

DEC A 12 / D 37
 DK 547.963.4 : 930.26 (439.1)
 Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45 (1968), H. 9

Nachweis der Hämkomponente des Blutfarbstoffes im keramischen Scherben antiker Gefäße

Von G. Duma und I. Lengyel*)

Mitteilung aus dem Archäologischen Institut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung:

Bei Grabungen in den Jahren 1958 bis 1962 bei Mezöcsát am Nordrand der Großen Ungarischen Tiefebene wurden außen schwarze und innen rotgefärbte Gefäße, wie man sie im archäologischen Fundmaterial nicht selten trifft, aufgefunden und näher untersucht. Sehr bemerkenswert erscheint der Blutfarbstoffgehalt in der schwarzgefärbten Schicht der Gefäße, den man mit Fluoreszenzanalyse und

chromatographischen Methoden nachweisen konnte. Demnach wurden die in obengenannten Gräbern aufgefundenen keramischen Gegenstände aus bluthaltigem Ton hergestellt. Dennoch bleiben Ziel und Zweck der Blutbeimengung ungeklärt: ein Vermischen von Blut und Rohstoff keramischer Gefäße war in der Geschichte der Keramik, wie auch in der Kultgeschichte bis zu unseren Tagen unbekannt.

Demonstration of the presence of blood in the ceramic body of ancient vessels

Summary:

Excavations carried out in 1958—1962 near Mezöcsát on the northern fringe of the Great Hungarian Plain yielded vessels of a certain type, such as are often found in archaeological excavations. A close study of these vessels, by methods of fluorescent analysis and chromatography, revealed that the vessels contained blood. The

interior of the vessels was red and the exterior black, blood being discovered in the black. It appears that the vessels were produced from clay containing blood. The purpose of the addition of blood remains a mystery. Both in the history of ceramic and the history of cults, mixing of blood with ceramic raw materials has until now been unknown.

Détermination du constituant hématique du colorant au sang dans le tesson de vases antiques

Résumé:

Lors des fouilles effectuées entre 1958 et 1962 près de Mezöcsát à la lisière Nord de la grande plaine hongroise, on a trouvé des vases colorés en noir à l'extérieur et en rouge à l'intérieur qui ont été examinés de plus près. Il était extrêmement intéressant de constater par fluorescence X et grâce à des méthodes chromatographiques que la couche colorée en noir des vases contenait du

sang. Les objets céramiques trouvés dans les tombes hongroises ont donc été réalisés à partir d'argiles contenant du sang. Toutefois le but de l'addition de sang reste obscur. On ne connaissait pas jusqu'ici dans l'histoire de la céramique, ni dans l'histoire de la civilisation de cas où le sang ait été mélangé aux matières premières destinées à la confection de vases céramiques.

Daß man einen keramischen Scherben durch fein verteilten Kohlenstoff dunkelgrau bis schwarz färben kann, wird schon seit der Frühzeit der Keramik praktiziert. Der Kohlenstoff gelangt entweder von außen hinein, zunächst als Kohlenoxidgase, die sich im Scherben zersetzen, oder er entsteht durch Verkohlung von organischen (Humus-)Substanzen, die im Ton enthalten sind. Durch Glühen an Luft läßt sich dieser Kohlenstoff relativ leicht entfernen, in schwach reduzierender oder indifferenten Gasatmosphäre bleibt er dagegen erhalten. Bei unvollständiger Oxydation kann der Scherben teils schwarz, teils fleckig rötlich-braun aussehen, z. B. bei einem Töpferton.

Ähnliche Gefäße fand man 1958 bis 1962 bei Mezöcsát, am Nordrand der Großen Ungarischen Tiefebene, beim Aufschließen einer größeren Grabstätte mit vierundvierzig Gräbern derselben präskythischen Epoche. Die Kennzeichen des reichen keramischen Fundes schließen sich in der Formgestaltung den lokalen Überlieferungen an, während die beigelegten sonstigen Gegenstände (Eisengeräte, Tierknochen usw.), insbesondere aber das Bestattungsritual, auf einen von Osten her eingewanderten Stamm deuten (Bild 1).

Nach der Formgestaltung weichen die in den Gräbern von Mezöcsát aufgefundenen Stücke von den Gefäßen, die einer ähnlichen Gruppe angehören, kaum ab, weder in bezug auf das Material, noch auf die Herstellungsweise. Selbst mit üblichen silikatchemischen Prüfungen konnte nichts Besonderes festgestellt werden. So ist z. B. auch das Gefüge im roten und schwarzen Scherben das gleiche (Bild 2). Dennoch wiesen die Laboruntersuchun-

gen auch Abweichungen auf. Der Gewichtsverlust beim Glühen war in der schwarzen Schicht größer als in der roten, aber in jedem Fall größer als der Kohlenstoff-



Bild 1. Außen schwarz, auf der Innenoberfläche rotbraun gefärbtes Gefäß aus blutstoffhaltigem Material. Der Fleck (X) auf der Oberfläche entstand durch Oxydation (Fundstück aus Mezöcsát)

gehalt. Bei der derivatographischen Prüfung an schwarzen Schichten zeigte sich, daß der Glühverlust der schwarzen Scherbensicht fast kontinuierlich abnimmt (Bild 3). Demnach sind hier beträchtliche Mengen von Substanzen enthalten, die sich bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (200 bis 300 °C) zersetzen. Bei der

*) Prof. G. Duma und I. Lengyel, Magyar Tudományos Akadémia, Régészeti Intézet, Budapest, I., Uri Utca 49

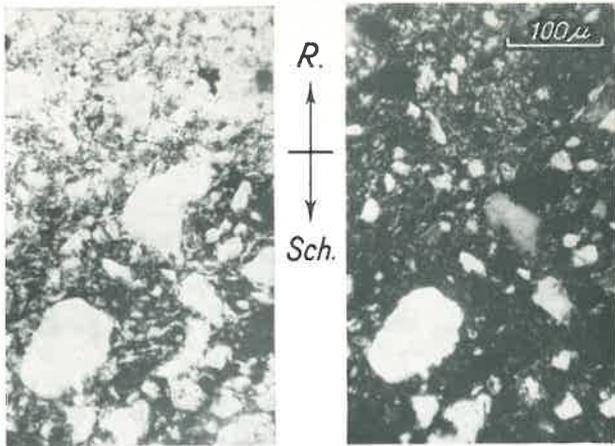


Bild 2. Rotbraune (R) und schwarze (Sch) Schicht des Scherbens. Mikroaufnahme in durchfallendem Licht. + Nicols

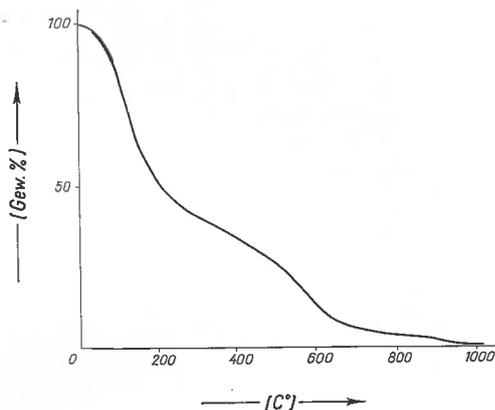


Bild 3. Thermogravimetrische Aufnahme an schwarzen Scherbenschichten

DTA konnte man während des Ausbrennens der organischen Stoffe der schwarzen Schicht eine exotherme Reaktion beobachten, mit einem Maximum bei 425 bis 440 °C (Bild 4).

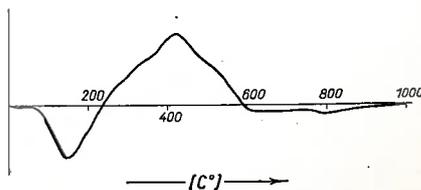


Bild 4. DTA-Kurven von schwarzen Scherbenschichten

Aufgrund dieser Feststellungen kann man annehmen, daß die schwarzgefärbten Schichten der Gefäße eine optisch schon ununterscheidbare, außergewöhnlich feinveteilte organische Verbindung enthalten, deren thermische Zersetzung, bzw. Trockendestillation, während des Brennprozesses nicht vollkommen vonstatten zu gehen vermochte, und die selbst beim Lagern im Boden nicht vernichtet wurde.

Im Lauf der weiteren Versuche ist es uns gelungen, die aus der Praxis der Biologie bekannte Fluoreszenzanalyse¹⁾ auch für die Untersuchung keramischer Stoffe geeignet zu gestalten. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten wir in den unter bestimmten Bedingungen gebrannten keramischen Stücken Spuren der Häm-

¹⁾ P. Alexander und R. J. Block: *Laboratory manual of analytical methods of protein chemistry*, Vol. 2. Pergamon Press. London 1960

komponente von rotem Blutfarbstoff mit Sicherheit erkennen, ebenso im schwarzen Farbstoff der in den Gräbern von Mezöcsát entdeckten Scherben²⁾.

Es erschien wünschenswert, neben der fluoreszenzanalytischen Methode ein leicht durchführbares, zu Serienprüfungen geeignetes analytisches Verfahren zu finden, das zugleich die Ergebnisse der vorangehenden Experimente zu bestätigen vermag. Um die organische Substanz in den schwarzen Scherben näher kennenzulernen, wurde die Papierchromatographie angewandt³⁻⁷⁾.

Die Ergebnisse der fluoreszenzanalytischen Untersuchungen deuteten darauf hin, daß der schwarze Farbstoff der Scherben, das verkohlte, verkockte Produkt, einen Rest der Hämkomponente des roten Blutfarbstoffes enthält, in dem Porphyrinring und zentrales Eisenatom vorhanden sind⁸⁾. Da aber das Lösungsvermögen des Wassers selbst nach Tausenden von Jahren nicht imstande war, den organischen Farbstoff der im Boden lagernden Scherben zu entfernen, mußte man bei der Papierchromatographie als bewegliche Phase ein Lösungsmittel anwenden, dessen Affinität zu den Resten der Hämkomponente stärker als die des Wassers ist.

Bei der Wahl der beweglichen Phase mußten die stereo-strukturellen Eigenheiten der Hämkomponente berücksichtigt werden, des weiteren das Dipolmoment des zentralen Eisenatoms⁹⁾, die Möglichkeit des Entstehens von Silikatbindungen mit den mineralischen Komponenten des Scherbens, wie auch der zu erwartende qualitative Unterschied in der Hydrophilie des Farbstoffes und des keramischen Grundmaterials. Unsere Wahl fiel auf eine Zylohexan enthaltende Erregerflüssigkeit (Dielektrizitätskonstante 2,0 bei 20 °C). Zur Papierchromatographie wurde Filtrierpapier Whatman Nr. 20 angewandt (Gewicht 93 g/m², Saugvermögen 400 bis 600), das nach Auftragen des Granulats vom keramischen Material mit Formamid imprägniert wurde¹⁰⁾.

Das Chromatogramm wurde mit absteigendem Lösungsmittel aufgetrennt, um ein mögliches Überlaufen zu verhindern. Die Entwicklung des Chromatogrammes erforderte gewöhnlich etwa 3 Std. Um die Empfindlichkeit der Entwicklung zu steigern, wurde das Erregermittel bei Raumtemperatur in einem Luftstrom verdampft. Als Resultat der chromatographischen Prüfung konnte man feststellen, daß aus dem Granulat des keramischen Materials, aufgetragen auf die Startlinie, ein Stoff hydrophoben Charakters mit hohem Retentionsfaktor R_f entwich. Dennoch war die qualitative Bestimmung des im schwarzen Farbstoff enthaltenen und auf chromatographischem Weg abgeschiedenen Materials weder aus dem R_f-Wert⁵⁾, noch aufgrund des Zusam-

²⁾ G. Duma und I. Lengyel: *Epitöanyag* 2 (1967), 49-57

³⁾ E. L. Smith: *Chromatography and electrophoretic techniques*. Heinemann Medicae Books Ltd. London 1960

⁴⁾ E. Stahl: *Dünnschicht-Chromatographie*. Springer-Verlag, Berlin 1962

⁵⁾ A. J. P. Martin und R. L. Syngé: *Biochem. J.* 35/91 (1941), 1358-1370

⁶⁾ H. G. Cassidy: *Fundamentals of chromatography*. Interscience, New York 1957

⁷⁾ R. Conden, A. H. Gordon und A. J. Martin: *Biochem. J.* 38 (1944), 224-246

⁸⁾ C. Tanford: *Physical chemistry of macromolecules*. John Wiley & Sons Inc., New York 1961

⁹⁾ L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1962

¹⁰⁾ F. Feigl: *Spot tests in organic analysis*. Elsevier, Amsterdam 1960

menhanges zwischen dem Rf-Wert und seiner Verteilungsquotienten möglich. Deshalb versuchten wir, die Qualität des mit Hilfe der Chromatographie abgeschiedenen Stoffes mittels einer Reagenzlösung zu bestimmen, die zu analytisch-typischer Reaktion zu führen vermag. Da anzunehmen war, daß der abgeschiedene Stoff den an das Eisenatom gekuppelten Porphyrinring enthält, wandten wir die übliche Berlinerblau-Probe an. Es stellte sich heraus, daß der den abgeschiedenen Stoff enthaltende Streifen in sämtlichen Fällen positiv reagierte: man erhielt die für Fe charakteristische Blaufärbung (Bild 5).

Es war noch festzustellen, ob die Ergebnisse von den keramischen Materialien und den organischen Verunreinigungen beeinflusst werden oder nicht. Diesbezügliche Untersuchungen ergaben, daß die verschiedenen Tonminerale und Tone mit hohem Eisengehalt die genannte typische Reaktion nicht ergeben, weder im rohen noch im gebrannten Zustand. Gleiche negative Resultate ergaben die Untersuchungen von Reststoffen, entstanden bei der Trockendestillation verschiedener organischer Substanzen ohne Hämkomponente, wie auch die Untersuchung von Ruß und Kohlen.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß die Reaktion, die für die aus den Gräbern stammenden keramischen Scherben charakteristisch ist, bei verschiedenen anderen keramischen Rohstoffen und bei den sie begleitenden Verunreinigungen nicht erscheint, stellten wir zur Gegenprobe aus mit Blut vermengtem Importkaolin und Ton bestehende keramische Massen her. Die feucht geformten Proben wurden im Laboratorium unter Luftabschluß in indifferenter Gasatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen gebrannt. Von diesen Proben wurde in genau gleicher Weise ein Chromatogramm aufgenommen. Bei den Proben mit frischem Blut erschien merkwürdigerweise jedesmal ein zweiter Streifen mit niedrigerem Rf-Wert (Bild 6). Dieser zweite Streifen minder hydrophoben Charakters war auf den Chromatogrammen nicht nachweisbar, wenn man das Granulat keramischer Substanzen vorher in destilliertem Wasser 96 Std. lang bei konstanter Temperatur (37 °C) lagerte. Das den zweiten Streifen verursachende Produkt konnte dann in der Lösung nachgewiesen werden. Bei den in den Gräbern aufgefundenen Scherben erschien jener zweite Streifen mit seinem niedrigeren Rf-Wert wie auf den Chromatogrammen. Demnach löst das Wasser eine der Komponenten des roten Blutfarbstoffes heraus (Bild 7).

Während nun die schwarzgefärbten Schichten der bei Mezöcsát gefundenen Scherben in sämtlichen Fällen positive Hämreaktion aufwiesen, konnten in den rotgefärbten Schichten auf die Hämkomponente deutende Spuren in keinem Fall nachgewiesen werden. Die Nachweisbarkeit der Hämkomponente erlischt an der Grenze von der schwarzen zur roten Schicht.

Um festzustellen, wie die Brennbedingungen die Nachweisbarkeit des Hämgehalts beeinflussen, wurden Versuche in einem Behälter aus Quarzglas in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Wurden die schwarzen Teile der Scherben aus Mezöcsát in Kohlendioxidatmosphäre geglüht, so blieb die Hämkomponente innerhalb verhältnismäßig breiter Temperaturgrenzen nachweisbar. Erst über 900 °C Brenntemperatur hörte der Nachweis auf (Bild 8).

In oxydierender Atmosphäre dagegen wurde der organische Anteil der schwarzen Scherbensichten bereits bei 400 °C ausgebrannt und der Scherben wurde rot-

braun. Nach Zerstörung der organischen Substanz erlosch zugleich die Nachweisbarkeit der Hämkomponente des Blutfarbstoffes. Es ist verständlich, daß die rotbraunen Flecke, die auf der Oberfläche schwarzer Gefäße

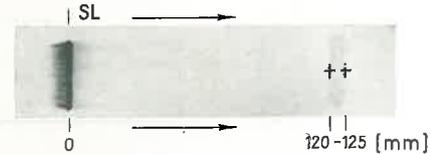


Bild 5. Papierchromatogramm von der schwarzen Schicht der in den Gräbern gefundenen Scherben, eine charakteristische Reaktion der Hämkomponente des Blutfarbstoffes

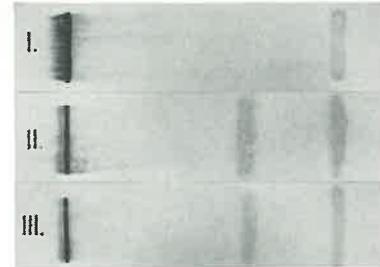


Bild 6. Charakteristische Chromatogramme (I) für die schwarze, die Hämkomponente enthaltende Schicht der in den Gräbern gefundenen Scherben, (II) für den mit Blutstoff vermengten Kaolin, (III) für die aus Töpfer-ton mit Blut hergestellten, gebrannten Probe

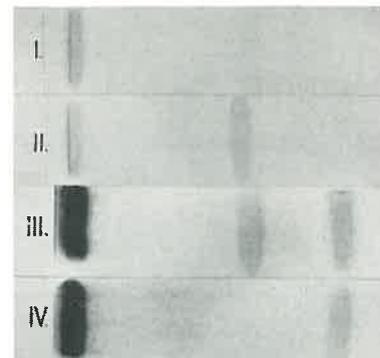


Bild 7. Tränkungsflüssigkeit nach zweitägiger (I) und nach vier-tägiger (II) Behandlung. Hämkomponente enthaltendes Scherbenmaterial (Bodensatz) nach zweitägiger (III) und viertägiger (IV) Behandlung

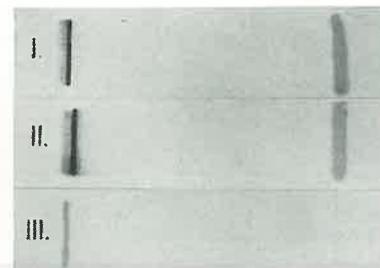


Bild 8. Typische Chromatogramme für die in Gräbern gefundenen Scherben. Aus der schwarzen Schicht: unbehandelt (I), bei 700 °C (II) und bei 900 °C in Kohlendioxidatmosphäre geglüht (III)

infolge von Oxydation stellenweise entstehen (Bild 1 ×), die für die Hämkomponente typische Reaktion nicht mehr aufweisen.

Es ist bemerkenswert, daß die Hämkomponente in der schwarzen Schicht der Scherben von Mezöcsát weitgehende Widerstandsfähigkeit gegen thermische Einwirkungen zeigte. In Kohlendioxidatmosphäre blieb ihre

Nachweisbarkeit bei 600 °C selbst nach 10 Std. Brenndauer unversehrt aufrechterhalten.

Auch wurde die Widerstandsfähigkeit der Hämkomponente in keramischen Tonen gegen chemische Einwirkungen untersucht. Nach einer Behandlung mit Säure, welche die Eisenverbindungen auflöst, erlosch die Nachweisbarkeit. Enzyme, die das Hämoglobin zersetzen, wirken auch auf die Hämkomponente der schwarzen Scherbenschicht zersetzend. Nach der Behandlung mit einer Lösung von Tripsin und Pepsin konnte die Hämkomponente im Scherben von Mezöcsát nach 96 Std. (37 °C) nicht mehr nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden Versuche im Autoklaven mit angesäuertem Wasser (pH 4,2) durchgeführt (96 Std. bei 220 °C), bzw. an Stücken aus der schwarzen Schicht der Gefäße von Mezöcsát und an Stücken aus ihrer roten Schicht, die wir mit Blut imprägniert und bei 120 °C getrocknet hatten. Dabei wurde die Hämkomponente in den mit Blut imprägnierten Mustern zersetzt, doch konnte man sie in den schwarzen Probestücken unverändert nachweisen. Diese Autoklavenversuche haben gezeigt, daß eine physikalischen und chemischen Einwirkungen Widerstand leistende Verbindung zwischen der Hämkomponente und dem keramischen Material im Lauf des eigentümlichen Brennprozesses zustande gekommen sein mußte.

Bekanntlich beginnt die Zersetzung des Blutes, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, und dieser Prozeß geht auch im feucht gelagerten Ton vonstatten. Wir machten die Erfahrung, daß nach beendetem Fäulnisvorgang auch die Hämkomponentenreaktion negativ wird. All das scheint zu beweisen, daß man den mit Blut vermengten Ton damals sofort verarbeitet hat. Es ist bekannt, daß die mit Blut vermengten Tone schwer zu verarbeitet sind: durch die Wirkung des Blutes nimmt ihre Plastizität ab. Diese ungünstige Wirkung hört nach der Zersetzung (Denaturieren) der Eiweißanteile des Hämoglobins auf. Im Material der mit denaturiertem Blut hergestellten Gefäße können die Spuren des Blutfarbstoffes jedoch nachgewiesen werden.

Unsere systematischen Untersuchungen sprechen dafür, daß die inneren Schichten einzelner Gefäße vor dem Ausbrennen jedoch kein Blut enthielten. Wir haben bei einzelnen Gefäßen beobachtet, daß die Grenzlinie der zwei Schichten nicht immer so ausgebildet ist wie es bei ähnlichen Schichten, die infolge Oxydation entstanden sind, beobachtet werden konnte. Vereinzelt konnte man

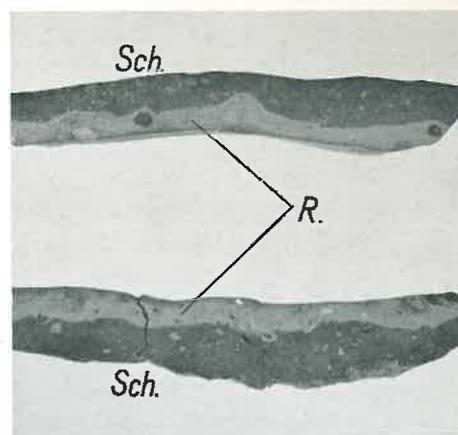


Bild 9. Schwarze (Sch) und rotbraungefärbte (R) Schicht der vermutlich aus zweierlei Rohstoffen erzeugten Gefäße

auch in der rotbraunen Schicht schwarze Einschlüsse entdecken (Bild 9). Da in Scherbenschichten, die sich infolge Oxydation bildeten, kohlenstoffhaltige Einschlüsse nicht verbleiben können und die Grenzlinie beider Schichten sich während des Ausbrennens des organischen Anteils in anderer Weise ausbildete als man es bei den Scherben von Mezöcsát beobachtet hatte, mußte angenommen werden, daß man mehrere Stücke des Grabfundes bei Mezöcsát in einer unbekanntem Weise aus zwei Tonschichten hergestellt hat, wobei die Außenschicht schon bei der Vorbehandlung organische Anteile enthielt, die Innenschicht aber aus reinem Ton, ohne Zuschlagstoffe bestand.

Schlusßbetrachtung

Aufgrund der Versuchsergebnisse erscheint die papierchromatographische Methode zur serienweise durchzuführenden verlässlichen Bestimmung der Hämkomponente des Blutfarbstoffes in keramischen Materialien geeignet. Diese Methode liefert in Übereinstimmung mit der von uns vorher angewandten fluoreszenzanalytischen Methode neue Beweise für die Herstellung von Gefäßen (Grabgefäßen von Mezöcsát) aus bluthaltigem Ton, eine Merkwürdigkeit, die bis jetzt in der Geschichte der Keramik, wie auch in der Kultgeschichte, unbekannt war.

Eingegangen am 1. 12. 1967