

## 5 Diskussion

Die Diskussion der Messergebnisse gliedert sich in zwei Hauptteile: der erste Teil behandelt die Grundlagen dieser Forschungen, sowie die überwiegend allgemeinen historischen Komponenten und Zusammenhänge. Der zweite Teil beschäftigt sich differenzierter mit den drei mittelalterlichen Populationen aus den Orten Bernau, Tasdorf und Usedom, ihren Lebensbedingungen, dem Abstillalter der Kinder und einer eventuellen Schadstoffbelastung der Individuen, wobei bei jedem der drei Unterkapitel ein Vergleich mit einer frühneuzeitlichen Skelettserie erfolgt. In den jeweiligen Unterpunkten werden Vergleiche zu anderen Studien gezogen. Auf das Thema „Kindheit im Mittelalter“ wird im ersten Teil besonders ausführlich eingegangen, da ein wesentlicher Gegenstandspunkt dieser Arbeit das Abstillalter von Kindern im Mittelalter war.

### Diskussion Teil I

Die Untersuchung stabiler Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope ist für die Rekonstruktion bei historischen Ernährungsverhältnissen von außerordentlicher Bedeutung und wurde bereits auf zahlreiche archäologische Fragestellungen angewendet (vgl. AMBROSE, 1987, 1990, 1991, 1993; BALASSE ET AL., 2002; MÜLDNER & RICHARDS, 2005; SCHWARCZ ET AL., 1985 u.v.a.). Mit Hilfe der stabilen Isotope wurden bevölkerungshistorisch wichtige Faktoren, wie der Beginn der Kultivierung von Mais (eine C<sub>4</sub>-Pflanze) in Amerika oder die „Neolithische Revolution“<sup>27</sup> in Skandinavien, aufgedeckt.

Ähnlich gravierende Erkenntnisse waren von der Untersuchung der drei vorliegenden Skelettserien sicherlich nicht zu erwarten. Vielmehr sollten möglichst viele Informationen über das Alltagsleben im Mittelalter in Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern gewonnen werden.

Die besondere Eignung stabiler Isotopenverhältnisse für eine Rekonstruktion der Ernährungsgrundlage menschlicher Bevölkerungen resultiert aus einem systematischen Unterschied zwischen der Isotopenzusammensetzung im Gewebe eines Konsumenten und der Nahrung. Die genaue Erneuerungsrate des Knochenkollagens ist nicht

---

<sup>27</sup> Der Kernpunkt der neolithischen Revolution besteht im Übergang der menschlichen Gesellschaft zu Ackerbau und Viehzucht. Durch den gezielten Anbau von Pflanzen und die Zucht von (Haus-) Tieren, womit eine faktisch nicht versiegende Fleischquelle gefunden war, konnte der Mensch dauerhaft mehr Nahrung produzieren als er unmittelbar verbrauchte. Damit war an die Stelle der rein aufnehmenden und aneignenden Subsistenzform der Jäger und Sammler erstmals die produzierende Wirtschaftsweise getreten. In Skandinavien sanken als Folge der Einführung des Ackerbaus die durch den großen Anteil mariner Nährstoffe begründeten höheren Isotopen des Mesolithikums (GRUPE, 1990a; SCHWARCZ & SCHÖNINGER, 1991).

bekannt; zurzeit wird von einer Spanne von 10 bis 30 Jahren ausgegangen. Aus Kollagen gewonnene Daten ermöglichen daher Aussagen über einen langen Ernährungszeitraum, wobei sie das Ernährungsverhalten über diesen Zeitraum in einem Durchschnittswert der einzelnen Nahrungsgruppen widerspiegeln (AMBROSE, 1993). Grundsätzlich gilt, dass das Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen in den Geweben von Endkonsumenten sich dem Isotopenverhältnis der Primärproduzenten annähert. Das jeweils schwerere Isotop liegt gegenüber dem leichteren nur in sehr geringen Anteilen vor. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass unter physiologischen Bedingungen im Stoffwechsel generell gegen das schwerere Isotop diskriminiert wird. Auf den einzelnen Trophiestufen wird im Verlauf der Nahrungskette das Verhältnis schwerer zu leichter Isotope gewebespezifisch verändert (siehe 5.4 Stabile Isotope im Knochenkollagen, Seite 149 und Seite 152). Es treten Fraktionierungen von Isotopen auf. Wenn nun die Isotopenzusammensetzung von Nahrungsklassen differieren, so kann der Anteil der jeweiligen Isotope in den Verhältnissen stabiler Isotope im Gewebe des Konsumenten quantifiziert werden, indem der Fraktionierungsfaktor von den Verhältnissen stabiler Isotope im Gewebe des Konsumenten subtrahiert wird. Derartige Rekonstruktionen ermöglichen dann die Erfassung länger andauernder Ernährungsverhältnisse (MÜLDNER & RICHARDS, 2005; SCHUTKOWSKI, 1994a). Die gewonnenen Isotopendaten repräsentieren keine absoluten Werte und müssen daher immer in einem Gesamtzusammenhang interpretiert werden. Daher wurden in dieser Arbeit auch die Werte potentieller Nahrungsquellen, nämlich an den Fundplätzen freigelegte Tierknochen, miteinbezogen, um sie als Basis für eine relative Interpretation der humanen Proben nutzen zu können (vgl. AMBROSE, 1993; MÜLDNER & RICHARDS, 2005).

Möglichkeiten paläoklimatischer Rekonstruktionen aus biogenen Überresten sind über die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Sauerstoff ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) und Wasserstoff (D/H) gegeben. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Isotopenverhältnis des über den Stoffwechsel inkorporierten Wassers. Das Isotopenverhältnis des Wassers ist wiederum abhängig von den lokal herrschenden Temperaturen, so dass  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Werte für paläoklimatische Studien herangezogen werden können (SCHUTKOWSKI, 1994a). In dieser Arbeit wurden allerdings nur die stabilen Sauerstoff-Isotope betrachtet.

Anhand von Kohlenstoff- und Stickstoffisotopen können Informationen über den ökologischen Hintergrund der untersuchten Individuen gewonnen werden. Die Stickstoffisotope zeigen die Stellung des Konsumenten innerhalb der Nahrungskette an (PRICE ET AL., 1985a; PRICE, 1989b; WIEDEMANN & BOCHERENS, 1997). Da die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Konsumenten in der Regel 3-4 ‰ schwerer sind als die seiner Nahrung, kann rekonstruiert werden, welche Nahrungsgruppen ein Individuum konsumiert haben

könnte (MÜLDNER & RICHARDS, 2005; SCHOENINGER & DENIRO, 1984). Diese Anreicherung zwischen den Trophiestufen ist bei  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten höher als beim Kohlenstoff. So zeigt sich beim Vergleich zwischen den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten nur ein Unterschied von ca. 1 ‰ (AMBROSE, 1993).

Der Hydroxylapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) dient vielen Spurenelementen, die den Körper durch die Nahrung und das Trinkwasser zugeführt werden, als Hauptspeicherort (vgl. BURTON & PRICE, 2000; HERRMANN & NEWSELY, 1982). So werden z.B. 98 ‰ des Gesamtgehaltes von Sr im Körper, 93 ‰ des Ba, 30 ‰ des Zn, 10 ‰ des Cu und 92 ‰ des Pb im Knochen gespeichert (vgl. EZZO, 1994b).

Die bisherige Annahme war, dass die unterschiedlichen Konzentrationen der Spurenelemente in Nahrungsbestandteilen wie Pflanzen, Fleisch oder Milch von Tieren prinzipiell auch nach der Verstofflichung und der Speicherung der Elemente im Knochen erhalten bleiben (HERRMANN ET AL., 1990). Vegetabile Nahrung ist z.B. mit Sr und Ba angereichert, tierische Nahrungsbestandteile weisen erhöhte Konzentrationen von Zn und Cu auf. Der Konsum von Pflanzen führt daher bei Herbivoren zu einem erhöhten Gehalt an Sr und Ba in den Knochen, während omnivore oder karnivore Lebewesen höhere Zn- und Cu-Werte zeigen (EZZO, 1994b; SCHUTKOWSKI, 1995). Allerdings widerlegt FABIG (2002) weitestgehend diese Annahme (siehe 5.1.1 Problematik der Diagenese, Seite 138).

Der Variationskoeffizient von Sr in modernen menschlichen Populationen rangiert meist zwischen 20 und 25 ‰ (PRICE, 1989a). Diese Variation ist abhängig von Alter, Geschlecht, Metabolismus und reproduktivem Status.

Die Analyse der Spurenelementprofile sollte die Ergebnisse der Isotopen unterstützen und ebenfalls einen Aufschluss über die Ernährungsgewohnheiten sowie über eine eventuell vorhandene Belastung durch Schwermetalle geben (KLEPINGER, 1984). Bei dieser Methode müssen verschiedene Faktoren in Betracht gezogen werden, um valide Aussagen über historische Populationen treffen zu können. An erster Stelle stehen Veränderungen des Knochens während seiner Liegezeit im Boden: durch diagenetische Prozesse wie z.B. die Auswaschung von bestimmten Elementen aus dem Knochen, das Einwandern von Ionen aus dem Boden in den Knochen, und auch eine sekundäre Remineralisation kann die chemische Zusammensetzung des Knochens stark verändern (ERICSON, 1993; EZZO, 1990; FABIG, 2002; NIELSEN-MARSH, 2000; SANDFORD, 1993; WOLFSPERGER, 1993) (vgl. 5.1.1 Problematik der Diagenese, Seite 136).

Aber auch wenn eine Kontamination des Knochens weitestgehend auszuschließen ist, bereitet es genug Probleme, die gewonnenen Daten richtig zu deuten. Zunächst einmal sollten Serien mit unterschiedlicher geographischer Herkunft nicht ohne jeweilige Bodenproben direkt miteinander verglichen werden, da z.B. die Strontiumkonzentrationen

tration im Skelett von der lokalen Geochemie des Bodens abhängt, die wiederum starken regionalen Schwankungen unterliegt (HERRMANN ET AL., 1990; WOLFSPERGER, 1993). Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit auch zu jeder Skelettserie Bodenproben mit analysiert. Diejenigen Elemente, die besonders stark im Boden vertreten waren und somit das Spurenelementprofil der untersuchten Knochen beeinflusst haben könnten, wurden in die Auswertung nicht miteinbezogen.

Außerdem ist zu berücksichtigen, dass durch die hohe interindividuelle Variabilität der chemischen Zusammensetzung der Skelette gesunder menschlicher Individuen eine auf das Individuum bezogene Aussage nur in Ausnahmefällen möglich ist. Deshalb ist die Untersuchung einer größeren Gruppe vorzuziehen (KLEPINGER, 1984; GRUPE & PIEPENBRINK, 1989); dies führt meist zu einem räumlichen oder zeitlichen Vergleich zweier oder mehrerer Populationen oder der Betrachtung von Subgruppen innerhalb einer ausreichend großen Bevölkerung, wie in dieser Arbeit.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Wahl des Probenmaterials. Weil die intraindividuelle Variabilität in einem Knochen sehr hoch sein kann, wird für die Untersuchung einer Gruppe ein genormter Probenentnahmeort empfohlen (KLEPINGER, 1984; GRUPE, 1988). In dieser Arbeit wurden die Proben aus dem proximalen, anterioren Drittel des Femurs entnommen.

Die Beurteilung des histologischen Erhaltungszustandes des Knochens lieferte zunächst einen Anhaltspunkt dafür, welche Proben für die Isotopen- und Spurenelementanalyse geeignet waren. Die Aminosäureanalyse des Knochenmatrixkollagens sollte dessen Erhaltungszustand sichtbar machen, der für die Untersuchung der stabilen Stickstoffisotope von großer Wichtigkeit ist. Außerdem sollte geprüft werden, ob das extrahierte Kollagen eventuell noch bakterielle Aminosäuren enthielt. Insgesamt lag die Ausbeute niedriger als bei rezenten Knochen, was durch die lange Liegezeit und durch die damit verbundenen Dekompositionsvorgänge begründet werden kann.

Die Tatsache, dass die Lyophilisate der Gelatinefraktion teils divergente Färbungen zeigten, von gelb-weißlich bis hellbraun, ließ sich mit den unterschiedlichen Ausbeuten in keinen kausalen Zusammenhang bringen. Es konnten weder Auswirkungen auf die Ergebnisse der stabilen Isotope noch auf die Aminosäureanalysen festgestellt werden. Wahrscheinlich ergaben sich die unterschiedlichen Farben aus bereits im Boden unterschiedlich gefärbten Knochen.

Insgesamt wurde der Erhaltungszustand des Kollagens als gut und damit für eine Untersuchung des stabilen Stickstoff- und Kohlenstoffisotope als geeignet eingeschätzt. Diese Überprüfung war notwendig, da sich durch einen experimentellen starken Abbau des Kollagens die Isotopiedaten bei  $\delta^{13}\text{C}$  um bis zu 2,9 ‰ verringern und bei  $\delta^{15}\text{N}$  um bis zu 5,8 ‰ anreichern können (BALZER ET AL., 1997). Die Verschiebung der Kohlenstoffwerte gründet sich auf eine veränderte Aminosäurezusammensetzung. Da

Bakterien aus energetischen Gründen selektiv große, kohlenstoffreiche Aminosäuren abbauen und da jede Aminosäure einen spezifischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert besitzt, wirkt sich eine Veränderung der Zusammensetzung des Kollagens auch auf den Gesamt- $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus. Der Unterschied bei den Stickstoffisotopiedaten entsteht durch das Aufbrechen der Peptidbindungen, wobei ein angereichertes Substrat zurückbleibt (BABRAJ ET AL., 2002; BADA ET AL., 1989; HARE & ESTEP, 1983). Für eine Rekonstruktion der Ernährungsbedingungen wäre damit eine vollkommen falsche Ausgangssituation gegeben, da sich die Veränderung bei Stickstoff im Bereich einer ganzen Trophiestufe bewegt (GRUPE & TURBAN-JUST, 1998).

FIZET ET AL. (1995) konnten allerdings aus 40.000 bis 45.000 Jahren alten Knochen, deren ursprünglicher Proteingehalt um bis zu 99 % abgebaut worden war, noch Kollagen extrahieren, dessen Isotopieverhältnisse nicht verändert waren. Allerdings stellt die bei einer Fossilisierung auftretende Substitution des Apatits im Sinne einer Versteinerung eine bessere Protektion für das Kollagen dar. TÜTKEN extrahierte 2003 aus unter Permafrostbedingungen in Eiskomplexen<sup>28</sup> Sibiriens spätpleistozänen Großsäugerknochen der Mammutsteppenfauna Kollagen, dessen C- und N-Gehalte in nahezu allen Proben im Bereich von rezenten Knochen lagen. Dies bestätigte eine sehr gute Knochenhaltung unter kaltzeitlichen Klimabedingungen, die einen mikrobiellen und/oder hydrolytischen Kollagenabbau verhindert oder zumindest sehr stark verringert haben.

Die Kollagen-Gelatine-Extraktion nach LONGIN (1971), modifiziert nach AMBROSE (1993), gewährleistet, dass am Ende nur intakte, säureunlösliche Kollagenmoleküle in der Gelatinefraktion enthalten sind. Selbst bei schwierigen Ausgangsbedingungen, nämlich einem schlechten histologischen Erhaltungszustand der Knochen, gewährleistet diese Methode gute Ergebnisse.

Gut erhaltenes Kollagen sollte mehr als drei Gewichtsprozent Kohlenstoff und mehr als ein Prozent Stickstoff besitzen. In rezentem Kollagen liegt das molare C/N-Verhältnis bei 3,2 (AMBROSE, 1993). Das C/N-Verhältnis prähistorischer Knochen sollte zwischen 2,9 und 3,6 liegen (DENIRO, 1985). C/N-Verhältnisse von mehr als 3,4 können eine Verunreinigung durch Huminsäuren oder andere kohlenstoffreiche Substanzen anzeigen (AMBROSE, 1993). Wenn die Kollagenkonzentration im historischen Knochenmaterial zu niedrig ist, das C/N-Verhältnis von den Richtwerten abweicht und die C- bzw. N-Konzentration im Kollagen zu niedrig oder zu hoch sind, sollte man die

---

<sup>28</sup> Der Eiskomplex ist eine geologische Formation, die während der letzten Eiszeit gebildet wurde und durch einen besonders hohen Eisgehalt gekennzeichnet ist. Eisstromnetze sind Ausdruck einer starken Vergletscherung. Dabei schliessen sich mehrere Talgletscher zu einem grossen Eiskomplex zusammen. Diese Sedimente sind sehr reich an Großsäugerfossilien aus der Eiszeit wie Mammut- oder Büffelknochen.

Probe nicht in die zu diskutierenden Daten der stabilen Isotope einbeziehen (AMBROSE, 1990). Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben lagen mit ihrem C/N-Verhältnis innerhalb der Richtlinien und auch unter 3,4 und konnten somit uneingeschränkt für die Interpretation verwendet werden.

### **5.1 Der Boden und seine Auswirkung auf die Knochendekomposition**

Der Boden ist ein offenes System. Er unterliegt jederzeit den verschiedensten Umwelteinflüssen. Pedogenese findet permanent statt und lässt das Medium Boden aus dem anorganischen Ausgangsmaterial und Gestein, sowie organischen Anteilen unter Mitwirkung der biologischen Phase entstehen.

Während die Zersetzung der Leichen im Erdgrab primär unabhängig vom Boden erfolgt, wird sie sekundär von der Bodenbeschaffenheit, der Bodenzusammensetzung und der Bodenreaktion gesteuert.

Der Hauptbestandteil der chemischen Reaktionen im Boden spielt sich in Lösung ab, zumindest aber an der Grenzfläche von Lösung zu Festkörper. Transportvorgänge sind in aller Regel ebenfalls auf die gelöste Phase angewiesen. Generell lässt sich sagen, dass eher durchlässige Sedimente wie etwa Sandböden die fortschreitende Dekomposition des Knochens begünstigen, da hier gelöste Bestandteile ungehindert in die Umgebung diffundieren können, während schwere, undurchlässige Sedimente wie Lössböden zur Erhaltung der Hartgewebe beitragen.

Den stärksten Einfluss auf die Knochenerhaltung besitzt der pH-Wert. Je mehr Ca im Sediment enthalten ist, umso mehr steigt der pH-Wert. Der pH-Wert wird nicht nur von Ca- oder Mg-Konzentrationen bestimmt. Er resultiert auch aus dem Kohlendioxid-Partialdruck und der Pufferung der Sedimente durch Karbonate (SCHACHTSCHABEL ET AL., 1989).

Im alkalischen Milieu substituieren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die Protonen des mit  $\text{H}^+$  angereicherten Hydroxylapatit und stabilisieren damit den Kristall. Die Ca-Konzentration kann so trotz Umbau des Hydroxylapatit im Knochen gleich bleiben. Das kalkreiche Milieu kann die Herauslösung des Calciumphosphats und damit die Zerstörung des Knochens verhindern.

Im alkalischen Milieu schreitet der Abbau des Kollagens langsamer fort und der Hydroxylapatit ist schwerer löslich als in einem sauren Liegemilieu.

Je dichter, zäher und härter die Knochen sind, desto mehr organische Substanz enthalten sie. Die Erhaltung der Knochen ist umso besser und die Dichte und Härte des Knochens umso größer, je höher der pH-Wert sowie die Ca- und P-Konzentrationen des Hülsediments sind. Mg wird im Zusammenhang mit der Dekomposition der

organischen Phase und der Abnahme der Härte und Zähigkeit der Knochen in Abhängigkeit vom pH-Wert des Hüllsediments aus dem Gewebe ausgewaschen.

Je höher der pH-Wert desto mehr Mg ist im Knochengewebe vorhanden, d. h. desto weniger Mg ist ausgewaschen. Unter günstigen Umständen verändert sich der Mg-Gehalt des Knochens während der Liegezeit nicht (LAMBERT ET AL., 1989).

Die OH-Ionen des Kristalls können isomorph, d. h. ohne Strukturveränderungen, durch F<sup>-</sup>, mit geringen Änderungen durch Cl<sup>-</sup> und möglicherweise durch Karbonate ersetzt werden (GRUPE, 1986a). Isomorphe Substitutionen der Ca-Ionen sind durch Na, Pb und Sr möglich. Weitere Substitutionen können u. a. durch Al, Ba, Fe, Mg und eventuell Zn erfolgen (RUNIA, 1987). An die Stelle des PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> kann CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> treten. Neben den Substitutionen kann eine große Anzahl von Substanzen wie z.B. Citrat, Ca, K, Mn und Na, gefördert durch die große Kristalloberfläche, an die Oberfläche des Kristalls adsorbiert werden (VAUGHAN, 1981). Aufgrund dieser zahlreichen chemischen Substitutions- und Adsorptionsvorgänge wird in der Regel ein Hydroxylapatit mit geringerem Ca-Gehalt angetroffen.

Weitere Hinweise auf den Erhaltungszustand der Knochen geben die Al- und Fe-Anreicherungen im Knochengewebe. Die Kontamination des Knochengewebes mit Al nimmt mit zunehmender Zerstörung der Knochenoberfläche und einer Verringerung der Dichte und Härte zu. Das Ausmaß der Fe-Einwanderung in das Gewebe vergrößert sich mit steigender Fe-Konzentration im umgebenden Sediment, schlechter Erhaltung der Oberfläche und Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften der Knochen. Zwischen Fe und der organischen Substanz bestehen positive Zusammenhänge. Zu erklären ist dies mit einer Bindung des Fe an das Kollagen (KLEPINGER, 1986).

Da Fe rote und braune und Mn schwarze Verbindungen im Sediment bilden, wird die Einwanderung dieser Elemente in den Knochen an der Verfärbung des Knochengewebes sichtbar. Da das gesamte Knochengewebe verfärbt ist, scheinen diese Elemente bis in das Kompaktinnere eingewandert zu sein (GRUPE, 1986a). Für die gelb- und graubraune Farbe des Knochengewebes sind die Al- und Fe-Konzentrationen verantwortlich. Dies war auch bei allen drei Skelettserien dieser Arbeit gut zu sehen.

Al, Fe und Mn sind im Sediment in wesentlich höheren Konzentrationen anzutreffen als in Knochen. Sie können in Form von Tonmineralen, Oxiden und Sulfiden in bodengelagerte Knochen einwandern (WILLIAMS ET AL., 1988).

Auch andere, dem Knochen eigentlich fremde Ionen können sich anlagern oder in die Kristallgitter aufgenommen werden, z.B. die Ionen von Gold, Silber und auch anderen Schwermetallen, was eine Interpretation der gewonnenen Spurenelementdaten mehr als erschwert.

### 5.1.1 Problematik der Diagenese

Ein bodengelagerter Knochen unterliegt (s.o.) vielfältigen physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen, die solange andauern, bis der Knochen in seine Elementarbausteine zerlegt ist. Dabei spielt das Liegemilieu eine weit wichtigere Rolle als die Liegezeit, da die Diagenese von Knochen ein komplexer, multifaktorieller Prozess ist, der stark von externen (mikro-)biologischen, physikochemischen, hydrologischen und taphonomischen Bedingungen des jeweiligen Diagenesemilieus als auch von internen strukturellen Parametern des Knochens wie Größe, Histologie und Kollagengehalt abhängt. Das geologische Alter ist von untergeordneter Bedeutung, da die stärksten chemischen und strukturellen Veränderungen im Knochen während der Frühdiagenese stattfinden, die entscheidend die Erhaltungsfähigkeit des Knochens und der in ihm gespeicherten chemischen Informationen bestimmt (TÜTKEN, 2003).

Der pH-Wert, die Temperatur und Feuchtigkeit des Liegemilieus zählen zu den abiotischen Faktoren, die einen allmählichen Knochenabbau zur Folge haben (HERMANN & NEWESLY, 1982; NEWESLY, 1988; LAMBERT ET AL., 1983). In Abhängigkeit vom pH-Wert des Liegemilieus kann es zur Hydrolyse des Apatits kommen. Der Apatit rekristallisiert dann unter Einschluss von Fremdmineralien aus dem Substrat. In der Regel können diese Rekristallisationsprodukte, die leichter löslich sind als der Hydroxylapatit, durch Säurebehandlung der Probe quantitativ entfernt werden (EZZO, 1990; GRUPE, 1991a; GRUPE, 1991b). Zu weiteren Veränderungen des ursprünglichen Spurenelementmusters führen sowohl Auswaschungseffekte, die vorwiegend Elemente betreffen, die adsorptiv an den Hydroxylapatit gebunden sind (z.B. Mg), als auch Einlagerungen von Fremdmineralien in die Haversschen Kanäle, wie z.B.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , Mn-Ba-oxide und Fe-oxide (GRUPE, 1991a; LAMBERT ET AL., 1985; WILLIAMS, 1989).

Somit besteht in der Archäometrie die Gefahr, diagenetische Signale als biologische Signale zu interpretieren.

Biogene Dekomposition wird durch Mikroorganismen hervorgerufen und spielt eine erhebliche Rolle, da sie bodengelagerte Knochen mit Elementen kontaminieren kann. Wie GRUPE & PIEPENBRINK (1988, 1989) in Laborversuchen zeigten, können Pilze Elemente aus dem Hydroxylapatit freisetzen, aber sie können auch Elemente aus dem Erdreich in den Knochen transportieren. Ob der Pilz Elementverlust oder eine Kontamination hervorruft, ist nicht vorhersehbar. Während der Elementverlust einen Zerfall der Knochenmikrostruktur bewirkt, der mikroskopisch gut diagnostizierbar ist, kann eine Kontamination unerkannt bleiben und so den Spurenelementgehalt eines Knochens verfälschen. Daher ist ein Datenvergleich verschiedener Individuen innerhalb einer Gruppe notwendig (vgl. GRUPE, 1989b).

Da der Umbau des Knochens bei erwachsenen Menschen relativ langsam fortschreitet – die jährliche Umbaurate von lebendem kompakten Knochen beträgt durchschnittlich 2,5 %, die von spongiösem Knochen 10 % – reflektiert die chemische Zusammensetzung eines erwachsenen Knochens einen mehrjährigen Querschnitt der Ernährung des Individuums (PATE ET AL., 1989). Die auf den verschiedenen Kristallgitterpositionen im Apatit eingebauten Elemente bzw. deren Isotopenverhältnisse reagieren in unterschiedlichem Maß auf die diagenetische Alteration. Elemente, die im Sediment in höherer Konzentration als in rezenten Knochen vorliegen, erfahren oft eine diagenetische Anreicherung in fossilen Knochen. Insbesondere F, Fe und seltene Erdelemente stellen sensitive Diagenese-Indikatoren dar, die in fossilen Knochen um mehrere Größenordnungen angereichert werden können. Die An- oder Abreicherung einzelner Spurenelemente und ihrer Isotopenverhältnisse kann Informationen über die verschiedenen Diagenesephasen und das Milieu der Fossilisation geben (TÜTKEN, 2003).

Eine Quantifizierung der Diskriminierungsmechanismen innerhalb der verschiedenen Trophieebenen ist für Strontium möglich und wird als der Proportionalitätsfaktor „observed ratio“ bezeichnet (vgl. GRÖBMEYER, 1997; GRUPE, 1989b; GRUPE, 1990a): Die Interpretation der Konzentrationsquotienten erfolgt unter Berücksichtigung der generellen Abreicherung von Barium und Strontium von Trophiestufe zu Trophiestufe, denn hieraus resultiert ein Gradient von höheren Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen in pflanzlichen Nahrungskomponenten zu niedrigeren Werten in tierischen Produkten. Hiermit ist auf der Basis empirisch quantifizierter Konzentrationsrelationen zwischen Nahrung und Knochenmineral eine Abschätzung der Ernährungsgrundlage möglich.

Die Nutzung von Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen an fossilen Skelettresten zur Ernährungsrekonstruktion ist aufgrund der bereits beschriebenen potentiellen diagenetischen Alteration bei der postmortalen Bodenlagerung als kritisch zu beurteilen (FABIG, 2002; FABIG & HERRMANN, 2002). Die diagenetische Alteration führt dabei innerhalb einer Skelettpopulation zu erhöhten Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen in den diagenetisch veränderten Knochenproben, wobei für die Sr/Ca-Verhältnisse eine stärkere Zunahme zu beobachten ist (FABIG, 2002; FABIG & HERRMANN, 2002).

Nach dem Tod des Organismus endet die Phase der physiologisch kontrollierten Diskriminierung von Ba und Sr gegenüber Ca. Im Vergleich zum geologischen Untergrund weisen die Skelettreste niedrigere Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse auf.

Durch die diagenetische Ionensubstitution und/oder Umkristallisation kommt es zu einer Erhöhung der Verhältnisse gegenüber den *in vivo* Werten. Allerdings scheint sich durch die proportionale Zunahme der Sr- und Ba-Konzentrationen bei der Diagenese die ernährungsbedingte Korrelation der Konzentrationsverhältnisse zu erhalten (FABIG, 2002), so dass die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur Unterstützung der Isotopenanalyse verwendet werden können.

Es gibt kein Element, das gegenüber diagenetischen Einflüssen stabil ist. Bisher war man der Meinung, dass Strontium und Zink am wenigsten empfänglich für diagenetische Einflüsse sind (PARKER & TOOTS, 1980; LAMBERT ET AL., 1982; RADOSEVICH, 1993). Aber Untersuchungen von PRICE (1989a) zeigen, dass auch der Sr-Gehalt bodengelagerter Knochen durch diagenetische Prozesse verändert wird. Da Sr ein wichtiges Element zur Nahrungsrekonstruktion darstellt, muss dies besonders beachtet werden. Knochen stellen aufgrund ihrer Porosität ein offenes System dar und sind somit anfällig für Dekompositionerscheinungen.

Spongiose Knochen sind aufgrund ihres Maschenwerks und ihrer damit verbundenen großen Oberfläche stärker von diagenetischen Prozessen betroffen als kompakte Knochen (GRUPE, 1987a & 1987b; LAMBERT ET AL., 1982 & 1985; RADOSEVICH, 1993). Laut FABIG (2002) erhöhen sich die Ba/Ca- und Sr/Ca- Werte während der Diagenese, was eventuell aus der primären biologischen Diskriminierung gegen Ba und Sr zu erklären ist. In deren Folge hat der Boden gegenüber dem Knochen erhöhte Ba/Ca- und Sr/Ca-Werte. Ein „Konzentrationsausgleich“ zwischen Boden und Knochen würde unter dieser Annahme auf der Grundlage der unterschiedlichen Konzentrationsverhältnisse erfolgen und nicht in Abhängigkeit vom Konzentrationsgradienten der Absolutkonzentration. Aus diesem Grunde wurden die Bodenproben der drei Skelettserien auf die gleichen Spurenelemente hin untersucht wie auch die Knochenproben.

Die nahrungsbedingte Korrelation zwischen Ba/Ca- und Sr/Ca-Werten ist unabhängig von der diagenetischen Veränderung des Knochenminerals und bleibt erhalten. Dies wird mit der chemisch bedingten proportionalen Ba- und Sr-Korporation im Verlauf der Diagenese begründet (vgl. FABIG, 2002).

Diagenetische Veränderungen der Knochensubstanz werden inzwischen als Problem für die Interpretation von Spurenelementen akzeptiert. Auswertungen und Interpretationen werden aber weiterhin fortgesetzt. Der Mangel eines theoretischen Rahmens für diagenetische Veränderungen des Knochenminerals ist nicht zuletzt Folge des begrenzten Wissens über die biochemischen Mechanismen des Knochenminerals *in vivo*. Die Diskussion zu den Problemen der Charakterisierung und Quantifizierung diagenetischer Veränderungen sowie zu Möglichkeiten ihrer Reversibilität vor der Elementanalyse wird in der Literatur seit längerem kontrovers geführt (BURTON & PRICE, 2000; ERICSON, 1993; EZZO, 1990; LAMBERT ET AL., 1983; NIELSEN-MARSH, 2000; PRICE, 1989a; RADOSEVICH, 1993; SANDFORD, 1993; WOLFSPERGER, 1993).

FABIG führte deshalb 2002 eine Arbeit über Validitätserwägungen im Kontext diagenetisch bedingter Konzentrationsveränderungen des Knochenminerals durch und konnte für keine der bisher verwendeten Methoden einen hinreichenden Aufreinigungseffekt feststellen. Er zeigte, dass sich das Ca/P-Verhältnis, sowie der Sr/Ba-Zusammen-

hang für eine Diagenesecharakterisierung als untauglich erweisen. Nach den Resultaten dieser Untersuchungen ermöglichen die Kontrollvariablen nur eine Abschätzung des Vorhandenseins diagenetischer Veränderungen. Eine Quantifizierung diagenetischer Konzentrationsveränderungen für eine rechnerische Rekonstruktion der Elementgehalte *in vivo* ist infolge der Komplexität und Variabilität der Wechselwirkungen zwischen Knochenmineral und Bodenchemie fraglich. Daher werden in dieser Arbeit auch nur Tendenzen betrachtet, die die Ergebnisse der stabilen Isotope unterstützen sollen. Und deshalb stützt sich diese Arbeit auch nicht ausschließlich auf den Ca/P-Quotienten als Kontrolle für die Unversehrtheit des Knochens.

### 5.1.2 Schwierigkeiten bei der Interpretation der Spurenelemente

Die Arbeiten von LAUSCH (1977) und SCHUG (1997) bestätigten, dass ein einzelnes Skelettteil in Bezug auf die Elementkonzentration des gesamten Skelettes nicht repräsentativ ist. Bereits innerhalb eines kleinräumigen Bereiches gibt es zum Teil sehr große Unterschiede in den Konzentrationen ein und desselben Elements. Aus diesem Grund ist ein definierter Ort zur Probenentnahme besonders wichtig.

Sr z.B. wird bei der intestinalen Absorption sowie bei Knochenabbauprozessen gegenüber Ca benachteiligt, bei der Exkretion hingegen bevorzugt. Diese mehrfache Diskriminierung zugunsten von Ca bewirkt, dass der Sr-Gehalt des Skelettes von einer Trophiestufe zur nächsten stark abnimmt, die so genannte „Biopurifikation“. Aus diesem Grund weisen Herbivore ein geringeres Ba/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis auf als die Pflanzen, die sie konsumieren. Ebenso zeigen Karnivore niedrigere Konzentrationen an Ba und Sr als ihre Nahrung. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Auch das Skelett von Herbivoren enthält deutlich mehr Sr als das eines Karnivoren. Die Strontiumkonzentration im Skelett von Omnivoren sollte dementsprechend den tierischen bzw. pflanzlichen Anteilen der Nahrung zwischen der von reinen Fleisch- oder Pflanzenfressern liegen. (BURTON & PRICE, 1990, 1999 & 2000; ERICSON, 1993; EZZO, 1990).

Diesem Konzept liegen jedoch mehrere Vereinfachungen zugrunde: Zunächst sind die einzelnen Trophiestufen bezüglich ihres Sr-Gehaltes keineswegs homogen (vgl. auch WIEDEMANN & BOCHERENS, 1997). Es bestehen vielmehr auf der Stufe der Primärproduzenten distinkte Unterschiede sowohl zwischen den verschiedenen Teilen einer Pflanze als auch verschiedenen Pflanzenspezies (ISERMANN, 1981).

Ein gutes Beispiel für die Unschärfe, die sich aus der Überlappung der verschiedenen Trophiestufen für die Interpretation der Sr-Gehalte im menschlichen Skelett ergibt, liefert SHOENINGERS (1989) Untersuchung an einem rezenten afrikanischen Ökosystem. Je nachdem, ob der Sr-Gehalt im menschlichen Skelett auf Karnivoren, wildlebende Herbivoren oder domestizierte Herbivoren bezogen wird, stellt sich die mensch-

liche Ernährungsweise als karnivor, omnivor oder herbivor dar (vgl. auch SCHÖNINGER, 1979).

Für die Interpretation der Werte ist in jedem Fall eine genaue Kenntnis der Nahrungsressourcen erforderlich, die der untersuchten Population zur Verfügung standen, da sich die Spurenelementprofile unterschiedlicher Ernährungsweisen auch überschneiden können. Dies ist durch die Analyse der stabilen Isotope gewährleistet. So zeigen z.B. nicht nur Pflanzen, sondern auch Meeresfrüchte erheblich höhere Sr-Werte als terrestrische Tiere, weswegen ein hoher Sr-Gehalt im Knochen sowohl in einem hohen Anteil an pflanzlicher Nahrung als auch in dem regelmäßigen Konsum von marinen Nährstoffen begründet sein kann (BURTON & PRICE, 1990; WOLFSPERGER, 1992). Eine Überschneidung dieser beiden Faktoren kann auf jeden Fall bei der Serie aus Bernau und der aus Tasdorf ausgeschlossen werden, da die geografische Lage dieser beiden Orte einen regelmäßigen Konsum von marinen Nährstoffen zu jener Zeit nicht ermöglichte.

Für die Elemente Fe, Cu und Zn sind synergetische interaktive Stoffwechself Zusammenhänge bekannt. So kann eine mangelhafte Versorgung mit Cu zu einer Verminderung der Fe-Absorption führen. Gleichzeitig können die Wechselbeziehungen zwischen Fe und Cu durch Zn beeinflusst werden, indem höhere ernährungsbedingte Zn-Dosen einen Mangel an Cu induzieren, durch den wiederum Anämien über eine Erhöhung des Fe-Umsatzes hervorgerufen werden (SCHUTKOWSKI & GRUPE, 1997). Derartige Zusammenhänge konnten jedoch bei den hier untersuchten Populationen nicht sicher nachgewiesen werden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Spurenelementwerte bewegen sich in der für omnivore Säuger bzw. rezente menschliche Knochen publizierten Variationsbreite (vgl. GRUPE & KRÜGER, 1990).

PRICE (1989a) veröffentlichte die Konzentrationen einiger Spurenelemente in modernen menschlichen Knochen:

**Tabelle 12: Einige Element-Konzentrationen einer rezenten menschlichen Knochenprobe (PRICE, 1989a) und die Mediane der drei mittelalterlichen erwachsenen Bevölkerungen im Vergleich.**

n.g. = nicht gemessen

|         | rezent         | Bernau (N = 20) | Tasdorf (N = 20) | Usedom (N = 20) |
|---------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Element | Konzentration  | Konzentration   | Konzentration    | Konzentration   |
| Na      | 1,50 ± 0,57 %  | n.g.            | n.g.             | n.g.            |
| Cu      | n.g.           | 11,3 ± 11,3 ppm | 11,8 ppm         | 27,2 ppm        |
| Sr      | 120 ± 49 ppm   | 316 ± 52,7 ppm  | 280 ± 80 ppm     | 355 ± 71 ppm    |
| Zn      | 210 ± 46 ppm   | 211 ± 103,6 ppm | 249 ± 51 ppm     | 287 ± 217 ppm   |
| Mg      | 4600 ± 300 ppm | 1268 ± 291 ppm  | 884 ± 318 ppm    | 1856 ± 349 ppm  |
| Fe      | 400 ± 300 ppm  | 51 ± 176 ppm    | 55 ± 34 ppm      | 103 ± 737 ppm   |
| Mn      | 2-10 ppm       | 21 ± 21 ppm     | 84 ± 68 ppm      | 73 ± 410 ppm    |
| Al      | 5-110 ppm      | 30 ± 58 ppm     | 48 ± 74 ppm      | 100 ± 61 ppm    |

Die höheren bzw. niedrigeren Konzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Knochenproben erklären sich wahrscheinlich durch diagenetische Einflüsse. Dies wird auch an den teilweise recht großen Standardabweichungen deutlich, welche durch eine hohe Variation innerhalb der Proben entstanden sind. Auffällig sind die besonders hohen Sr und Mn-Werte in Tasdorf und in Usedom, sowie die recht niedrigen Mg- und Fe-Werte bei allen drei Bevölkerungen, letztere sind vielleicht durch Auswaschungen im Boden entstanden (vgl. hierzu auch 5.1 Der Boden und seine Auswirkung auf die Knochendekomposition, Seite 136 und 4.4 Ergebnisse der Texturpräparate der Bodenproben, Seite 86).

## 5.2 Schwermetallbelastung

Schwermetalle sind Metalle mit einer Dichte von über 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Es gibt lebensnotwendige (essentielle) Schwermetalle (z.B. Zn, Fe, Mn, Cu) und giftige Schwermetalle (z.B. Cd, Hg, Pb). Auf die letzteren soll in diesem Unterpunkt eingegangen werden.

Schwermetalle sind natürliche Bestandteile der Erdkruste. Sie werden z.B. von Pflanzen aus dem Boden aufgenommen, über die Nahrungskette gelangen sie direkt oder über Tiere zum Menschen und schließlich wieder in den Boden. Da sie nicht abbaubar sind, gelangen sie aus diesem Kreislauf nicht heraus.

Schwermetalle können als Stäube durch die Atmosphäre weit verteilt werden und gelangen so in Gewässer und Boden. In Gewässern werden sie schnell verdünnt und fallen teilweise als schwerlösliche Carbonate, Sulfate oder Sulfide aus und reichern sich

daher in den Gewässerböden an. Wenn jedoch die Adsorptionskapazität der Sedimente erschöpft ist, steigt die Konzentration der Schwermetallionen im Wasser an.

Eine Reihe von Schwermetallen reichert sich an Stellen dieses Kreislaufes an und führt ab einer bestimmten Konzentration zur Vergiftung von Boden, Pflanze, Tier oder Mensch (vgl. BRÄTTER ET AL., 1989). So lässt sich auch eine Schwermetallbelastung, die unterschiedliche Ursachen haben kann – wie z.B. der Genuss von mit Bleiacetat angereichertem Wein im alten Rom oder der tägliche Umgang mit toxischen Farbpigmenten von mittelalterlichen Malern – anhand des Spurenelementgehaltes der Knochen theoretisch sichtbar machen.

So ist vor allem Blei (Pb) ein ausgesprochen „knochensuchendes“ Element und befindet sich in ausreichender Menge im Knochen, so dass daraus repräsentative Werte für die Belastung des gesamten Körpers abgeleitet werden können (BRÄTTER ET AL., 1989; GRUPE, 1992b). Eine Vergiftung mit Pb kann zur Störung des Porphyrinstoffwechsels oder des Zentralnervensystems führen.

Inkorporiertes Pb wird zu mehr als 95 % im Skelett erwachsener Individuen gespeichert, bei Kindern bis zu etwa 70 % (NORDBERG ET AL., 1991). Demgegenüber sind die Mengen an Cd oder As gering, da sie überwiegend in Weichgeweben (Cd) oder keratinisierten Hartgeweben (As) gespeichert werden. Der relativ hohe Masseanteil des Skelettes an der Gesamtkörpermasse erlaubt jedoch auch für diese Elemente eine Abschätzung der Größenordnung der Belastung (SCHUTKOWSKI, 1994a).

Wegen der z.T. erheblichen Speicherkapazität des Skelettsystems für Schwermetalle wie Pb, Cd oder As wurde Skelettfunden lange Zeit eine Monitorfunktion für die Schadstoffbelastung in historischer Zeit zugesprochen. Aufgrund der Problematik der Diagenese wird aber immer mehr Abstand davon genommen.

Seit dem Altertum wird Pb auf alle möglichen Arten im täglichen Leben eingesetzt und führt so zu gesundheitlichen Schäden beim Menschen schon in geringen Konzentrationen. Obwohl die Exposition von Kindern und Erwachsenen vergleichbar ist, sind Kinder einer größeren Gefahr ausgesetzt. Sie nehmen bezogen auf ihr Körpergewicht ungleich mehr Pb auf und sind durch ihr Wachstum gegenüber Schädigungen durch Pb vulnerabler. Der kindliche Magen-Darm-Trakt resorbiert fast 50 % eines oralen Pb-Angebotes (ZIEGLER ET AL., 1978), der des Erwachsenen dagegen nur ca. 10 %. Um den Wachstumsanforderungen gerecht zu werden, haben Kinder zudem, bezogen auf ihr Körpergewicht, einen höheren Nahrungsbedarf und sind Nahrungsmittelkontaminationen dadurch stärker ausgesetzt. Außerdem neigen Kleinkinder dazu, alles in den Mund zu stecken. Untersuchungen mit stabilen Isotopen haben gezeigt, dass die unabsichtliche orale Aufnahme von Dreck bei Kindern unter sechs Jahren etwa 0,5 g/d beträgt (KAISER & ROßKAMP, 1992). Es wurden jedoch auch Spitzenwerte bis zu

5,8 g Dreck/d beobachtet (BARNES, 1990). Dadurch steigt das Risikopotential in einer Pb-kontaminierten Umgebung erheblich. Nach einer Schätzung von ZIEGLER (1981) stammt nur etwa die Hälfte der kindlichen Bleiaufnahme aus der Nahrung. Die andere Hälfte stammt zum Großteil aus der erhöhten Hand-Mund-Aktivität, was KAISER & ROBKAMP (1992) im Wesentlichen bestätigen. Hinzu kommt, dass der Organismus im Wachstum einen erhöhten Bedarf an Spurenelementen hat.

Ohne ausreichende Versorgung mit essentiellen Metallen wie Kalium, Magnesium, Zink, Kupfer und Eisen ist die Funktion vieler lebenswichtiger Enzyme und Metallproteine eingeschränkt. Deshalb werden diese Metalle in Mangelzuständen vermehrt aufgenommen oder vermindert ausgeschieden (SCHÜMANN, 1996). Toxische Metalle wie z.B. Pb oder Cd interagieren mit den Funktionen und mit den bedarfsgerecht adaptierten Transport- und Speichermechanismen, die eng an den Bedarf gekoppelt sind (EISENHANS ET AL., 1991). So ist die Fe-Resorption im Fe-Mangel erhöht.

Dadurch steigt auch die Resorption von Cd (SCHÜMANN, 1996) und Pb (FLANAGAN ET AL., 1982). Beide Stoffe kommen in der Umwelt und in der Nahrung in niedrigen Konzentrationen vor. Die genannten Mechanismen führen jedoch zu einer Anreicherung, die über längere Zeit durchaus toxische Erscheinungen verursachen kann. Der Haupteintrag für Pb aus der Umwelt ist deshalb oral. Diese Seite der physiologischen Bedarfsanpassungen für Mineralstoffe und Spurenelemente kommt allerdings erst zum Tragen, seitdem die Menschen Metalle mit einem hohen toxischen Potential aus der Erde mobilisieren.

Kinder sind auch empfindlicher gegenüber die Schäden, die Pb bei chronischer Exposition im menschlichen Organismus anrichten kann. Diese Wirkungen können auf die Höhe der Pb-Belastung bezogen werden, die man z.B. an Hand der Blutbleikonzentration abschätzen kann. So führen Blutbleikonzentrationen über 60 µg/100 ml bei Kindern zu Erbrechen und Darmkoliken, die wahrscheinlich über die Irritation des *Nervus vagus* und der Gefäße im Magen-Darm-Trakt verursacht werden (SCHÜMANN, 1996).

Es konnten allerdings bei keiner der hier untersuchten Populationen besonders hohe Pb Werte bei den Kindern beobachtet werden, was sich sicherlich auf die eher allgemein niedrigere Pb-Belastung im Umfeld der drei Bevölkerungen hindeutet.

Die Pb-Konzentration ist ein arbeitsmedizinisches- und ein Umweltproblem, wobei die Umwelt vor allem im Umfeld der industriellen Standorte belastet ist. Entsprechend entwickelte sich die Geschichte der Pb-Belastung, soweit sie sich verfolgen lässt, parallel zur kulturellen und industriellen Nutzung von Pb. Sie reicht bis in das alte Ägypten zurück. Der bislang älteste Pb-Fund ist eine Statuette aus einem Tempel in Abydas aus dem vierten vorchristlichen Jahrtausend. Die Pb-Gehalte in Knochenfunden unweit dieser Region im heutigen Sudan stiegen von 0,6 µg Pb/g um 3.000 Jahre v. Chr. auf 1,0 µg Pb/g um 2.000 Jahre v. Chr. und 2,0 µg Pb/g um 1.500 Jahre

v. Chr. an, um dann parallel zur kulturellen Bedeutung dieser Region zwischen 500 Jahre v. Chr. und der Zeitwende wieder auf  $1,2 \mu\text{g Pb/g}$  abzusinken (HAAS, 1989). 1984 lag der Pb-Gehalt in Knochen aus Bayern im Vergleich bei  $1,2 \mu\text{g Pb/g}$ ; 1974 dagegen noch bei  $4,3 \mu\text{g Pb/g}$  (DRASCH & OTT, 1988).

Erhebliche Pb-Belastungen von Arbeitsfeld und Umwelt erfolgten schon im ausgehenden Mittelalter durch den Metallbergbau und die Verhüttung der Erze. Das Heft des Ulrich Ellenbog „*Von den giftigen besen Tempffen und Reuchen*“ geschrieben gegen 1470, gedruckt im Jahre 1524, gilt als die älteste arbeitsmedizinische Schrift im deutschen Sprachraum (SCHÜMANN, 1996). Sie empfiehlt unter Anderem ausreichende Lüftung bei der Metallverarbeitung.

Im Mittelalter fand Pb bei der Verglasung von Kirchen u. Dome sowie als Abdeckung von Gebäuden Verwendung. Nach der Erfindung des Schießpulvers um 1320 diente Pb sehr bald zur Herstellung von Munition. Als um 1450 die Buchdruckerkunst Bleilettern einzusetzen begann, ergab sich wiederum ein neues Anwendungsgebiet für den Werkstoff Pb.

Die Giftwirkung von Pb tritt oft erst lange nach der Einwirkzeit zu Tage. Fasten und Hungern fördern wie auch bei allen anderen Schwermetallen die Absorption, weil die Verteilung im Körperfett entfällt. Bergleute aßen im Mittelalter nüchtern vor der Schicht etwas Liebstockpulver, um Giftstoffe wie As und Pb leichter auszuschleiden. Möglicherweise sind die höheren Bleiwerte der Tasdorfer Männer darauf zurückzuführen, dass sie mit Waffen Kontakt hatten. Oder es lag am Pb im Geschirr oder im Wein. Im antiken Rom wurde Pb zum Süßen und Haltbarmachen des Weines verwendet und fatalerweise von Plinius dem Älteren (23-79 n. Chr.) auch empfohlen. Auch das Herstellen von Wein in Pb-Gefäßen war üblich. Zusetzen von Pb zum Wein war in ganz Europa bis in das 17. Jahrhundert gebräuchlich, erst dann erkannte man die Gefährlichkeit. Es dauerte aber bis Anfang des 20. Jahrhunderts, bis die Verwendung durch entsprechende Gesetze in allen Ländern untersagt wurde.

Nach GRUPE (1991b) werden bei rezenten Bevölkerungen Pb-konzentrationen zwischen 25 ppm und 75 ppm als unschädlich angesehen, wobei die Festlegung dieser Grenzwerte ausschließlich auf dem Fehlen von Vergiftungserscheinungen beruht. Zuerst setzt sich Pb in der Milz, dann in der Leber und schließlich auch im Gehirn fest. Auch eine Zellaffinität zu Gehirnzellen ist bekannt.

Daneben kann Eisen im Knochen nachgewiesen werden. Obwohl Fe ein wichtiges Spurenelement für den Menschen ist, kann zu viel Fe im Körper giftig sein. Zu große Mengen an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen reagieren mit Peroxiden, wobei freie Radikale entstehen. Im Normalzustand werden letztere durch körpereigene Prozesse kontrolliert.

Etwa 1 g Fe verursacht bei einem zweijährigen Kind ernste Vergiftungserscheinungen, 3 g Fe können bereits tödlich sein. Lang andauernde Überversorgung mit Fe führt zur

Hämochromatose, einer Eisenspeicherkrankheit. Das Fe reichert sich in der Leber an und führt dort zu Siderose (Ablagerung von Eisensalzen) und Organschäden. Daher sind Eisenpräparate nur bei Eisenmangel zu empfehlen. Allerdings nimmt der Körper bei Fe-Übersorgung dieses nicht mehr aus der Nahrung auf (ZUMKLEY & KISTERS, 1990).

Gerade die weiblichen Infans I aus Bernau zeigen einen hohen Anteil an Fe: 14166,2 ppm. In den hier untersuchten Bodenproben aller drei Orte fand sich allerdings viel Fe. Der Diagenese-Faktor ist bei den Spurenelementanalysen nicht zu unterschätzen; eine Verunreinigung durch Grund-, Schmutz- oder Regenwasser kann hier als sehr wahrscheinlich angesehen werden.

<sup>+</sup> Cadmium ist unabhängig von homöostatischer Kontrolle und die Exkretion erfolgt nur langsam, so dass bei chronischer Exposition eine kumulative Wirkung eintritt. Die Absorption von inhaliertem Cd ist mit ca. 50 % wesentlich höher als diejenige über die Nahrungsaufnahme, denn nur 3 – 7 % gelangen in den Körper. Besonders leicht wird Cd in Fischen, Innereien, Johanniskraut, Leinsamen, Mohn, Reis, Sesam, Spinat, Pflücksalat, Pilzen, Porree und Sonnenblumenkernen eingelagert (STOEPPLER & PISCATOR, 1988).

Faktoren wie Alter und Geschlecht der Individuen, Laktation und Nahrungszusammensetzung beeinflussen die Absorption, die durch polyvalente Kationen wie z.B. Ca und Zn vermindert wird (wahrscheinlich durch Veränderung des Bürstensaumepithels in Intestium und Niere). Möglicherweise ersetzt Cd aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften (gleiche Gruppe im Periodensystem, demzufolge gleiche Ionisierungsstufe) Zn, z.B. in Enzymen. Dies könnte einen Erklärungsansatz für die schädigende Wirkung auf Lunge, Prostata, Testes, Herz, Leber und Niere bieten.

Im Mittelalter wurde Arsenik (Arsentrioxid,  $As_2O_3$ ) im Hüttenrauch (staubbeladenes Abgas metallurgischer Öfen) gefunden. Albertus Magnus<sup>29</sup> beschrieb um 1250 erstmals die Herstellung von As durch Reduktion von Arsenik mit Kohle. Er gilt daher traditionell als Entdecker des Elements, auch wenn es Hinweise darauf gibt, dass das elementare Metall schon früher hergestellt wurde. Paracelsus führte es im 16. Jahrhundert in die Heilkunde ein. Im 17. Jahrhundert wurde das gelbe Auripigment bei holländischen Malern als Königsgelb populär. Auch als Mittel gegen Hauterkrankungen und Syphilis wurde Arsen im Mittelalter eingesetzt (ZUR BONSEN & GLEES, 2000; ZUMKLEY & KISTERS, 1990).

---

<sup>29</sup> Albertus Magnus (auch dt.: Albert der Große, in der Zeit: Albert der Deutsche, Albert von Lauingen) (\* um 1200 in Lauingen an der Donau; † 15. November 1280 in Köln) war der erste große christliche Aristoteliker des Mittelalters (ZUR BONSEN & GLEES, 2000).

### 5.3 Histologie

Bei der histologischen Beurteilung der bodengelagerten Knochenproben wurde ein Entweder-oder-Muster deutlich. Die Knochenbinnenstruktur war entweder großflächig unverändert oder nahezu vollständig zerstört. Für diese Untersuchung erfolgte die Definition der Histologiegruppen auf der Grundlage der Kategorien von FABIG (2002). Generell ließ sich feststellen, dass die Erhaltung der Knochenhistologie unabhängig vom Alter der Knochenproben und unabhängig vom diagenetischen Milieu in über 90 % der ausgewählten Knochen gut war.

Histologische Strukturen wie Osteone, Haverssche Kanäle und Osteozytenlakunen waren fast immer erkennbar. Lediglich vier Proben zeigten eine komplette Zerstörung der Knochenhistologie. Diese vier Proben stammten alle aus dem mittelalterlichen Tasdorf und wurden für diese Arbeit nicht verwendet (T<sub>MA</sub>97, ein Mädchen, welches etwa ein halbes Jahr alt war; T<sub>MA</sub>102, ein fünf bis sechs Jahre altes Mädchen, T<sub>MA</sub>117, ein anderthalb bis zwei Jahre alter Junge und T<sub>MA</sub>353, ein ebenfalls fünf bis sechs Jahre alter Junge).

In diesem Fall traf die Aussage von HANSON & BUKISTRA (1987) nicht voll zu, dass die makroskopische Erhaltung des Knochens zwar gut sein kann, obwohl ihre Histologie komplett zerstört ist. Dies mag sicher auch an dem relativ geringen Alter der Knochen liegen (12. bis 13. Jahrhundert, bzw. 13. bis 15./16. Jahrhundert).

### 5.4 Stabile Isotope im Knochenkollagen

#### 5.4.1 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Kollagen

Das Kollagen repräsentiert wie bereits erwähnt hauptsächlich die Proteine der Nahrung. Die essentiellen Aminosäuren enthalten Kohlenstoffatome aus Proteinen. Dagegen werden nicht-essentielle Aminosäuren aus allen Nahrungsbestandteilen synthetisiert. Essentielle Aminosäuren (Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Threonin und Valin) machen nur etwa 12 % bis 18 % der Kohlenstoffatome im Kollagen aus. Die restlichen Aminosäuren können auch aus Kohlenstoffatomen der Kohlenhydrate und Fette synthetisiert werden (AMBROSE, 1987 und 1993).

Abbildung 81 zeigt die Veränderungen der Kohlenstoffisotopien innerhalb eines Nahrungsnetzes. Es wird die Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  bei Konsumenten vereinfacht dargestellt. Kollagen von Konsumenten ist im Vergleich zu den Pflanzen um etwa 5 % mit  $^{13}\text{C}$ -Atomen angereichert. Diese Anreicherung ist hauptsächlich auf eine Fraktionierung während der Aminosäuresynthese zurückzuführen. Dies spricht auch für die Nutzung der C-Atome aus Kohlenhydraten und Fetten (AMBROSE, 1993; LEE-THORP ET AL., 1989).

## DISKUSSION TEIL I

In anderen Versuchen wurde belegt, dass C-Atome aus Kohlenhydraten und Fetten jedoch nur dann in signifikanten Mengen eingebaut wurden, wenn eine extrem proteinarme Diät vorlag (AMBROSE, 1987 & 1993).

Ein Unterschied der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Karnivoren und Herbivoren von 0,5 ‰ bis 1 ‰ kann sowohl in modernen als auch in Paläosystemen beobachtet werden (VAN KLINKEN ET AL., 2000). Dabei sind die Herbivoren meist an  $^{13}\text{C}$ -Atomen angereicherter.

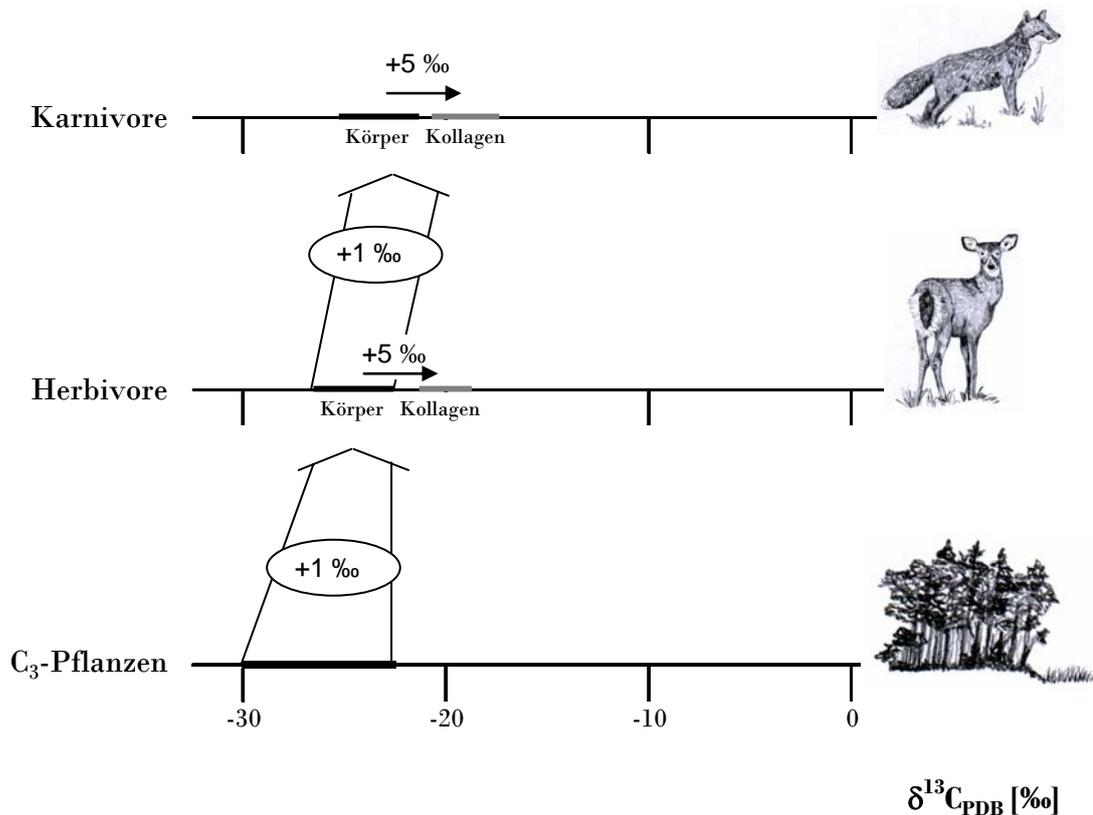


Abbildung 81: Kohlenstoffisotopien in Nahrungsnetzen (angelehnt an BOCHERENS, 1997).

Die Variabilität der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Pflanzen hängt vor allem mit zwei Faktoren zusammen: Der Quelle, aus der anorganischer Kohlenstoff gewonnen wird und dem metabolischen Wert, auf dem dieser fixiert wird (CHISHOLM, 1989).

Für terrestrische Pflanzen ist die Kohlenstoffressource das atmosphärische Kohlendioxid mit einem durchschnittlichen  $\delta^{13}\text{C}$  von -7,8 ‰, wobei es räumliche und zeitliche Variationen gibt. So ist dieser Wert in den letzten 150 Jahren wahrscheinlich durch die Abgase der Industrie und die Abholzung der Wälder von -6,5 ‰ auf -7,8 ‰ gesunken (Vergleichsdaten aus dem Jahre 1989) (MARINO & MCELROY, 1991).

Marine Lebewesen nutzen dagegen als Quelle hauptsächlich das im Meerwasser gelöste Bicarbonat, welches  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 0 ‰ aufweist. Marine Pflanzen weisen einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von um die -20 ‰ auf.

Die unterschiedlichen Photosynthesewege der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen tragen ebenfalls zu dieser Variabilität bei. Unter Berücksichtigung der genannten Variabilitätsfaktoren kommt man zu folgenden globalen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten: C<sub>3</sub>-Pflanzen:  $-27,1 \text{ ‰} \pm 2,0 \text{ ‰}$ ; C<sub>4</sub>-Pflanzen:  $-13,1 \text{ ‰} \pm 1,2 \text{ ‰}$ ; marine Pflanzen:  $-20,0 \text{ ‰}$ .

**Tabelle 13: Erwartete Kollagenwerte der Konsumenten spezifischer Ernährungen (nach CHISHOLM, 1989).**

| Nahrungsressource mit ihrem durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert [‰] | Konsumenten-Kollagen [‰] |
|--|--------------------------|
| Ausschließlich C <sub>3</sub> -Pflanzen  | -26,5                    |
| Fleisch von Herbivoren mit C <sub>3</sub> -Ernährung                           | -25,5                    |
| Ausschließlich C <sub>4</sub> -Pflanzen  | -12,5                    |
| Fleisch von Herbivoren mit C <sub>4</sub> -Ernährung                           | -11,5                    |
| Ausschließlich marine Pflanzen   | -19,5                    |
| Fleisch von marinen Herbivoren   | -18,5                    |
| Fleisch von marinen Karnivoren   | -17,5                    |

Siehe hierzu auch Abbildung 10 auf Seite 20, die die zu erwartenden Isotopenwerte im archäologischen Kontext bei ausschließlich mariner Ernährung bzw. C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Pflanzenkost zeigt.

Wichtig für die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotope ist die Tatsache, dass es im Kollagen großer Säugetiere, welches die Grundlage für solche Untersuchungen darstellt, zu einer systematischen Anreicherung des schweren Isotops um ca. 5 ‰ im Vergleich zu ihrer Nahrung kommt (BOCHERENS, 1997).

#### 5.4.2 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Kollagen

Stickstoff gelangt überwiegend über die Aufnahme von Proteinen in den Körper. Proteine eines Individuums besitzen ähnliche  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Dabei spielt die Gewebeart aus der die Proteine stammen, eine untergeordnete Rolle. Im Allgemeinen kann in terrestrischen Ökosystemen eine Anreicherung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um 3 ‰ bis 4 ‰ pro Trophiestufe beobachtet werden (AMBROSE, 1987 & 1993; HEATON ET AL., 1986b). Der Gehalt an schwerem Stickstoff steigt also im Verlauf der Nahrungskette an (BOCHERENS, 1997). Dies wird als Trophiestufeneffekt bezeichnet.

Ausnahmen dieser Richtwerte wurden an Wiederkäuern in Afrika dokumentiert. In permanenter Aridität leiden die Tiere unter Wasserknappheit. Dürretolerante Spezies wie z.B. Schaf und Ziege zeigen signifikant erhöhte  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zu obligaten Trinkern wie Rind und Esel (AMBROSE, 1987 & 1991). Unterschiede der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte durch Wasserstress sind ein Faktor, der in ariden Gebieten unbedingt berücksichtigt werden muss. Grund für diese Abweichung ist der physiologische

Vorgang der erhöhten Harnstoffkonzentration. Dürretolerante Tiere scheiden im Urin erhöhte Konzentrationen an isotopisch leichtem Harnstoff aus, um Wasser zu sparen (AMBROSE, 1987 & 1991; HEATON ET AL., 1986b; HEATON, 1999; SCHWARCZ & SCHOENINGER, 1991). Nahrungsstress spielt ebenso eine Rolle. Bei Proteinmangel werden körpereigene Stickstoffverbindungen wiederverwertet, was sich als Erhöhung der Trophiestufe in den  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zeigt (HEATON ET AL., 1986a & 1986b, HEATON, 1999; KOCH ET AL., 1994). Zudem kann auch die Darmflora von Wiederkäuern für die Erhöhung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um bis zu eine Trophiestufe verantwortlich sein (STEINHOFF ET AL., 1982). Verfügbare  $\delta^{15}\text{N}$ -Daten zeigen aber keine systematischen Unterschiede zwischen Wiederkäuern und Nicht-Wiederkäuern.

Im Allgemeinen haben Individuen aus Gebieten mit feuchten, kühlen Umweltbedingungen niedrigere  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte als vergleichbare Individuen aus trockenen und heißen Lebensräumen (HEATON ET AL., 1986b).

Auch der regelmäßige Verzehr von Hülsenfrüchten kann nachgewiesen werden. Da Leguminosen in Symbiose mit stickstofffixierenden Bakterien leben, die sehr effektiv gegen  $^{15}\text{N}$  diskriminieren, führt erhöhter Konsum von Hülsenfrüchten zu einem niedrigeren  $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalt im Gewebe des Konsumenten (HERRMANN ET AL., 1990).

In Abbildung 82 sind die Veränderungen der Stickstoffisotopien innerhalb eines Nahrungsnetzes gezeigt. Es wird auch hier die Anreicherung von  $^{15}\text{N}$  bei Konsumenten vereinfacht dargestellt: Im Gegensatz zum Kohlenstoff unterscheiden sich die Stickstoffisotopieverhältnisse eines Konsumenten deutlich von dessen Nahrung. Der Unterschied beträgt ungefähr +4 ‰ (wie hier dargestellt) zwischen zwei aufeinander folgenden Trophieebenen, mit einer Reichweite von 3 ‰ (SCHWARCZ, 1991) bis 5,7 ‰ (AMBROSE & DENIRO, 1986a).

Da Meerwasser mit  $^{15}\text{N}$  angereichert ist, zeigen marine Lebewesen einen höheren  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert. Der Unterschied zu terrestrischen Organismen beträgt nach SCHOENINGER ET AL. (1983) durchschnittlich 15 ‰.

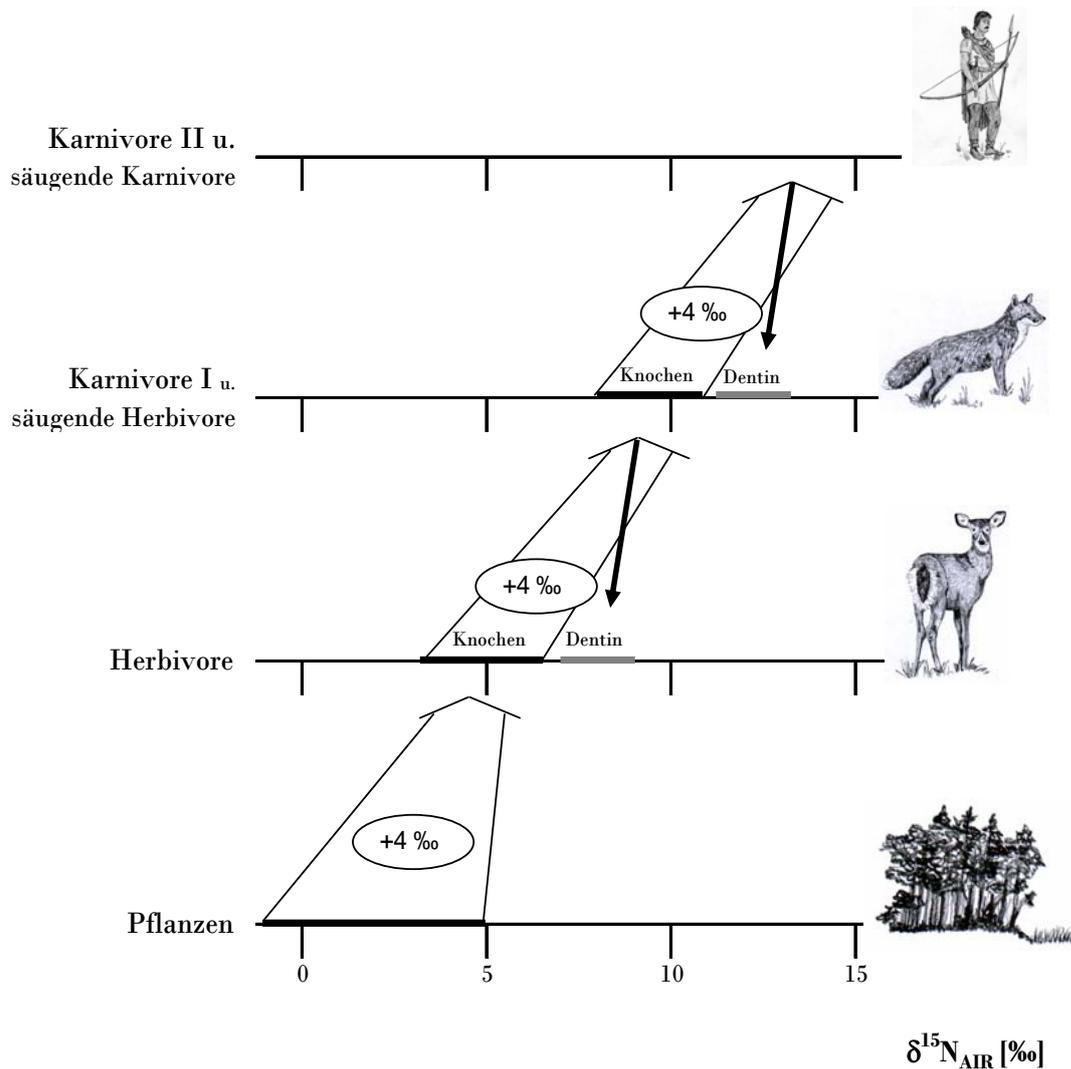


Abbildung 82: Stickstoffisotopien in Nahrungsnetzen (angelehnt an BOCHERENS, 1997).

Wasser- oder Ernährungsstress kann zu „Stickstoff-Recycling“ im Körper eines Individuums und somit zu erhöhten  $^{15}\text{N}$ -Werten führen (AMBROSE & DENIRO, 1986a & 1986b). Ebenso zeigen Kinder (säugende Herbivore bzw. Karnivore), die gesäugt werden, hohe  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte, da sie fast ausschließlich „tierisches“ Protein in Form von Muttermilch zu sich nehmen (BOCHERENS ET AL., 1994). Im Gegensatz zu Kohlenstoff kommt es bei Stickstoff nicht zu einer Anreicherung des schweren Isotops im Kollagen (BOCHERENS, 1997).

## 5.5 Stabile Isotope im Knochenkarbonat

### 5.5.1 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Karbonat

Mittels Analyse der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Karbonat und einem Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -Werten im Kollagen kann potentiell eine Aussage über den Fleisch- bzw. Fettanteil der

Nahrung getroffen werden. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kohlenstoffs sind im Knochenkarbonat üblicherweise um 3 ‰ bis 10 ‰ angereicherter als im Kollagen (AMBROSE, 1993).

DENIRO & EPSTEIN (1978) stellten eine Anreicherung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Karbonat um 9,6 ‰ im Vergleich zu den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Nahrung fest. KRUEGER & SULLIVAN (1984) fanden eine Anreicherung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Karbonat um 12 ‰ bei Herbivoren und um 8 ‰ bei Karnivoren. Beide Beobachtungen sind im Verhältnis zu den Produzenten, der Vegetation, zu sehen. Das Lee-Thorpsche Nahrungsnetzmodell (LEE-THORP ET AL., 1989) zeigt ebenfalls eine Anreicherung um etwa 12 ‰ im Karbonat von Herbivoren, im Vergleich zu deren Nahrung. Die karnivoren Spezies besitzen hier allerdings ähnliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wie die Herbivoren.

Als weiteres Anzeichen der Trophiestufe bestimmter Individuen gilt der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Kollagens abzüglich des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des Karbonats (LEE-THORP ET AL., 1989). Für Herbivore ergibt diese Größe etwa 7 ‰, für Karnivore etwa 3 ‰ bis 5 ‰. Ist das Kollagen eines Herbivoren z.B. um 5 ‰ angereichert und addiert man 7 ‰, ergibt sich eine Anreicherung des Karbonats um 12 ‰ im Vergleich zum  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert seiner Nahrung. Ist das Kollagen eines Karnivoren um 3 ‰ gegenüber den Herbivoren angereichert (5 ‰+3 ‰ = 8 ‰) und addiert man zu diesem Wert die genannten 3 ‰ bis 5 ‰, ergibt sich ebenfalls eine Anreicherung des Karbonats um 11 ‰ bis 13 ‰ (Nahrungsnetzmodell, LEE-THORP ET AL., 1989).

### 5.5.2 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Karbonat

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Phosphats und Karbonats im Apatit sind mit dem Sauerstoffpool der Körperflüssigkeit ausgeglichen. Der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Sauerstoffpools wird durch das Gleichgewicht von Sauerstoffzufuhr und Sauerstoffabgabe festgelegt. Sauerstoff kann dem Körper in Form von Atmung, Wasseraufnahme und Nahrung zugeführt werden. Die Abgabe von Sauerstoff erfolgt in Form von Kohlendioxid in Atmung, Schweiß, Urin und Faeces (SCHOENINGER ET AL., 2000). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Nahrung, welche ein Individuum konsumiert, tendieren dazu, sich den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Wassers ihrer Umwelt anzugleichen. Dieses Wasser aus der Umwelt setzt sich aus meteorischem (d.h. Niederschlags-) Wasser (z.B. Regen, Schnee) und Oberflächenwasser (z.B. Flüsse, Seen, Quellen) zusammen (vgl. auch CHIVALL ET AL., 2005). Da die Nahrung für die Zusammensetzung der Sauerstoffisotope der Körperflüssigkeit von Individuen von geringer Bedeutung ist (WHITE ET AL., 1998) und der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des atmosphärischen Sauerstoffs konstant bleibt, haben die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Individuen oft einen engen Bezug zu dem von ihnen konsumierten Trinkwasser (SCHWARCZ & SCHOENINGER, 1991; LONGINELLI, 1984). Dies wurde vor allem bei größeren Säugetieren beobachtet. Im Karbonat und Phosphat spiegelt sich der durch das Trinkwasser aufgenommene

Sauerstoff wider (MAYS, 2000). Phosphat ist von diagenetischen Prozessen nicht so stark betroffen wie das Karbonat. Die dekompositionsbedingten Fehlergebnisse des Karbonats können jedoch durch eine geeignete Vorbehandlung weitestgehend vermieden werden. Das Oberflächenwasser, welches in Ökosystemen meist als Trinkwasser dient, wird wiederum von der Temperatur beeinflusst. Anhand der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Phosphat können bereits prähistorische Klimaschwankungen von weniger als  $1^\circ\text{C}$  rekonstruiert werden (MAYS, 2000).

Die Physiologie der verschiedenen Tierspezies spielt eine große Rolle bei der Verteilung der stabilen Sauerstoff-Isotope. Nachtaktive Herbivoren besitzen z.B. abgereichertere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, weil in der Nacht gegebenenfalls auch die Nahrungspflanzen, welche einen Teil des Trinkwassers liefern, durch niedrigere Verdunstungsraten mit  $^{18}\text{O}$  angereichert sind (SPONHEIMER & LEE-THORP, 1999). Tagaktive Blätterfresser sind dagegen mit  $^{18}\text{O}$  angereichert, weil das „leichtere“ Wasser ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) bevorzugt verdunstet, während das „schwere“ Wasser ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) vermehrt in der Pflanze verbleibt (SPONHEIMER & LEE-THORP, 2001).

Stabile Sauerstoffisotope sind auch Indikatoren für das geographische Ursprungsgebiet von Individuen. Somit können anhand der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte Migrationen einzelner Individuen oder ganzer Gruppen belegt werden (DUPRAS & SCHWARCZ, 2001; WHITE ET AL., 1998).

## 5.6 Kreisläufe in Ökosystemen

Um die Interpretationen der Ergebnisse der stabilen Isotope besser nachvollziehen zu können, werden in den nächsten Gliederungsabschnitten die Kreisläufe der Elemente Kohlenstoff und Stickstoff und der Verbindung Wasser beschrieben (nach CAMPBELL, 1997). Die  $\delta$ -Werte wurden nach Angaben von PETERSON & FRY (1987) ergänzt. Außerdem wird näher auf die stabilen Isotope in Pflanzen eingegangen.

### 5.6.1 Der Kohlenstoffkreislauf

Der Grundbestandteil aller organischen Verbindungen ist Kohlenstoff. Sein Weg durch die Ökosysteme verläuft stärker parallel zum Weg der Energie als der anderer Elemente.

Pflanzen nehmen Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  -7 ‰ bis -8 ‰) durch die Stomata ihrer Blätter aus der Atmosphäre auf und bauen ihn im Laufe der Photosynthese in die organische Substanz ihrer Biomasse ein bzw. um. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Blättern der  $\text{C}_3$ -Pflanzen beträgt etwa -28 ‰. Ein Teil dieser organischen Substanz dient Konsumenten und Destruenten als Kohlenstoffquelle. Durch Respiration der Lebewesen gelangt das Kohlendioxid wieder zurück in die Atmosphäre.

Die in der Atmosphäre enthaltene Kohlendioxidmenge (etwa 0,03 %) schwankt im Verlauf eines Jahres geringfügig. Da die Nordhalbkugel der Erde eine größere Landfläche und somit mehr Vegetation als die Südhalbkugel besitzt, ist die CO<sub>2</sub>-Konzentration im Sommer der Nordhemisphäre am geringsten. Die Photosyntheseaktivität der Pflanzen ist zu dieser Zeit so hoch, dass die Gesamtmenge an Kohlendioxid in der Atmosphäre global sinkt.

Jährlich nimmt die Vegetation annähernd ein Siebtel des in der Atmosphäre enthaltenen Kohlendioxids auf. In etwa die gleiche Menge wird durch Respiration wieder freigesetzt. Ein Teil des Kohlenstoffs wird über längere Zeit aus dem Kreislauf entfernt, wenn er als dauerhafte organische Substanz, z.B. Holz oder Erdöl, fixiert wird. Durch Zersetzung bzw. Verbrennung gelangt aber selbst dieser Kohlenstoff schließlich in die Atmosphäre zurück.

Die Prozesse der Photosynthese und Respiration laufen auch in aquatischen Ökosystemen ab, sind jedoch wegen der Wechselbeziehungen mit Wasser komplizierter. Die Gesamtmenge an Kohlenstoff, die in den Ozeanen in Form verschiedener anorganischer Verbindungen enthalten ist, beträgt etwa das Fünzigfache der Kohlenstoffmenge der Atmosphäre (Sedimente nicht eingerechnet). Durch die CO<sub>2</sub>-Aufnahme von Phytoplankton ( $\delta^{13}\text{C}$  -19 ‰ bis -24 ‰) und die anorganischen Reaktionen von Kohlendioxid mit Wasser sind die Meere wichtige Puffer, die freigesetzte Kohlendioxide absorbieren. In Süßgewässern ist der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert stark variabel, je nachdem welche Quelle das gelöste CO<sub>2</sub> hat. Wenn respiratorische Einträge des Kohlendioxids überwiegen, kann er sich -20 ‰ annähern. Süßwasseralgen, die bei der CO<sub>2</sub>-Aufnahme weiter fraktionieren, können Werte von -45 ‰ erreichen. Diese Tatsache ist besonders in Bezug auf die an der Ostsee gelegene Stadt Usedom von großer Bedeutung (CAMPBELL, 1997; PETERSON & FRY, 1987).

### 5.6.2 Der Stickstoffkreislauf

Ein weiteres bedeutendes Element in Ökosystemen ist Stickstoff. Er ist Bestandteil jeder Aminosäure, aus denen die Proteine aufgebaut sind. Stickstoff liegt im Boden in nur zwei für Pflanzen verwertbaren Formen vor: Nitrat (NO<sup>3-</sup>) und Ammonium (NH<sup>4+</sup>). Dort sind  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von -4 ‰ bis +14 ‰ messbar. Die Variabilität ist durch den kumulativ schnelleren Verlust von <sup>14</sup>N bei der Dekomposition zu erklären. Fast 80 % der Atmosphäre bestehen aus molekularem Stickstoff (N<sub>2</sub>,  $\delta^{15}\text{N}$  0 ‰), der für Pflanzen allerdings nicht verfügbar ist. Durch atmosphärische Deposition kommen etwa fünf bis zehn Prozent des für das Ökosystem verwertbaren Stickstoffs (NO<sup>3-</sup> und NH<sup>4+</sup>) in den Boden, durch Regen gelöst oder durch Ablagerungen von Partikeln. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte dieses Niederschlages haben große Spannweiten von -20 ‰ bis +10 ‰.

Insgesamt sind am Stickstoffkreislauf in Ökosystemen mehrheitlich die in Boden und Wasser vorkommenden Stickstoffverbindungen beteiligt und nicht das molekulare  $N_2$  aus der Atmosphäre. Die Stickstoff-Fixierung ist zwar für die Entwicklung eines Pools an verwertbarem Stickstoff wichtig, sie liefert aber nur einen Bruchteil der jährlich von der Vegetation aufgenommenen N-Gesamtmenge. Dennoch sind viele Pflanzenarten auf die Symbiose mit nitrifizierenden Bakterien angewiesen, da diese ihren essenziellen Nährstoff in einer Form liefern, die sie assimilieren können.

### 5.6.3 Der Wasserkreislauf

Der Wasserkreislauf unterscheidet sich von den eben genannten anderen Kreisläufen insofern, als dass der Fluss von Wasser durch Ökosysteme überwiegend durch physikalische und nicht durch chemische Prozesse erfolgt. Die Verbindung des Wassers ( $H_2O$ ) bleibt bei Transpiration (Verdunstung von Wasser z.B. durch Pflanzen), Evaporation (Verdunstung an der Bodenoberfläche) und in Niederschlägen erhalten.

Die  $\delta^{18}O$ -Werte im Wasser verändern sich durch den Einfluss des Klimas. In vielen Regionen besteht eine direkte Beziehung zwischen  $\delta^{18}O$ -Werten des Wassers und der Temperatur, wobei niedrige Temperaturen einen niedrigen  $\delta^{18}O$ -Wert bedingen (MAYS, 2000). Bei hohen Temperaturen verdampft bevorzugt das leichtere Wasser ( $H_2^{16}O$ ) im Vergleich zum schwereren Wasser ( $H_2^{18}O$ ), was folglich zu einem erhöhten  $\delta^{18}O$ -Wert führt.

### 5.6.4 Stabile Isotope in Pflanzen

Autotrophe grüne Pflanzen sind als Primärproduzenten direkt die Nahrung der Primärkonsumenten (Herbivore) und indirekt auch Grundlage der Nahrung von Sekundär- und Tertiärkonsumenten (Karnivore). Somit werden die stabilen C- und N-Isotope über die Nahrungskette von den Pflanzen zu den verschiedenen Konsumenten übertragen. Um die  $\delta^{13}C$ -,  $\delta^{15}N$ - und  $\delta^{18}O$ -Isotopenwerte der Konsumenten zu interpretieren – im vorliegenden Falle aus dem Kollagen bzw. Karbonat – sind Kenntnisse der verschiedenen pflanzlichen Stoffwechselkreisläufe notwendig.

#### 5.6.4.1 $\delta^{13}C$ -Werte in Pflanzen

Bei den meisten Pflanzen erfolgt die Kohlenstoff-Fixierung der Photosynthese durch RubiscCo, ein Enzym des Calvin-Zyklus, welches das  $CO_2$  an Ribulose-1,5-bis-phosphat bindet. Diese Pflanzen bezeichnet man als  $C_3$ -Pflanzen, weil das erste Produkt der Kohlenstoff-Fixierung bei ihnen das 3-Phosphoglycerat ist, eine Verbindung mit drei Kohlenstoffatomen (CAMPBELL, 1997). Zu den landwirtschaftlich wichtigen  $C_3$ -Pflanzen gehören Weizen, Reis, Leguminosen, die meisten Gemüsearten, Nüsse und der größte Teil der Früchte. Sie kommen hauptsächlich in gemäßigten Breiten mit

ausreichend Regen im Winter vor (AMBROSE, 1987; 1993), wie im vorliegenden Fall in Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern.

C<sub>3</sub>-Pflanzen enthalten weniger <sup>13</sup>C als die Atmosphäre. Der <sup>13</sup>C-Gehalt im CO<sub>2</sub> der Atmosphäre beträgt -7 ‰ bis -8 ‰. Enzymatische und physikalische Prozesse sind die Ursache für eine Diskriminierung gegen die schweren <sup>13</sup>C-Isotope zugunsten der leichteren <sup>12</sup>C-Isotope. Dies führt zu einer Fraktionierung von etwa -4 ‰ bei der Diffusion des CO<sub>2</sub> durch die Spaltöffnungen der Blätter (LAJTHA & MARSHALL, 1994). RubisCo diskriminiert weiter gegen die schweren C-Isotope mit einer zusätzlichen Fraktionierung von etwa -29 ‰. Wäre die CO<sub>2</sub>-Aufnahme allein durch Diffusion bedingt, hätten C<sub>3</sub>-Pflanzen δ<sup>13</sup>C-Werte von ca. -11 ‰. Wäre die Kohlenstoff-Fixierung dagegen nur durch Enzyme bedingt, hätten C<sub>3</sub>-Pflanzen δ<sup>13</sup>C-Werte von ca. -36 ‰.

In der Realität liegen die gemessenen Werte meist bei -26 ‰ bis -27 ‰, also dazwischen, können aber von -22 ‰ bis -35 ‰ (VAN DER MERWE, 1989), bzw. von -20 ‰ bis -34 ‰ (HERRSCHER ET AL., 2002) variieren. Die Variation der δ<sup>13</sup>C-Werte von C<sub>3</sub>-Pflanzen hängt folglich von dem Verhältnis zwischen dem Eintrag an CO<sub>2</sub> durch Diffusion und der enzymatischen Weiterverarbeitung ab. Zudem spielen noch die Lichtintensität, die Temperatur, die Verfügbarkeit von Wasser und Nährstoffen und der CO<sub>2</sub>-Partialdruck eine wichtige Rolle. Beispielsweise haben C<sub>3</sub>-Pflanzen mit größerem Wasserverbrauch höhere δ<sup>13</sup>C-Werte und auch Pflanzen im Wasserstress haben höhere Isotopen als „ungestresste“ Individuen derselben Art (AMBROSE, 1987; 1993).

Die Wiederverwertung des von C<sub>3</sub>-Pflanzen fraktionierten, respiratorischen CO<sub>2</sub> in dichter Vegetation kann zu negativen δ<sup>13</sup>C-Werten führen. In einem dichten Wald kann sich das respiratorische CO<sub>2</sub> mit atmosphärischem CO<sub>2</sub> kaum vermischen – die C<sub>3</sub>-Pflanzen im Unterholz nehmen einen Großteil des abgereicherten CO<sub>2</sub> auf. Legt man durch den Wald eine imaginäre Vertikale, haben somit die unteren C<sub>3</sub>-Pflanzen(-blätter) abgereicherte δ<sup>13</sup>C-Werte und die Pflanzen(-blätter) nahe dem Blätterdach δ<sup>13</sup>C-Werte, die eher den „Normwerten“ der Atmosphäre entsprechen. Dieses Phänomen wird als „Baldachin-Effekt“ bezeichnet (VAN KLINKEN ET AL., 2000). Folglich haben Tiere, die am Waldboden leben, die negativsten δ<sup>13</sup>C-Werte in einem terrestrischen Ökosystem.

C<sub>3</sub>-Pflanzen werden durch die Isotopenzusammensetzung des atmosphärischen CO<sub>2</sub> beeinflusst. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe führt zu einer Abreicherung des <sup>13</sup>C im atmosphärischen CO<sub>2</sub>. Seit dem 19. Jahrhundert kam es zu einer Abreicherung des δ<sup>13</sup>C-Wertes von CO<sub>2</sub> um 1,4 ‰. Diese Abreicherung wird „fossil fuel effect“ genannt und muss unbedingt berücksichtigt werden, wenn rezentes Material mit archäologischen Ergebnissen verglichen wird. Dies ist allerdings in der vorliegenden Arbeit überwiegend nicht der Fall.

Allgemein kann festgestellt werden, dass C<sub>3</sub>-Pflanzen in geschlossenen, humiden Ökosystemen die niedrigsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte besitzen. In heißen und trockenen Gebieten dagegen werden bei ihnen höhere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen. Diese Werte spiegeln sich auch im gesamten Nahrungsnetz wieder. Folglich ist es möglich, menschliche und tierische Individuen einem Lebensraum zuzuordnen.

Zu den C<sub>4</sub>-Pflanzen werden Pflanzen gezählt, bei denen sich im Vergleich zu den C<sub>3</sub>-Pflanzen ein weiterer Weg zur Kohlenstoffdioxid-Fixierung entwickelt hat. Da das erste fassbare Photosyntheseprodukt ein C<sub>4</sub>-Körper ist, das Oxalacetat, wurde die Bezeichnung C<sub>4</sub>-Pflanzen zur Unterscheidung von den Pflanzen mit „normalem“ Photosynthesestoffwechsel gewählt. Diesen C<sub>4</sub>-Dicarbonsäureweg nutzen mehrere tausend Arten, darunter auch einige von landwirtschaftlicher Bedeutung (CAMPBELL, 1997). Alle Hirsearten, Mais, Zuckerrohr, manche Amaranthgewächse, Gänsefußgewächse und tropische Gräser gehören beispielsweise in diese Gruppe (SCHOENINGER, 1989). C<sub>4</sub>-Pflanzen wachsen am besten in heißen, vollsonnigen und trockenen Habitaten (AMBROSE, 1987 & 1993). Sie sind relativ unempfindlich gegenüber Umweltbedingungen wie z.B. Humidität, Lichtintensität und Temperatur, die bei C<sub>3</sub>-Pflanzen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verändern. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C<sub>4</sub>-Pflanzen liegen meist zwischen -11 ‰ und -12 ‰, können aber insgesamt von -9 ‰ bis -16 ‰ variieren (VAN DER MERWE, 1989). Die Fraktionierung durch die C<sub>4</sub>-Photosynthese ist also nicht so stark wie bei den C<sub>3</sub>-Pflanzen. Katalysiert wird die Reaktion durch das Enzym PEP (Phosphoenolpyruvat)-Carboxylase, welche zu einer Fraktionierung von -6 ‰ führt. Im Vergleich diskriminieren die Enzyme der C<sub>3</sub>-Pflanzen viel stärker gegen das schwere <sup>13</sup>C als die Enzyme der C<sub>4</sub>-Pflanzen. Die beiden Pflanzentypen sind anhand der verschiedenen Isotopien leicht voneinander zu unterscheiden (SCHOENINGER, 1989).

Der CO<sub>2</sub>-Kompensationspunkt ist die Grundlage für die Unterscheidung der Kohlenstoffisotopie-Raten von C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen. Ungefähr 1 ‰ des atmosphärischen CO<sub>2</sub> enthält <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-Moleküle, die mehr wiegen als <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> (Atomgewicht 45 gegen 44) und die sich dadurch langsamer bei gleichen Temperaturen bewegen. Sich langsamer-bewegende Moleküle werden schlechter fixiert, wenn die CO<sub>2</sub>-Konzentration der Stomata auf nur 50 ppm reduziert ist, wie es z.B. bei C<sub>3</sub>-Pflanzen der Fall ist, als wenn die Konzentration bei 1 ppm liegt, wie bei den C<sub>4</sub>-Pflanzen. Daher diskriminieren C<sub>3</sub>-Pflanzen eher als C<sub>4</sub>-Pflanzen gegen atmosphärisches <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> (AMBROSE, 1987).

CAM-Pflanzen (Crasulacean acid metabolism) sind sukkulente Arten, z.B. Dickblattgewächse, Wolfsmilchgewächse, viele Kakteen und Bromeliaceen (Ananaspflanzen). Diese Pflanzen öffnen ihre Spaltöffnungen nachts und schließen sie am Tage, genau umgekehrt wie bei den anderen Pflanzen (CAMPBELL, 1997). Bei heißen und trockenen Umweltbedingungen wird von der CAM-Pflanze CO<sub>2</sub> durch PEP-

Carboxylase in einem C<sub>4</sub>-Molekül fixiert. Das führt zu  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, die denen der C<sub>4</sub>-Pflanzen ähneln. Bei kühlerem, gemäßigtem Klima kann die CAM-Pflanze in die C<sub>3</sub>-Photosynthese wechseln, was zu analogen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit C<sub>3</sub>-Pflanzen führt. Die Werte können demzufolge eine Spannweite von -9 ‰ bis -35 ‰ haben. Allerdings sind die CAM-Pflanzen für den Landbau des Menschen nicht so wichtig wie C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Pflanzen. Diese beiden Gruppen kann man anhand ihrer Isotopen klar voneinander unterscheiden. Sie spiegeln sich in terrestrischen Nahrungsnetzen, unter anderem auch in verschiedenen Geweben der Konsumenten, z.B. der Knochen, wider.

Wird assimilierter pflanzlicher Kohlenstoff beispielsweise in das Kollagen von Säugern eingebaut, erfolgt eine nochmalige Fraktionierung der Kohlenstoffisotope um +5 ‰ (SCHUTKOWSKI, 1994a). Auf den weiteren Trophiestufen erfolgt dann praktisch keine weitere Fraktionierung. Für menschliche Bevölkerungen mit einer reinen C<sub>3</sub>-Ernährung ergäbe sich folglich ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von im Mittel -21 ‰, bei einer C<sub>4</sub>-Pflanzen-Diät ein mittlerer  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -7 ‰ (GRUPE, 1992b). Die Mittelwerte der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der erwachsenen Bevölkerung betragen in Bernau  $-19,81 \pm 0,32$  ‰, in Tasdorf  $-19,93 \pm 0,33$  ‰ und in Usedom  $-19,43 \pm 0,41$  ‰, was auf ein sehr ähnliches Pflanzenspektrum schließen lässt, zumal auch der Variationskoeffizient<sup>30</sup> bei allen drei Populationen 2 ‰ beträgt.

Unterschiede in den Kohlenstoffisotopenverhältnissen bei C<sub>3</sub>-Pflanzen können durch eine Reihe von Standortfaktoren wie der Verfügbarkeit von Wasser, der Lichtintensität, der Temperatur, dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck und dem Nährstoffangebot beeinflusst werden. Die hieraus resultierenden Unterschiede können 3 ‰ bis 12 ‰ betragen. Die Auswirkungen solcher Unterschiede in den Mikrohabitaten auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bestimmter Pflanzengruppen sind bei der Rekonstruktion menschlicher Nahrungsgewohnheiten zu beachten, wenn C<sub>3</sub>-Ressourcen konsumiert worden sind (AMBROSE, 1993).

#### 5.6.4.2 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Pflanzen

Der in Nahrungsnetzen befindliche Stickstoff kommt zumeist in Form von Nitrat, Ammonium und Ammoniak aus dem Boden vor. Pflanzen können Stickstoff nur in den ersten beiden Formen verwerten. Einen weiteren Aspekt stellen Pflanzen dar, die eine Symbiose mit Stickstoff-fixierenden Bakterien eingehen (z.B. Leguminosen).

---

<sup>30</sup> Der Variationskoeffizient drückt die Standardabweichung in Einheiten vom Mittelwert der jeweilig betrachteten Verteilung aus. Hier handelt es sich also um einen Anteilswert, daher ist prinzipiell das Vorzeichen des Koeffizienten irrelevant, obwohl wie hier bei den Kohlenstoffisotopen ein negativer Wert entsteht.

Das Klima hat einen starken Einfluss auf die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Boden und somit auf die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Pflanzen. Hauptsächlich jene Pflanzen, die keine Symbiose mit Stickstoff-Fixierern eingehen, werden durch die Eigenschaften des Bodens beeinflusst (z.B. durch die Form, in der Stickstoff bereitgestellt wird) und spiegeln die entsprechenden  $^{15}\text{N}$ -Isotopen wider (VAN KLINKEN ET AL., 2000). Vereinfacht gesagt, kann man kühlen, feuchten Böden, sowie Waldböden höhere Stickstofffixierungs- und Mineralisationsraten mit niedrigen  $\delta^{15}\text{N}$ -Werten zuschreiben.

Dagegen haben heiße, trockene Savannen- und Wüstenböden, sowie Gebiete mit z.B. vielen tierischen Ausscheidungen höhere  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Die höchsten  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte kommen in Salzböden, Fäkalgruben und den darauf gedeihenden Pflanzen vor (AMBROSE, 1993). Für diese Habitatsbedingungen geben VAN KLINKEN ET AL. (2000) eine Erhöhung des  $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes um bis zu 10 ‰ an. Unter „normalen“ Bedingungen nennt MAYS (2000) einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwert von +6,5 ‰ für  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Pflanzen, die keine nitrifizierenden Symbionten besitzen.

Kommen Pflanzen mit nitrifizierenden Symbionten als Nahrungsbestandteil vor, ist die Sachlage unkomplizierter. Die Symbionten fixieren Luftstickstoff, der einen  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 0 ‰ besitzt. Solche Pflanzen haben niedrigere  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte als andere Pflanzen (AMBROSE, 1987). Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Leguminosen liegen in einer Spannbreite von 0 ‰ bis +4 ‰ (VAN KLINKEN ET AL., 2000; MAYS, 2000).

In Waldböden und ihren Pflanzen kann es zu einer Abreicherung der  $\delta^{15}\text{N}$ -Isotopen kommen.  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von weniger als -6 ‰ sind in Verbindung mit geringer Verfügbarkeit von Stickstoff gemessen worden. Diese abgereicherten  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte werden von den Waldpflanzen zu den im Wald lebenden Tieren übertragen (VAN KLINKEN ET AL., 2000).

Durch die Stickstoffisotope wird es auch möglich, terrestrische von marinen Pflanzen zu unterscheiden. Die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von marinen Pflanzen sind um etwa 4 ‰ höher als die der terrestrischen (AMBROSE, 1987).

Die stabilen  $^{15}\text{N}$ -Isotope werden über die Nahrungskette weitergereicht. Dabei kommt es zu einer schrittweisen Erhöhung von etwa 3 ‰ bis 4 ‰ pro Trophieebene (VAN KLINKEN ET AL., 2000). Diese Tatsache macht es möglich, Tiere in Primärkonsumenten (Herbivore), sowie Sekundär- und Tertiärkonsumenten (Karnivore) einzuteilen.

Der Median der  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der erwachsenen Bevölkerung beträgt in Bernau  $12,0 \pm 0,56$  ‰ mit einem Variationskoeffizienten von 5 ‰, in Tasdorf  $10,4 \pm 1,16$  ‰ mit einem sehr hohen Variationskoeffizienten von 12 ‰ und in Usedom  $10,6 \pm 0,92$  ‰ mit einem Variationskoeffizienten von 9 ‰. Das besagt, dass die Streuung in Usedom am größten ist und somit dort die vielfältigste Nahrung konsumiert worden ist.

### 5.6.4.3 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Pflanzen

Die Isotopen-Verhältnisse des Wassers im Xylem von Pflanzen stimmen meist mit jenen des meteorischen Wassers und des Oberflächenwassers überein. Folglich ist während der Aufnahme und des Transports von Wasser durch die Pflanze keine Fraktionierung festzustellen. Allerdings zeigen die Blätter häufig eine Anreicherung mit  $^{18}\text{O}$ , weil das „leichtere“ Wasser ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) bevorzugt verdunstet und das „schwerere“  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im Gewebe verbleibt (SPONHEIMER & LEE-THORP, 2001).

Hierbei führen niedrige Verdunstungsraten in der Nacht zu einer Abreicherung an  $^{18}\text{O}$  in den Blättern der Pflanzen. Am Tage sind dementsprechend die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den Blättern der Pflanzen höher (SPONHEIMER & LEE-THORP, 1999). Im Allgemeinen verläuft der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im Wasser der Blätter parallel zu den Änderungen der Temperatur und umgekehrt zur relativen Feuchtigkeit. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Blättern spiegeln den schnellen Austausch zwischen flüssiger Phase und Gasphase wider (FÖRSTEL, 1982).

## 5.7 Kindheit im Mittelalter

Blickt man in der Geschichte zurück, erstreckte sich die typische Stillzeit meist eher über Jahre als über Monate. Erst im Jahre 1800 wurde in den meisten der angesehenen englischen Schriften über Kinderpflege das Abstillen bereits im Alter von zwölf Monaten empfohlen. Es gibt aus dem Jahre 1725 schriftliche Äußerungen, die das Stillen von Vierjährigen mit Missfallen beurteilen, was ein Hinweis darauf ist, dass im 18. Jahrhundert eine bedeutende Anzahl von Vierjährigen noch gestillt wurde.

1850 empfahlen die meisten damaligen „Experten“ das Abstillen mit elf Monaten. Zu dieser Zeit bezog sich die öffentliche Kritik auf die gestillten Zweijährigen (MOHRBACHER & STOCK, 2000).

In anderen Kulturen rund um die Welt hielt sich eine ausgedehnte Stillzeit viel länger, und an manchen Orten ist sie auch heute noch verbreitet. Bis in das frühe zwanzigste Jahrhundert stillten Mütter in China und Japan ihre Kinder bis zum Alter von vier bis fünf Jahren (MOHRBACHER & STOCK, 2000).

Bei dem Versuch ein „natürliches“ Abstillalter unabhängig von kulturellen Beeinflussungen zu bestimmen, erforschte DETTWYLER (1994), was über das Abstillalter bei Tierprimaten und anderen Säugetieren bekannt ist. Nachdem sie die Kriterien untersucht hatte, die zur Bestimmung des natürlichen Abstillalters anderer Säugetiere herangezogen wurden (Gewichtszunahme, das Verhältnis zur Größe des ausgewachsenen Tieres, das Verhältnis zur Tragzeit und zum Alter beim Durchbruch der bleibenden Zähne), berechnete sie, dass das entsprechende Abstillalter beim Menschen zwischen drei und sieben Jahren liegen müsse.

Die Ermittlung des durchschnittlichen Abstillalters bei prähistorischen und historischen Bevölkerungen gestattet somit Einblicke in das elterliche Fürsorgeverhalten und die Säuglingspflege in vergangenen Epochen und ist darüber hinaus von besonderer bevölkerungsbiologischer Relevanz: Die mit der Stilldauer gekoppelte Laktationsamenorrhoe bedeutet für die Mutter einen Zeitraum relativer Konzeptionsunfähigkeit, wobei auch nach dem Wiedereinsetzen des Zyklus die Fekundität zunächst herabgesetzt ist (KENNEDY & VISNESS, 1992). So konnte von THAPA ET AL. (1988) gezeigt werden, dass verlängerte Stillzeiten die Geburtenrate signifikant herabsetzen und dass auch die Kinder verbesserte Überlebenschancen haben, je größer die Intergeburtenabstände sind (vgl. auch bereits KNODEL & VAN DE WALLE, 1967).

Frauen, die über 24 Stunden verteilt stillen, sind durch die hohe Prolaktinausschüttung vor weiteren Schwangerschaften weitestgehend geschützt. Damit verschiebt sich ihre Reproduktionsphase für das nächste Kind. Durch intensives Stillen kann die Repro-

duktionsphase bis auf zwei Jahre und länger hinausgeschoben werden; sonst beträgt der Intergeburtenabstand nur ein bis zwei Jahre (SCHULTE & SPRANGER, 1988).

Durchschnittlich brachte im Mittelalter eine Frau sechs Kinder zur Welt. Die Hälfte davon starb im Kindesalter (DIETERICH, 2001). Die Müttersterblichkeit war hoch, insbesondere bei Erstgebärenden. Dennoch wurde eine Frau, die nicht verhütete und regelmäßigen Geschlechtsverkehr hatte, ungefähr alle zwei Jahre schwanger. Fehlernährung, physische und psychische Belastungen und vor allem eine lange Stillzeit konnten diesen, als „natürlich“ bezeichneten Geburtenabstand auf 31 bis 48 Monate verlängern. Bei demographischen Untersuchungen zur durchschnittlichen Kinderzahl einer Frau muss jedoch auf Schätzungen zurückgegriffen werden. (vgl. HERRMANN & GRUPE, 1986; KÜHNEL, 1986; SCHMID, 1999).

Einer hohen Geburtenziffer stand eine hohe Sterbeziffer der Kinder gegenüber (HERRMANN & GRUPE, 1986; BEER, 1993; KÜHNEL, 1986; SCHMID, 1999). Diese fielen seuchenartigen Kinderkrankheiten wie beispielsweise Keuchhusten, Diphtherie, Röteln oder Masern zum Opfer. Ein Drittel der Kinder erreichten nicht das Alter von fünf Jahren und nur jedes zweite erlebte seinen zwanzigsten Geburtstag, auch wenn dies nur gemittelte Werte wiedergibt. In guten Zeiten überlebte der Großteil der Kinder, in anderen, wie zu Zeiten der Pest 1348, starben hingegen fast alle (ARNOLD, 1980; GRUPE, 1989c; SCHMID, 1999).

Laut NITSCHKE (1989) waren die Kinder trotz des Risikos in den ersten Monaten zu sterben, erwünscht und von Zuneigung umgeben. Sorgfältige Bestattungsriten, wie beispielsweise die zwischen 1959 bis 1965 ausgegrabenen Gräberfelder bei Espenfeld in Thüringen, geben Hinweise auf eine Wertschätzung des verstorbenen Kindes auch bei gesellschaftlich niedrig gestellten Familien (ARNOLD, 1989; BEER, 1993; KÜHNEL, 1986; SCHMID, 1999).

Allerdings oblag im frühen Mittelalter die Hausgewalt dem Hausvater. Sie umfasste die teilweise bis zur Tötung reichende Strafgewalt und ferner auch die Entscheidung, ob das geborene Kind in die Familie aufgenommen oder ob es ausgesetzt werden sollte; sie schloss das Recht ein, die Tochter ohne Rücksicht auf ihren Willen in die Ehe zu geben und enthielt sogar die Befugnis, im Falle wirtschaftlicher Not, die Kinder zu verkaufen, d.h. gegen ein Entgelt in die Unfreiheit zu geben. Dies schreibt der um 1275/76 entstandene Schwabenspiegel (SCHWAB, 1971).

Erst im Hoch- und Spätmittelalter entwickelten sich wesentliche Änderungen in der Familienstruktur. Die Befugnis, das Kind auszusetzen entfiel ebenso wie die unbeschränkte Strafgewalt, die sich zur Zuchtgewalt zurückbildet. In der Neuzeit schließlich erfuhr die Rechtslage des Kindes bedeutende Veränderungen. Die Familie verliert ihren Charakter als durch den Vater nach oben hin abgeschlossene

Lebenseinheit; die elterliche Gewalt verliert die Möglichkeit zu egoistischer Handhabung (SCHWAB, 1971).

In der überwiegend bäuerlichen Gesellschaft des (frühen) Mittelalters sicherte vor allem die Arbeitskraft des Mannes das Überleben der Familie. Besonders in Notzeiten könnten Töchter daher als Bürde empfunden worden sein (GUTTENTAG & SECORD, 1983). In der Literatur wird oft die Vernachlässigung oder sogar Tötung der weiblichen Neugeborenen und Kinder diskutiert (vgl. PRESTON, 1976).

Es fällt auf, dass im Spätmittelalter mehr als ein Drittel derjenigen Vornamen von vorher verstorbenen Kindern in der gleichen Familie wieder vergeben wurden (ARNOLD, 1989). Dies ist als Ergebnis der Kindersterblichkeit zu deuten. Kinder belegen zwischen 30 und 40 % der mittelalterlichen Friedhöfe, wo sie sorgfältig begraben wurden. (vgl. Infans I in Bernau 22,2 %, Infans II 15,1 %). Im Mittelalter starb eines von zwei geborenen Kindern bereits in seinen ersten Lebensjahren (ARNOLD, 1989).

Die hohe Todesrate bei Säuglingen und kleinen Kindern lassen auch literarische und bildliche Zeugnisse des Mittelalters vermuten, die allerdings nur das Leben der oberen Schichten des Volkes widerspiegeln. Durch die Ergebnisse der archäologisch-anthropologischen Forschung wird dieser Verdacht zahlenmäßig fassbar und die Untersuchung zudem auf breitere Volksschichten ausgedehnt. Aufgrund dessen hält ARNOLD (1980) es als gesichert, dass sich die Sterblichkeit bei Säuglingen um 10 % und bei Kindern insgesamt um wenigstens 40 % bewegte. Jedoch ist es fraglich, ob eine Bevölkerung mit einer so hohen Mortalitätsrate überhaupt überlebensfähig wäre. Möglicherweise liegen hier methodische Probleme vor, die ein falsches Bild zeichnen.

Die medizinischen Kenntnisse waren im Mittelalter gering und es gab wenig ausgebildete Ärzte. Erst mit Beginn des Spätmittelalters entwickelten sich in den Städten Spitäler, die sich auf Krankenpflege spezialisierten (GROCHOL, 1994). Außerdem schränken auch der Tod der Mutter oder Komplikationen bei der Geburt die Überlebenschancen des Kindes stark ein. In heutiger Zeit sind 10 % aller Todesfälle von Kleinkindern auf Komplikationen während der Schwangerschaft und Geburt zurückzuführen (NENTWIG, 1995). Die Schwierigkeiten, die sich beim Absetzen der Muttermilch ergeben, wurden bereits erwähnt. So ist nach einer Folgegeburt eine erhöhte Mortalität des älteren Geschwisters auch in heutigen Entwicklungsländern festzustellen (NENTWIG, 1995).

Allerdings sei hier gesagt, dass man in der Forschung bezüglich der Höhe der Kindersterblichkeit großteils auf Schätzungen angewiesen ist. Die Geburtsdaten breiter Volksschichten werden erst im 16. Jahrhundert, im Zuge der Kirchenreformation, überliefert, wo die Pfarrer dazu angehalten wurden, die Geburts-, Tauf-, Hochzeits-

und Sterbedaten ihrer Pfarrgemeinde in Kirchenbücher einzutragen. Standesbücher werden sogar erst seit dem 19. Jahrhundert geführt (OHLER, 1990).

Oberster Zweck der Eheschließung im Mittelalter war es, Kinder zu zeugen. Vor allem für höhergestellte Familien waren Nachkommen von großer Bedeutung. Diese bildeten die Gewähr, dass das Geschlecht über den eigenen Tod hinaus fortgeführt wurde. Folglich war Kinderlosigkeit eine harte Prüfung für ein Ehepaar (ARNOLD, 1989; SCHMID, 1999).

Für den Wunsch, möglichst viele Kinder zu haben, sprechen die Gesetze zum Schutz der schwangeren Frauen, wie sie in verschiedenen Stadtrechten zu finden sind, so wie die Vorkehrungen, die die Eheleute trafen, um die Mutter und das neue Leben vor Unheil zu schützen (ARNOLD, 1989; SCHMID, 1999). Andererseits wurden uneheliche Kinder, Kinder, deren Mutter gestorben war, oder die nach dem Tod ihres Ehemanns in ihr Elternhaus zurückkehrte, vernachlässigt (ARNOLD, 1980 & 1989; SCHMID, 1999).

Auch im Mittelalter bevorzugte man Muttermilch, da die Lebenserwartung eines mit Kuh-, Schafs- oder Ziegenmilch aufgezogenen Kindes wesentlich geringer lag. Wenn keine andere Möglichkeit bestand, wurden Säuglinge mit Tiermilch genährt, wobei der Vorteil in ländlichen Gebieten lag, wo frische Milch leichter besorgt werden konnte (SCHMID, 1999).

Die Bedeutung des Stillens auch über die Säuglingszeit hinaus ist unbestritten. Muttermilch ist eine wertvolle Ergänzung der Ernährung eines Kleinkindes; durch die in der Muttermilch enthaltenen Abwehrstoffe leiden gestillte Kleinkinder weniger häufig und weniger stark an Erkrankungen (NEWMAN, 1995). Mit der neuen Nahrung, die während des Entwöhnens gegeben wird, sieht sich das Kind neuen Keimen ausgesetzt. Das Immunsystem des Kindes ist noch nicht ausgereift und mit der geringen Anzahl an Brustmahlzeiten verringert sich der passive Immunschutz, den das Kind aus der Muttermilch bezieht. Muttermilch enthält zahlreiche Immunglobuline und Immunzellen, die zur schnelleren Reifung des kindlichen Immunsystems beitragen. Auch für die psychosoziale Entwicklung eines Kindes ist das Stillen, wie bereits erwähnt, von hohem Wert: Langzeitgestillte Kleinkinder erfahren in ihrer frühen Kindheit ein hohes Maß an Zuwendung und Sicherheit, was sich positiv auf ihre soziale Entwicklung auswirkt (MOHRBACHER & STOCK, 2000). Heute empfehlen Mediziner und Psychologen das Füttern der Säuglinge mit Muttermilch, da diese in ihrer Zusammensetzung der Aminosäuren besser auf den Stoffwechsel des Kindes abgestimmt ist als Kuhmilch. Hierbei darf nicht vergessen werden, dass das Stillen für eine enge Beziehung zwischen Mutter und Kind sorgt, die äußerst wichtig für die psychologische Entwicklung des Kindes ist (vgl. GRETA, 2004; SCHIEFENHÖVEL, 1991). Die amerikanische Akademie der Kinderärzte (American Academy of Pediatrics)

empfiehlt eine Stillzeit von einem Jahr, Unicef zwei Jahre und darüber hinaus, wenn Mutter und Kind dies wünschen (MOHRBACHER & STOCK, 2000).

Während Bauers- und Handwerkerfrauen ihre Kinder gewöhnlich selber stillten, war es bei Frauen der Oberschicht, allen voran in Italien, weniger in Deutschland, üblich, eine Amme zu beschäftigen. Außerdem benötigte man im Fall des Todes der Mutter nach der Niederkunft den Dienst einer Amme und auch dann, wenn die Mutter zu wenig oder keine Milch hatte, an Brustdrüsenentzündung oder postpartaler Depression litt (vgl. BEER, 1993; KÜHNEL, 1986; SCHMID, 1999). Die Tätigkeit als Amme stellte für viele Frauen einen willkommenen Nebenerlös oder sogar einen richtigen Beruf dar (SCHMID, 1999).

Im Mittelalter war frühes Zufüttern bei den „Ammen-Kindern“ üblich. Ärzte empfahlen zwischen der 2. Lebenswoche und dem 2. Lebensmonat mit der Breikost zu beginnen: Wasser oder Milch mit gekochtem Brot, manchmal zugesetzt mit Bier oder Wein. Auch Brotsuppe war sehr beliebt. Sie enthielt neben Brot, Butter und Fleischbrühe manchmal auch Eier. Der Brei wurde vorgekaut, das Kind lutschte ihn vom Finger der Mutter, des Vaters oder der Amme (BEER, 1993; KÜHNEL, 1986; SCHMID, 1999).

Der gezielte Einsatz von Ammen versetzte Frauen des Adels oder des städtischen Patriziats in die Lage, mehr Kinder in kürzeren Intervallen zu bekommen. Aufgrund dessen hat der englische Demograph Russell die Hypothese aufgestellt, dass der plötzliche Anstieg der Kinderzahl in den Adels- und Königsgeschlechtern um 1000 auf den Einsatz von Ammen zurückzuführen sein könnte. So habe beispielsweise Eleonore von Aquitanien Heinrich II. von England in neun Jahren acht Kinder geboren (ARNOLD, 1980 & 1989; SCHMID, 1999).

Man hielt es für ratsam, dass die Amme sich während der Stillzeit jeglichen Geschlechtsverkehrs enthielt. Eine Empfängnis während dieser Zeit galt als höchst gefährlich für das zu stillende Kind, da bei einer Schwangerschaft das „gute“ Blut der Frau Nahrung für den Fötus sei und nur das „schlechte“ für die Milchproduktion übrig bliebe (SCHMID, 1999). Falls die Mutter keine Milch hatte und keine Amme genommen werden konnte, wurde mit Tiermilch gefüttert. Die verwendete Milch war von Schaf oder Ziege, da bekannt war, dass die Zusammensetzung der Kuhmilch für sehr kleine Kinder ungeeignet war (BEER, 1997). Es gab speziell für Kleinkinder Fläschchen aus Ton oder Zinn, kleine Breischalen und kleine Löffel. Kleinkinder wurden mit in Milch getunkten Brotkrümeln und/oder Vorgekauetem gefüttert, was ihnen aufgrund der im Speichel enthaltenen Enzyme die Verdauung erleichterte (SCHMID, 1999).

Anhand von Knochenfunden kann man erkennen, dass die Kinder beispielsweise im Frühmittelalter spät, zwischen 18 Monaten und drei Jahren, abgestillt wurden. Dies stellte einen guten Schutz vor Rachitis dar. Weiter zeigt das Alter der Kinder zum

Zeitpunkt ihres Todes gefährliche Etappen des Kinderlebens an: vier Jahre, das Alter frühzeitiger Autonomie; 10 Jahre, das Alter in dem die Jungen anfangen, zu arbeiten (ARNOLD, 1989; SCHMID, 1999).

Die Ausführungen über den Zeitraum von der Geburt bis zum zweiten Lebensjahr sind in der Regel häufiger, als jene, die den späteren Abschnitt der Entwicklung eines Kindes behandeln. Die Ursachen dafür sind vermutlich darin zu suchen, dass in diesem Alter einerseits die Kindersterblichkeit allmählich abnahm und dass andererseits die Körperpflege einfacher wurde. Bis zum siebten Lebensjahr sollten Kinder nicht überanstrengt werden, da ihre Gliedmaßen noch schwach wären (ARNOLD, 1989; JARITZ, 1999; SCHMID, 1999).

In Handwerker- und Bauernfamilien kümmerten sich die Mütter im Gegensatz zu den adeligen Frauen, denen für die „niederen Arbeiten“ wie Säubern, Baden, Wickeln und Füttern Dienstpersonal zur Verfügung stand, persönlich um die Pflege und Ernährung der Kinder. Zuweilen kollidierte die Pflicht der Kinderbetreuung mit den übrigen Arbeitsaufgaben, die Auswirkungen gingen im Allgemeinen zu Lasten der kleinen Kinder. Besonders zwei- bis vierjährige Kinder kamen so durch Unfälle zu Schaden, wenn sie in Haus, Hof und Garten erste Erkundungszüge zu starten begannen, und wegen mangelnder Beaufsichtigung in Feuerstellen und Brunnen stürzten oder von Vieh zertreten wurden. Größere Kinder, ungefähr ab vier Jahren, konnten schon zur Mitarbeit in Haus und Garten herangezogen werden und sich als Arbeitsentlastung der Mütter bezahlt machen (SCHIPPERGES, 1997; SCHMID, 1999).

Vom Leben der Bauernkinder gibt es verhältnismäßig wenig Dokumente. Dennoch hatten Jungen und Mädchen in der frühen Kindheit die gleichen Aufgaben, die sie durch Zusehen bei den Eltern lernten. Nach und nach erwarben aber die Mädchen ihre „weiblichen Tätigkeiten“; sie spinnen, webten, kochten, holten Wasser, machten Käse, bestellten den Gemüsegarten und brauten mancherorts Bier. Die Jungen arbeiteten außer Haus: sie pflügten, ernteten und mauerten. Da Frauen auch bei fast allen Feldarbeiten mithalfen, zeigt sich im Bereich der Bauern dennoch keine strikte Trennung der Aufgabenbereiche. Sowohl Jungen als auch Mädchen hüteten Gänse, Lämmer, Schafe, Kühe oder Pferde; den regelrechten Beruf des Schäfers ergriffen allerdings nur Jungen (JARITZ, 1999; SCHMID, 1999; SCHNEIDER, 1999; WAAS, 1996).