
ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS EN RESIDUOS DE CERÁMICA ARQUEOLÓGICA
PROVENIENTES DE LA PRECORDILLERA DE MENDOZA (ARGENTINA)

Cecilia Andrea Frigolé Guerra^a, Emiliano Franco Fiorentini Chirino^b y Carina Lourdes Llano^c

Manuscrito recibido: 31 de diciembre de 2022.

Aceptado para su publicación: 16 de marzo de 2023.

INTRODUCCIÓN

Se presentan los primeros resultados del análisis de ácidos grasos aplicados a residuos absorbidos en fragmentos cerámicos provenientes del noroeste de Mendoza. Los materiales bajo estudio fueron recuperados mediante excavaciones sistemáticas efectuadas en el sitio Agua de la Cueva norte, ubicado en las tierras altas de la Precordillera (32°37' S 69°09' O, 3000 m.s.n.m.). Es un alero que constituye uno de los mayores refugios naturales de la región, presenta una secuencia de ocupaciones que se inicia en el Pleistoceno final y continúa con interrupciones hasta la actualidad (Durán & García, 1989), por sus características excepcionales constituye una ventana adecuada para estudiar cambios y continuidades en la alfarería y sus vínculos con la trayectoria de las estrategias humanas en el área.

El sitio forma parte de un sistema de asentamientos que permitía el aprovechamiento de los recursos disponibles en distintos pisos altitudinales (Cortegoso, 2004; Durán & García 1989). La organización funcional del sistema implicó la ocupación estacional de las Pampas altas de la Precordillera para actividades del tipo especializado (caza y/o recolección) y pastoreo de camélidos (Durán et al., 2020).

Las muestras estudiadas provienen de uno de los componentes de la excavación, cuyas cronologías se corresponden con el período Medio de la etapa Agroalfarera, durante el cual las estrategias de subsistencia implicaron la continuación de las prácticas de caza, procesamiento de recursos vegetales y la incorporación de prácticas pastoriles y agrícolas (Cortegoso, 2004; Durán et al., 2020; Llano & Cortegoso, 2015; entre otros).

Con la finalidad de evaluar el rol de la cerámica como una tecnología clave para gestionar el riesgo productivo propio de ambientes de altura (Frigolé & Gasco, 2016), en un lapso temporal durante el cual se habrían ampliado las bases de subsistencia, se han comenzado a desarrollar estudios enfocados en los usos de la alfarería. Presentamos aquí los resultados de los primeros análisis exploratorios de ácidos grasos en residuos de fragmentos, los cuales no cuentan con antecedentes en la región, y guardan potencial para incorporar líneas de análisis cerámico al estudio de la subsistencia humana en el área de estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron en esta primera instancia de trabajo, 6 fragmentos cerámicos con tamaños

^a Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, Laboratorio de Paleoecología Humana, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional De Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300, Parque Gral. San Martín, M5502JMA, Mendoza, Argentina. cfrigole@gmail.com

^b Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas, Laboratorio de Biotecnología Ambiental, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-Universidad Nacional De Cuyo, Padre Jorge Contreras 1300, Parque Gral. San Martín, M5502JMA, Mendoza, Argentina. emifranfiorentini@gmail.com

^c Instituto de Ingeniería y Ciencias Aplicadas a la Industria, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Calle Central Parque Presidente Juan Domingo Perón (S/N), CP 5600, Mendoza, Argentina. llano.carina@gmail.com

adecuados para el análisis, que corresponden a fragmentos de cuerpo de cerámica cocida en atmósferas reductoras y oxidantes incompletas, con superficies alisadas y huellas de uso vinculadas a la exposición al fuego (ahumación, hollín). Los fragmentos fueron recuperados mediante excavaciones sistemáticas realizadas en el sector norte del sitio y provienen del componente III, fechado entre 1390 ± 50 y 1220 ± 70 años AP (Durán et al., 2020; Frigolé & Gasco, 2016).

Los análisis de ácidos grasos (en adelante AG), fueron llevados a cabo en la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud). La molienda, extracción de lípidos y derivatización de las muestras, se efectuó según el procedimiento descrito por Maier y colaboradores (2007). Las muestras fueron analizadas por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama, mediante comparación de tiempos de retención con una mezcla estándar de AG, utilizando un equipo CG Hewlett-Packard 5890, columna ThermoScientific TR-FAME. Para la interpretación de los datos se utilizaron trabajos de referencia experimentales y arqueológicos (Evershed et al., 1999, 2002; Frère, Constenla, Bayón y González, 2010; Malainey, Przybylski, & Sherriff, 1999a, 1999b; Pérez, Acosta, Naranjo & Malec, 2015; Stoessel, Martínez y Constenla, 2015; entre otros). Además, se calcularon los índices propuestos por Eerkens (2005) para relacionar los AG que se degradan a velocidades similares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis aplicados permitieron la identificación de lípidos absorbidos en todas las muestras bajo estudio. Se determinaron porcentajes relativos de 30 tipos de AG¹ (Tabla 1), entre los que se encuentran ácidos saturados, insaturados y poliinsaturados.

¹ Los picos identificados con un asterisco (*) (Tabla 1) requieren de análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para su confirmación, por lo que no se tendrán en cuenta en la interpretación de resultados.

Los AG saturados son mayoritarios para todas las muestras, representan entre un 50 y 80% del total de los AG identificados, son los más frecuentes en las grasas de animales terrestres (Frère et al., 2010), le siguen en importancia los insaturados, los cuales pueden presentarse en mayor proporción en vegetales (Pérez et al., 2015), y los AG poliinsaturados, que se encuentran por lo general en aceites vegetales y peces (Evershed et al., 1999; Frère et al., 2010). Cabe aclarar que los AG poliinsaturados podrían estar presentes en muy baja proporción debido a que se degradan más rápidamente (Eerkens 2005).

Los valores obtenidos mediante el cálculo de los índices propuestos por Eerkens (2005)² resultan coincidentes con los de mamíferos terrestres para la muestra 6, mientras que los índices obtenidos para las muestras 3 y 5 coinciden con los de semillas (Eerkens, 2005, Tabla 2). El resto de las muestras presentan índices que no coinciden, o en parte se superponen, con los referenciados por Eerkens para recursos diversos (2005, Tabla 2). En este caso de estudio, la discriminación de tipos de recursos resultó poco clara a partir de la comparación de estos índices, por lo que se decidió examinar los datos obtenidos para los distintos tipos de AG, considerando sus interrelaciones.

Los porcentajes predominantes en todas las muestras corresponden a los ácidos esteárico y palmítico. Estos AG se encuentran presentes en la mayoría de las especies vegetales y animales, donde elevados porcentajes de ácido palmítico pueden vincularse a la oxidación y degradación térmica (Malainey et al., 1999a). Sin embargo, es posible realizar algunas interpretaciones al relacionar sus valores con los de otros ácidos. Porcentajes relativamente altos de ácido esteárico pueden indicar la descomposición de residuos asociados a grasa animal (Evershed et al., 2002), si se tiene en cuenta que además las proporciones de ácido oleico son significativamente mayores a las de linoleico en todas las muestras analizadas, podría decirse que los resultados de estos tres

² Los índices citados permiten diferenciar distintas clases de recursos estableciendo relaciones entre ácidos grasos que se degradan a velocidades similares.

Nº de C	Ácido graso	Abreviatura	% AG por muestra					
			1	2	3	4	5	6
10	ácido cáprico	C10:0	2,74	N.D	N.D	6,51	11,6	0,81
11	ácido undecílico	C11:0	1,36	N.D	N.D	N.D	5,81	N.D
12	ácido láurico	C12:0	2,36	2,56	0,94	1,67	2,37	0,32
13	ácido tridecílico	C13:0	0,67	1,56	0,9	1,04	1,23	0,2
	ácido mirístico	C14:0	9,67	6,75	4,65	7,48	7,22	4,56
14	ácido cis-miristoleico	C14:1c	1,06	5,09	3,82	3,25	1,18	1,29
	ácido trans-miristoleico	C14:1t	3,6	1,33	N.D	1,4	0,87	0,1
15	ácido pentadecílico	C15:0	4,26	9,56	5,8	5,35	2,92	2,58
	ácido pentadecenoico	C15:1	0,6	N.D	0,71	0,55	0,52	0,83
	ácido palmítico	C16:0	25,9	28,3	31,2	26,5	21,5	36
16	ácido cis-palmitoleico	C16:1c	N.D	5,94	2,55	2,44	2,35	1,41
	ácido trans-palmitoleico	C16:1t	19,7	2,6	0,68	6,29	8,5	0,54
17	ácido margárico	C17:0	3,35	1,79	2,07	1,53	1,56	1,95
	ácido esteárico	C18:0	9,59	11	22,5	10	15,3	33,3
	ácido cis-oleico	C18:1c (ω9)	12,8	6,93	8,67	13,2	11,7	10,7
	ácido trans-oleico	C18:1t	N.D	1,91	1,82	1,79	1,13	1,75
18	ácido cis-linoleico	C18:2c (ω6)	0,82	1,1	1,54	1,8	1,1	1,08
	ácido trans-linoleico	C18:2t	N.D	N.D	N.D	N.D	0,27	0,41
	ácido α-linolénico	C18:3 (ω3)	0,83	N.D	0,46	0,34	N.D	N.D
	ácido γ-linolénico	C18:3 (ω6)	N.D	N.D	N.D	0,72	N.D	0,11
	ácido araquídico	C20:0	N.D	N.D	1,27	0,75	0,37	0,74
20	ácido eicosenoico	C20:1 (ω9)	N.D	2,44	N.D	0,52	N.D	0,14
	ácido eicosadienoico	C20:2 (ω6)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0,16
	ácido araquidónico	C20:4 (ω6)	N.D	N.D	1,65	N.D	N.D	N.D
21	ácido heneicosílico*	C21:0	N.D	N.D	N.D	0,4	N.D	N.D
	ácido behénico*	C22:0	0,77	N.D	N.D	N.D	N.D	0,29
	ácido erúcico*	C22:1 (ω9)	N.D	2,44	1,95	1,79	0,66	0,19
22	ácido docosadienoico*	C22:2 (ω6)	N.D	N.D	N.D	N.D	1,06	0,14
	ácido docosapentaenoico*	C22:5 (ω3)	N.D	5,12	4,12	2,25	N.D	N.D
	ácido docosahexaenoico*	C22:6 (ω3)	N.D	6,06	2,23	2,37	0,74	0,23

Tabla 1. Valores porcentuales de AG por muestra.

ácidos sugieren el procesamiento de animales (Pérez et al., 2015; Rottlander, 1990). Además, valores altos de ácido esteárico junto a valores inferiores de oleico, como los que se presentan en todas las muestras, evidenciarían el procesamiento de carne de grandes herbívoros³ acompañada

³ Se detectaron ácidos grasos saturados de cadena impar que pueden considerarse biomarcadores de grasa de animales rumiantes (Fernández Sancha et al. 2021; Miyano et al. 2017; entre otros), aunque en porcentajes muy bajos podrían vincularse también a procesos posdepositacionales.

de médula o vegetales (Malainey et al., 1999b, Stoessel et al., 2015). Estos resultados se condicen con los análisis del registro arqueofaunístico (Durán et al., 2020, p. 279).

Con relación a la diferenciación entre herbívoros de distinto porte, los estudios experimentales de Frére y colaboradoras (2010) indican que para guanacos las proporciones de ácidos palmítico y esteárico son similares, como sucede en nuestro caso con las muestras 5 y 6. Mientras que, para herbívoros pequeños y medianos, los valores de ácido palmítico pueden duplicar los de ácido

esteárico, como se observa en las muestras 1 a 4. Esta última relación de valores también puede darse en aceites vegetales (Colombini & Modugno, 2009)

Por otro lado, los resultados evidencian la presencia de recursos vegetales en los contenedores cerámicos, aunque en proporciones menores. Las muestras analizadas contienen ácido oleico en proporciones que van de 6 al 13%, mientras que contiene proporciones de C12:0, C14:0 y C15:0 en valores menores al 1% hasta aproximadamente el 10%. Bajos valores de ácido oleico y la presencia de AG de cadena media como los ácidos láurico, mirístico y pentadecanoico, sugieren la cocción predominante de grandes herbívoros sumada a una reducida proporción de cocción de vegetales (Stoessel et al., 2015). Los valores de ácido linoleico se hallan presentes en las muestras en bajos porcentajes, se asocian principalmente a residuos de origen vegetal, y son predominantes en algunas especies vegetales como el maíz y el algarrobo (Malainey et al., 1999a; Mazzuca & Balzaretto, 2003; Pérez et al., 2015). Al tratarse de un AG poliinsaturado, mayormente susceptible a la degradación, su presencia podría guardar mayor relevancia, dado que los porcentajes que se detectan en residuos arqueológicos podrían ser significativamente menores a los contenidos originalmente en los recursos procesados (Naranjo et al., 2010). Los macrorrestos vegetales analizados para este mismo sitio evidencian la presencia de plantas silvestres (chañar, algarrobo) y domésticas (maíz) (Llano et al., en preparación).

La presencia de ácidos como el eicosenoico y araquidónico podrían indicar el procesamiento de peces (Stoessel et al., 2015). Esta posibilidad requiere ser mejor estudiada dado que estos ácidos se hallan presentes en muy baja proporción en la muestra, y aún no se han realizado estudios que apoyen el consumo de peces en este contexto.

CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados sugieren el procesamiento de una gama de recursos. Predominan los correspondientes a carne de herbívoros (grandes, mediano y

pequeños) y en menor proporción de vegetales, que podrían ser más relevantes teniendo en cuenta la degradación de los AG poliinsaturados. Hasta el momento, los resultados se condicen con un escenario de amplitud de las bases de subsistencia y con la funcionalidad del sitio, donde la cerámica pudo tener un rol importante en el procesamiento de alimentos para un mayor aprovechamiento de los aportes nutricionales de los recursos disponibles.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado mediante proyectos financiados por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica de Argentina y CONICET: PICT 2017-1593, PICT 2019-01627. Agradecemos a los evaluadores por sus valiosos aportes.

BIBLIOGRAFÍA

Colombini, M. P. & Modugno, F. (Eds.) (2009). *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. Hoboken: John Wiley & Sons.

Cortegoso, V. (2004). *Organización Tecnológica: Explotación de Recursos Líticos y el Cambio en la Subsistencia de Cazadores a Agricultores en el N.O de Mendoza*. (Tesis Doctoral inédita), Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Durán, V. & García, C. (1989). Ocupaciones AgroAlfareras en el sitio Agua de la Cueva Sector Norte (NO de Mendoza). *Revista de Estudios Regionales*, 3, 29-64.

Durán, V., Gasco, A., Paiva, J., Zonana, I. & Barberena, R. (2020). El aprovechamiento de camélidos y ambientes de altura en sociedades agropastoriles. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*, XLV (2), 271-296.

Eerkens, J. W. (2005). GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the western great basin of North America. *Archaeometry*, 47(1), 83-102.

- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Charters, S., Mottram, H., Stott, A. W., Raven, A. & Bland, H. A. (1999). Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory. *Philosophical Transactions of The Royal Society B Biological Sciences*, 354, 19-31.
- Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H. & Crossman, Z. (2002). Chemistry of archaeological animal fats. *Accounts of Chemical Research*, 35(8), 660-668.
- Fernández Sancha, S., Lantos, I., Bugliani, M. F. & Maier, M. (2021). Viaje al centro de la matriz cerámica: estudio sobre los usos de vasijas arqueológicas provenientes del sitio Tardío Loma l'Ántigo (valle del Cajón, Catamarca, Argentina) a partir del análisis químico de residuos culinarios. *Intersecciones en Antropología*, 22(1), 45-53.
- Frère, M. M., Constenla, D., Bayón, C. & González, M. I. (2010). Estudios actualísticos sobre recursos silvestres mediante el empleo de análisis químico. En M. Berón, L. Luna, M. Bonomo, C. Montalvo, C. Aranda & M. Carrera Aizpitarte (Eds.), *Mamül Mapu: pasado y presente desde la arqueología pampeana* (pp. 65-76). Buenos Aires: Editorial Libros del Espinillo.
- Frigolé, C. & Gasco, A. (2016). Potters and herders at the southern edge of the Andean world: Risk management and mobility in Northwestern Mendoza, Argentina. *Quaternary International*, 422, 152-162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2016.02.032>
- Llano, C. & Cortegoso, V. (2015). Valoración de las estrategias de intensificación en el registro vegetal del sitio Alero Los Conitos, Mendoza, Argentina. *Comechingonia. Revista de Arqueología*, 19 (2), 185-202. <https://doi.org/10.37603/2250.7728.v19.n2.18137>
- Llano, C., Frigole, C. & Durán, V. (2023). El registro arqueobotánico de Agua de la Cueva, el rol de los recursos orgánicos y objetos arqueológicos. En preparación.
- Maier, M. S., De Faria, D. L. A., Boschín, M. T., Parera, S. D. & Del Castillo Bernal, M. F. (2007). Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 182-186.
- Malainey, M. E., Przybylski, R. & Sherriff, B. L. (1999a). The fatty acid composition of native food plants and animals of western Canada. *Journal of Archaeological Science*, 26, 83-94.
- Malainey, M. E., Przybylski, R. & Sherriff, B. L. (1999b). The effects of thermal and oxidative degradation on the fatty acid composition of food plants and animals of western Canada: Implications for the identification of archaeological vessel residues. *Journal of Archaeological Science*, 26, 93-103.
- Mazzuca, M. & V. T. Balzaretta. (2003). Fatty acids, sterols and other steroids from seeds of Patagonian *Prosopis* species. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1072-1075.
- Miyano, J. P., Lantos, I., Ratto, N. & Orgaz, M. (2017). Animales e Incas en el oeste Tinogasteño (Catamarca, Argentina). *Latin American Antiquity*, 28, 28-45.
- Naranjo, G., Malec, L. & Pérez, M. (2010). Análisis de ácidos grasos en alfarería arqueológica del humedal del Paraná inferior. Actas del XVII Congreso Nacional de Arqueología Argentina (pp. 1493-1498). Mendoza: Facultad de Filosofía y Letras, Universidad Nacional de Cuyo.
- Pérez, M., Acosta, I., Naranjo, G. & Malec, L. (2015). Experimentación y análisis de ácidos grasos. Un acercamiento a la funcionalidad de la cerámica arqueológica del Humedal del Paraná Inferior. *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano. Series Especiales*, 2(4), pp. 38-55.
- Rottlander, R. (1990). Lipid analysis in the identification of vessel contents. En: W. R. Biers y

ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS EN RESIDUOS DE CERÁMICA ARQUEOLÓGICA
PROVENIENTES DE LA PRECORDILLERA DE MENDOZA (ARGENTINA)

P. E. McGovern (Eds.), *Organic contents of ancient vessel: material analysis and archaeological investigation. Research Papers in Science and Archaeology* (pp. 37-40). Filadelfia: MASCA Universidad de Pensilvania Museo de Arqueología y Antropología.

Stoessel, L., Martínez, G. & Constela D. (2015). Análisis preliminar de ácidos grasos recuperados de cerámicas arqueológicas del curso inferior del río Colorado (Norpatagonia oriental): Aportes para la subsistencia de grupos cazadores-recolectores. *Magallania*, 43(1), 231-249.