Hunter, N.R. & Gesser, H.D. 1992. Autoxidation and Yellowing of Methyl Linolenate. *Progress in Lipid Research* 31. Oxford.
- Matikainen, J., Kaltia, S., Ala-Peijari, M., Petit-Gras, N., Harju, K., Heikkilä, J., Yksjärvi, R. & Hase, T. 2003 A study of 1,5-hydrogen shift and cyclization reactions of an alkali isomerized methyl linolenate. *Tetrahedron* 59. Oxford.

- Mills, J.S. & White, R. 1994. *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Second edition. Oxford.
- Olsson, M. & Isaksson, S. 2008. Molecular and isotopic traces of cooking and consumption of fish at an Early Medieval manor site in eastern middle Sweden. *Journal of Archaeological Science* 35.
- Raven, A., M., van Bergen, P.F., Stott, A.W., Dudd, S.N. & Evershed, R.P. 1997. Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40–41.
- Regert, M. 2011. Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances from animal origin, *Mass Spectrometry Reviews* 30.
- Regert, M., Bland, H.A., Dudd, S.N., van Bergen, P.F. & Evershed, R.P. 1998. Free and bound fatty acid oxidation products in archaeological ceramic vessels. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B* 265.
- Romanus, K., Poblome, J., Verbeke, K., Luypaerts, A., Jacobs, P., De Vos, D. & Waelkens, M. 2007. An evaluation of analytical and interpretative methodologies for the extraction and identification of lipids associated with pottery sherds from the site of Sagalassos, Turkey. *Archaeometry* 49 (4).
- Shillito, L.M., Almond, M.J., Wicks, K., Marshall L-J, R. & Matthews, W. 2009. The use of FT-IR as a screening technique for organic residue analysis of archaeological samples. *Spectrochimica Acta Part A* 72:120–125.
- Steele, V., Stern, B. & Stott, A.W. 2010. Olive oil or lard?: Distinguishing plant oils from animal fats in the archeological record of the eastern Mediterranean using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24.

Administrativa uppgifter

För utförliga administrativa uppgifter hänvisas till
Projektintroduktion – om det arkeologiska projektet
(Beronius Jörpeland 2017:1_2).

SHMM:s dnr: 5.1.1-00031-2015.
Länsstyrelsens dnr: 431-4697-11.
SHMM:s projektnr: A12170.
Koordinatsystem: Sweref 99 TM.

OKB-projektets publikationer

RAPPORTNR	TITEL
2017:1_1	at Upsalum – människor och landskapande Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_2	Projektintroduktion – om det arkeologiska projektet Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_3	Huskatalog Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_4	Gravkatalog Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_5	Grophuskatalog Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_6	Brunnskatalog Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_7	Katalog över stolpfundament Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_8	Katalog över aktivitetsytor Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_9	Katalog över hägnader, stolpkonstruktioner och väglämningar Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_10	Föremålskatalog Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_11	Metallhantverket – arkeometallurgiska analyser Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_12	Gårdarnas djur – osteologisk analys Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_13	Brandgravar vid Storby backe – osteologisk analys Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_14	Växtfynd – makrofossil- och pollenanalys Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_15	Keramik bland levande och döda Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_16	Stenfynd och kvarnstensanalys Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_17	Arkeologisk prospektering – magnetometer och georadardata Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_18	Järnföremål – Rapporter från Acta KonserveringsCentrum AB Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_19	Föremål av kopparlegering, övrig metall utom järn – Rapporter från Acta KonserveringsCentrum AB Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_20	Ben- och hornföremål – Rapporter från Acta KonserveringsCentrum AB Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_21	Glasföremål och övriga material – Rapporter från Acta KonserveringsCentrum AB Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_22	Arkeologiska forskningslaboratoriets analyser Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
2017:1_23	Två runbleck – analyser från Riksantikvarieämbetet Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala

ÖVRIGA PUBLIKATIONER	TITEL
Riksantikvarieämbetet, UV Rapport 2013:78	Gamla Uppsala – årsredogörelse år 2012 Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
Statens historiska museer, Arkeologiska uppdragsverksamheten, rapport 2015:28	Gamla Uppsala – årsredogörelse år 2013 Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
Arkeologerna, Statens historiska museer, rapport 2018:24	Gamla Uppsala – årsredogörelse år 2014–2017 Utbyggnad av Ostkustbanan genom Gamla Uppsala
Arkeologerna, Statens historiska museer, 2016 Seminarierapport	Socioekonomisk mångfald. Ritualer och urbanitet. Rapport från projektseminarium för Ostkustbanan (OKB) genom Gamla Uppsala