

# Prehrambene navike neolitičkoga stanovništva na području Hrvatske

---

Hulina, Mateja

Doctoral thesis / Disertacija

2020

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, University of Zagreb, Faculty of Humanities and Social Sciences / Sveučilište u Zagrebu, Filozofski fakultet**

<https://doi.org/10.17234/2020.202083>

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:131:103347>

*Rights / Prava:* [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-12**



Sveučilište u Zagrebu  
Filozofski fakultet  
University of Zagreb  
Faculty of Humanities  
and Social Sciences

*Repository / Repozitorij:*

[ODRAZ - open repository of the University of Zagreb  
Faculty of Humanities and Social Sciences](#)





Sveučilište u Zagrebu

Filozofski fakultet

Mateja Hulina

**PREHRAMBENE NAVIKE  
NEOLITIČKOGA STANOVNIŠTVA NA  
PODRUČJU HRVATSKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Filozofski fakultet

Mateja Hulina

**PREHRAMBENE NAVIKE  
NEOLITIČKOGA STANOVNIŠTVA NA  
PODRUČJU HRVATSKE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Prof. dr. sc. Tihomila Težak-Gregl

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of Humanities and Social Sciences

Mateja Hulina

# **DIETARY PRACTICES OF THE NEOLITHIC POPULATIONS IN CROATIA**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Professor Tihomila Težak-Gregl, PhD

Zagreb, 2020

## Podatci o mentoru

Prof. dr. sc. Tihomila Težak-Gregl rođena je 28. svibnja 1954. god. u Zagrebu. Poslijediplomski studij iz prapovijesne arheologije završila je 1982. g. obranivši magistarski rad „Horizont mlađeg halštata u Slavoniji i Srijemu s posebnim obzirom na njegove veze s Balkanom”. Doktorat iz područja humanističkih znanosti stekla je 1990. g. obranivši na Filozofskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu rad pod naslovom „Kultura linearnotrakaste keramike i njezina geneza na području sjeverne Jugoslavije”. Od siječnja 1983. g. radi na Filozofskom fakultetu u Zagrebu na Odsjeku za arheologiju, na Katedri za prapovijesnu arheologiju, najprije kao asistent, od 1991. kao docent, od 1997. kao izvanredni profesor, od 2002. kao redovni te od 2008. g. kao redovni profesor u trajnom zvanju. Od početka svoje djelatnosti na Filozofskom fakultetu drži nastavu (predavanja, seminare, vježbe) i ispite iz predmeta Prapovijesna arheologija I i Uvod u prapovijesnu arheologiju. Od 2005. do 2009. predaje na preddiplomskom bolonjskom studiju kolegije Pregled europske prapovijesti, Uvod u prapovijesnu arheologiju, Neolitik Hrvatske u kontekstu jugoistočne i srednje Europe, Eneolitik Hrvatske u kontekstu jugoistočne i srednje Europe, a na diplomskom studiju Koncept neolitizacije-modeli prijelaza na poljoprivredu, Arheologija neolitika, Arheologija eneolitika, Religioznost u prapovijesti, Prapovijesno društvo: struktura i odnosi na temelju prapovijesne građe. Od 2009. do 2013. predavala je na preddiplomskom studiju arheologije na Filozofskom fakultetu u Sarajevu. S predavanjima redovito sudjeluje u poslijediplomskoj nastavi Odsjeka za arheologiju, a sudjelovala je i u poslijediplomskom studiju "Kultura istočne obale Jadrana" Međunarodnog postdiplomskog centra u Dubrovniku. Od 1993. do 1996. pročelnica je Odsjeka za arheologiju, od 2002 do 2014. predstojnica Arheološkog zavoda, a od 2003. Katedre za prapovijesnu arheologiju. Desetak je godina bila član Fakultetskog vijeća, član Povjerenstva za nagrade Filozofskog fakulteta, član Povjerenstva Filozofskog fakulteta za dodjelu Rektorove nagrade. Voditeljica je poslijediplomskog doktorskog studija arheologije i član Vijeća poslijediplomskih doktorskih studija Filozofskog fakulteta. Od 2005. do 2007. član je hrvatske OECD skupine za tematsko vrednovanje tercijarnog – visokog obrazovanja u Hrvatskoj. Suradivala je na međunarodnoj ediciji Archäologischer Atlas Europas (1993-1998). Aktivno je sudjelovala u realizaciji projekta „Prapovijesno naselje u Hrvatskoj s infrastrukturom” prof. dr. Nives Majnarić-Pandžić (1998-2001) i vodila nekoliko domaćih i međunarodnih znanstveno-istraživačkih projekata: „Sirovine i tehnologije prapovijesnih kultura u Hrvatskoj“ (2002-2007), „Sirovine i tehnologija u gospodarsko-društvenim odnosima prapovijesnih zajednica” (2007-2013), „Arheometrijska istraživanja kamenih sirovina ranoneolitičkih populacija uz

pomoć tzv. Prompt gamma Activation analize, s posebnim naglaskom na radiolarite i opsidijan” (2007-2009), „Od stijene do riječi – izgradnja hrvatskog strukovnog nazivlja za kameno doba“ (2012-2013). Bila je urednica struke arheologija u Hrvatskoj enciklopediji Leksikografskog zavoda Miroslav Krleža u Zagrebu, članica uredničkog odbora i glavni urednik znanstvenog časopisa *Opuscula archaeologica*, članica povjerenstva Hrvatskog arheološkog društva za izradu arheološkog stručnog i znanstvenog terminološkog rječnika. Kao članica pročelnictva Odjela za etnologiju, arheologiju, povijest umjetnosti i arhitekturu Matice hrvatske organizirala je i vodila veći broj tribina posvećenih problemima arheologije. Dobitnica je nagrade Josip Juraj Strossmayer za znanstveno djelo „Prapovijest” (sa suautorima S. Dimitrijevićem i N. Majnarić-Pandžić) za godinu 1998. s područja društvenih znanosti te 2012. godišnje nagrade Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za knjigu „Uvod u prapovijesnu arheologiju“.

*Puno mi je ljudi na različite načine pomoglo u izradi ovog rada, no jedna je osoba bez koje on ne bi bio moguć. Neizmjereno sam zahvalna prof. dr. sc. Cynthainne Spiteri sa Sveučilišta u Tübingenu koja me uvela u svijet lipida i pokazala kako ih iskoristiti u arheologiji. Od prvog dana primila me u svoj laboratorij i naučila sve što znam o lipidima i pomogla sa svim pitanjima, problemima i nedoumicama čak i kad je bila stotinama kilometara daleko. Grazie.*

*Kad sam upoznala Cynthianne radila je na Max Planck Institutu za evolucijsku antropologiju u Leipzigu, Odjelu za ljudsku evoluciju kao članica izdvojene istraživačke grupe Max Planck Research Group on Plant Foods in Hominin Dietary Ecology pod vodstvom dr. sc. Amande Henry kojoj također zahvaljujem na pomoći u financiranju mojeg boravka u Leipzigu i prvih ekstrakcija. Zahvaljujem i dr. sc. Claudiji Birkemeyer s Instituta za analitičku kemiju, Sveučilišta u Leipzigu (Universität Leipzig, Institut für Analytische Chemie) koja je napravila prve GC-MS analize.*

*Zahvaljujem i svim članovima laboratorija i istraživačke grupe prof. Spiteri na Sveučilištu u Tübingenu koji su me prihvatili kao ravnopravnog člana, a posebno dr. sc. Maximeu Rageotu na pomoći i savjetima pri interpretaciji rezultata, tehničarki Sari Cafisso koja mi je pomogla s ekstrakcijama i analizama na GC-MS i tehničaru Matthiasu Belseru koji mi je pomogao sa zadnjim analizama i pripremanjem uzoraka za analizu izotopa.*

*Zahvaljujem dr. Anu Thompson sa Sveučilišta u Liverpoolu koja je analizirala izotope na dijelu uzoraka te dr. Phillipu Martinu sa Sveučilišta u Tübingenu koji je analizirao izotope na ostatku uzoraka.*

*Dr. sc. Emilu Podrugu (Muzej grada Šibenika), dr. sc. Dinku Radiću (Centar za kulturu Vela Luka), dr. sc. Staši Forenbaheru (Institut za Antropologiju), dr. sc. Korneliji Minichreiter, Maji Krznarić-Škrivanko (Gradski muzej Vinkovci), dr. sc. Marcelu Buriću (Filozofski fakultet), dr. sc. Mariji Mihaljević (Gradski Muzej Nova Gradiška) i dr. sc. Hrvoju Kalafatiću (Institut za arheologiju) zahvaljujem na ustupljenom materijalu.*

*Također zahvaljujem svima koji su mi pomogli u sakupljanju uzoraka modernih masti – mojim roditeljima te Marini, Jeleni, Ladi, Jasenki i gospođama Elizabeti Mužić i Ani iz Kamanja.*

*Posebno bih istaknula i prof. Stašu Forenbahera koji mi je mnogo puta tijekom studija pomogao savjetima i konstruktivnim raspravama i dao mi Cynthianninu e-mail adresu.*

*Dr. sc. Marcelu Buriću zahvaljujem i na financiranju dijela analiza lipida i mojeg boravka u Tübingenu.*

*Puno zahvaljujem i dr. sc. Hrvoju Kalafatiću čiji projekti su djelomično financirali analize lipida i jedan moj boravak u Tübingenu, a zahvaljujem mu i na svim stručnim savjetima i podršci (i bušilici).*

*Velika hvala i mojoj mentorici prof. dr. sc. Tihomili Težak-Gregl koja mi je omogućila ovaj studij, a svojim stručnim savjetima i razgovorima bila je neizmjerena podrška i pomoć.*

*Hvala Benu što je bušio uzorke sa mnom i svim prijateljima i kolegama koji su me slušali i podržavali.*

*Na kraju, hvala mojoj obitelji na podršci, strpljenju i ljubavi tijekom cijelog mojeg školovanja, a Andrei hvala i na savjetima i pomoći u vezi doktorata.*



## SAŽETAK

Ova disertacija bavi se istraživanjem prehrane neolitičkog stanovništva na području današnje Hrvatske. Također se dotiče i upotrebe keramičkih posuda. Obuhvaća vremenski period čitavog neolitika na području istočne jadranske obale (kultura impreso-keramike, danilska i hvarska kultura) i unutrašnjosti, odnosno istočne Hrvatske (starčevačka, sopotska i vinčanska kultura te eneolitičke lasinjska i kultura Retz-Gajary).

Glavna je pretpostavka da se prehrana prapovijesnih ljudi razlikuje u vremenu (tijekom neolitika i eneolitika) i u prostoru (između Dalmacije i istočne Hrvatske) te će se razlike reflektirati i u organskim ostacima na keramičkim posudama. Ciljevi rada su dobiti nove rezultate analiza organskih ostataka iz keramičkih posuda i kombinirati ih s poznatim podacima o prehrani (životinjski i biljni ostaci) i znanjima o tipologiji keramičkog materijala da bi se dobila potpunija slika o prehrani neolitičkih zajednica i kad je to moguće upotrebi pojedinih keramičkih oblika.

Analizirano je ukupno 180 ulomaka keramičkih posuda (127 iz neolitika i 53 iz eneolitika). Od neolitičkih ulomaka, 55 ih je iz Dalmacije, a 73 iz istočne Hrvatske, svi eneolitički ulomci su iz istočne Hrvatske. Lipidi su iz svih ulomaka ekstrahirani metodom direktne ekstrakcije kiselinom i analizirani plinskom kromatografijom – masenom spektrometrijom, a na 63 odabrana ulomka analizirani su i izotopi  $^{13}\text{C}$  na palmitinskoj i stearinskoj kiselini.

Očuvanost lipida bolja je u istočnoj Hrvatskoj (60%) nego u Dalmaciji (47,3%), a u Dalmaciji je najviše lipida sačuvano u ranom neolitiku, zatim u srednjem, pa u kasnom, dok u istočnoj Hrvatskoj očuvanost lipida raste od ranoga neolitika prema eneolitiku. Najviše je lipida sačuvano na trbusima i obodima posuda koji su i najbrojniji, ali se ne može primijetiti specijalizacija ili favoriziranje pojedinih oblika posuda za određenu namjenu te su različite vrste životinjskih i biljnih masti zabilježene i na loncima i zdjelama te na drugim oblicima posuda.

Tvari otkrivene analizom lipida ponešto se razlikuju u prostoru i vremenu, a reflektiraju i ono što je pronađeno u ostacima životinjskih kostiju i biljnim ostacima. Na keramičkim posudama pronađeni su tragovi životinjskih masti (adipoznih masti preživača i nepreživača), mliječnih masti, biljnih ostataka i mogućeg pčelinjeg voska.

Razlike u prehrani između Dalmacije i istočne Hrvatske ogledaju se u prevlasti ovce/koze u Dalmaciji i goveda u istočnoj Hrvatskoj i nepostojanju masti nepreživača (svinja) u Dalmaciji,

iako su svinje zabilježene u ostacima faune te većem značenju mlijeka u Dalmaciji gdje je ono pristuno tijekom čitavog neolitika dok je u istočnoj Hrvatskoj, osim na jednom ranoneolitičkom uzorku, prisutno tek u eneolitiku. U Dalmaciji su razlike u vremenu vrlo suptilne i nisu zabilježene u ostacima lipida, dok su u istočnoj Hrvatskoj vidljivije. Masti nepreživača (svinje) pronađene su samo u kasnom neolitiku i ranom eneolitiku, a mliječne masti pronađene su u eneolitiku te na jednom ulomku iz ranoga neolitika. Razlike u biljnim ostacima nisu vidljive ni u prostoru ni u vremenu, a divlje životinje i riba nisu zabilježene ni na jednom ulomku keramike, iako su pronađene u ostacima faune.

**Ključne riječi:** neolitik, eneolitik, Dalmacija, istočna Hrvatska, keramika, prehrana, analiza organskih ostataka, lipidi

## SUMMARY

This dissertation explores the dietary habits of Neolithic populations in modern day Croatia, as well as possible use of ceramic vessels.

It covers the entire Neolithic period on the eastern Adriatic coast (impressed ware pottery, Danilo, Hvar cultures) and the continental eastern Croatia (Starčevo, Sopot and Vinča cultures) and part of Eneolithic in eastern Croatia (Lasinja and Retz-Gajary cultures).

The main hypothesis is that the diet of prehistoric people varied over time (during the Neolithic and Eneolithic), and space (between Dalmatia and Eastern Croatia), and that the difference will be reflected in organic residues on ceramic vessels. The aim of the research is to obtain new results of the organic residue analysis of pottery and to combine them with published data about prehistoric diets (animal and plant remains) and the ceramic typology in order to access a more complete picture of the diet of Neolithic communities and, where possible, use of certain ceramic shape. We also tried to determine to what extent the organic residues were preserved, to identify them and to establish whether milk and dairy products were used.

In total, 180 pottery shards were analysed. 127 of them were from the Neolithic and 53 from the Eneolithic. 55 Neolithic shards are from Dalmatia and 73 from Eastern Croatia, while all the Eneolithic shards are from Eastern Croatia. 26 shards were from the time of impresso-ceramic culture (10 from Pokrovnik, 10 from Konjevrate, 6 from Vela spila), 6 from the time of Danilo culture (Vela Spila) and 23 from the time of Hvar culture (11 from Čista Mala - Velištak, 12 from Vela Spila). 20 shards are from the time of Starčevo culture (9 from Galovo, 11 from Vinkovci - tel Tržnica), 20 shards from the time of Sopot culture (10 from Sopot, 10 from Slavča) and 32 shards of Vinča culture from Bapka-Gradac. 5 Eneolithic shards belong to the Lasinja culture from Čepinski Martinci, and to 48 to Retz-Gajary culture (28 from Čeminac-Vakanjac, 20 from Ivandvor).

All the lipids were extracted using direct acid extraction (Correa-Ascencio and Evershed 2014) and analysed by gas chromatography – mass spectrometry. 63 selected samples were additionally analysed by GC-C-IRMS (analysis of <sup>13</sup>C isotope on palmitic and stearic acids) to determine the origin of the organic residue. The results of the isotope analysis were compared with published data for the neighbouring areas and combined with the results of the analysis of modern fats from Croatia.

The preservation of lipids is better in Eastern Croatia (60%) than in Dalmatia (47.3%), which was expected given the fact that many studies have shown that lipid preservation in the eastern Mediterranean is generally low and is increasing to the North and the West, as well as towards Central Europe where it is generally over 50% (e.g. Debono Spiteri 2012; Ethier et al. 2017).

The preservation of lipids by time period shows the opposite picture in Dalmatia and Eastern Croatia. In Dalmatia the greatest amount of lipids is preserved in the early Neolithic, then in the Middle and late Neolithic lipids are least well preserved. While in Eastern Croatia, the amount of preserved lipids is increasing from the early Neolithic to the Eneolithic.

Most lipids are preserved in the rims and bodies of vessels which are also the most numerous vessel parts analysed. In the Early Neolithic the most abundant pottery types are various shapes of hemispherical bowls which also contain different kinds of lipids (animal, dairy and plant fats). At the time of the late Neolithic various bowls, pots, and other types of vessels - strainers and pans) were used for the preparation, storage and consumption of meat as well as other foods (plants and possibly honey) and no specialization could be observed for the use of certain forms. The same is true for Eneolithic, there is no specialization in use or favouring certain pottery types for a particular purpose and different types of animal and vegetable fats were found in all kinds of vessels. Interestingly, remains of dairy fats were also found in a jug and a cup that are normally associated with liquid manipulation, while possible beeswax was found in a strainer.

Substances discovered by lipid analysis differ somewhat in space and time and reflect what has been found in animal and plant remains.

The diet of prehistoric peoples in the present-day Croatia consisted mainly of foods that they raised and grew themselves but they were sometimes supplemented by hunting and gathering. It included meat of different animals (mostly sheep/goats, cattle and pigs depending on the area and period), grains, legumes, fruit, leafy vegetables and possibly honey and fish. Traces of these foods were found in the remains of fauna, carbonated plant remains and organic residues absorbed in pottery vessels. The organic residues include remains of milk (and/or other dairy products), leafy vegetables and possible beeswax (honey). Mixing residues from different sources in the same containers gives us the insight into what could have been prepared and eaten together, or at least the fact that some pots were used several times to cook or store a variety of different foods. Differences in diet between Dalmatia and Eastern Croatia are mainly reflected in the prevalence of sheep/goats in Dalmatia and cattle in eastern Croatia and the

absence of non-ruminant fats on pottery vessels in Dalmatia, although pigs are recorded in faunal remains, and the use of milk and dairy which was more prevalent in the Neolithic of Dalmatia, while in Eastern Croatia it becomes more widespread in the Eneolithic times. In Dalmatia, the differences in time are very subtle and are not recorded in lipid residues, while in eastern Croatia they are more visible. Non-ruminant fats (pigs) were found only in the late Neolithic and early Eneolithic periods, indicating that they were of greater importance at those times but they were present in faunal remains in other time periods. Dairy fats were found only in the Eneolithic and probably on a shard from the Early Neolithic but this does not prove that they were not used in the meantime. Differences in plant residues are not visible in neither space nor time, and wild animals or fish (marine or freshwater) have not been recorded in any pottery samples.

**Key words:** Neolithic, Eneolithic, Dalmatia, Eastern Croatia, pottery, diet, organic residue analysis, lipids

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. VREMENSKI I PROSTORNI OKVIR.....	6
2.1. NEOLITIK U HRVATSKOJ.....	6
2.1.1. NEOLITIK U DALMACIJI.....	7
2.1.1.1. Rani neolitik – kultura impreso-keramike.....	7
2.1.1.2. Srednji neolitik – danilska kultura.....	9
2.1.1.3. Kasni neolitik – hvarska kultura.....	11
2.1.2. NEOLITIK U ISTOČNOJ HRVATSKOJ.....	14
2.1.2.1. Rani neolitik – starčevačka kultura.....	14
2.1.2.2. Srednji i kasni neolitik – sopotska kultura.....	16
2.1.2.3. Kasni neolitik – vinčanska kultura.....	18
2.1.2.4. Eneolitik – lasinjska kultura.....	21
2.1.2.5. Eneolitik – kultura Retz-Gajary.....	23
2.2. NALAZIŠTA.....	25
2.2.1. NALAZIŠTA U DALMACIJI.....	25
2.2.1.1. Pokrovnik.....	26
2.2.1.2. Konjevrate.....	27
2.2.1.3. Čista Mala – Velištak.....	27
2.2.1.4. Vela spila.....	28
2.2.2. NALAZIŠTA U ISTOČNOJ HRVATSKOJ.....	30
2.2.2.1. Galovo.....	31
2.2.2.2. Vinkovci.....	32
2.2.2.3. Sopot.....	33
2.2.2.4. Bapska – Gradac.....	34
2.2.2.5. Slavča.....	35
2.2.2.6. Čepinski Martinci.....	36
2.2.2.7. Čeminac – Vakanjac.....	37
2.2.2.8. Ivandvor.....	38
3. PREHRANA U NEOLITIKU.....	39
3.1. ISTRAŽIVANJE PREHRANE U PRAPOVIJESTI.....	39
3.2. ŽIVOTINJSKI OSTATCI.....	40
3.2.1. DOMESTIKACIJA ŽIVOTINJA.....	40
3.2.1.1. Ovce i koze.....	41

3.2.1.2. Goveda.....	41
3.2.1.3. Svinje.....	41
3.2.2. <i>STOČARSTVO I MODELI ISKORIŠTAVANJA STADA</i> .....	42
3.2.3. <i>ŽIVOTINJSKI OSTATCI S NALAZIŠTA U HRVATSKOJ</i> .....	43
3.2.3.1. Domaće životinje.....	43
3.2.3.1.1. <i>Istočna jadranska obala</i> .....	43
3.2.3.1.2. <i>Istočna Hrvatska</i> .....	45
3.2.3.2. Lov i divlje životinje.....	46
3.2.3.2.1. <i>Istočna jadranska obala</i> .....	47
3.2.3.2.2. <i>Istočna Hrvatska</i> .....	48
3.2.3.3. Ribolov i skupljanje školjaka i puževa.....	48
3.3. BILJNI OSTATCI.....	49
3.3.1. <i>DOMESTIKACIJA BILJAKA</i> .....	49
3.3.2. <i>BILJNI OSTATCI NA NEOLITIČKIM NALAZIŠTIMA HRVATSKE</i> .....	50
3.3.2.1. Domesticirane biljke.....	50
3.3.2.2. Divlje biljke.....	52
3.4. MLIJEKO I MLIJEČNI PROIZVODI.....	53
3.5. OSTALO.....	56
4. ANALIZA ORGANSKIH OSTATAKA.....	57
4.1. ORGANSKI OSTATCI NA KERAMICI.....	57
4.2. POVIJEST ISTRAŽIVANJA.....	58
4.2.1. <i>U SVIJETU</i> .....	58
4.2.2. <i>U HRVATSKOJ</i> .....	60
4.3. LIPIDI.....	62
4.3.1. <i>DEFINICIJA I VRSTE LIPIDA</i> .....	62
4.3.2. <i>OČUVANJE I DEGRADACIJA LIPIDA</i> .....	65
4.4. METODE ANALIZE LIPIDA.....	66
4.4.1. <i>UZORKOVANJE</i> .....	66
4.4.2. <i>EKSTRAKCIJA LIPIDA</i> .....	67
4.4.2.1. Ekstrakcija otapalom.....	67
4.4.2.2. Saponifikacija.....	67
4.4.2.3. Ekstrakcija kiselinom.....	68
4.4.2.4. Derivatizacija.....	69
4.4.2.4.1. <i>Metilacija</i> .....	69

4.4.2.4.2. Sililacija.....	69
4. 5. ANALIZE.....	70
4.5.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA.....	71
4.5.2. MASENA SPEKTROMETRIJA.....	72
4.5.3. ANALIZA IZOTOPA.....	73
4. 6. REZULTATI ANALIZA I NJIHOVO TUMAČENJE.....	75
5. ANALIZA LIPIDA NA KERAMICI S HRVATSKIH NALAZIŠTA.....	81
5.1. METODOLOGIJA.....	81
5.1.1. IZBOR I PRIPREMA UZORAKA.....	81
5.1.1.2. Laboratorijska priprema.....	82
5.1.1.3. Standardi.....	82
5.1.2. DIREKTNA EKSTRAKCIJA KISELINOM.....	83
5.1.3. DERIVATIZACIJA.....	84
5.1.4. ANALIZA GC-FID I GC-MS.....	84
5.1.5. ANALIZA GC-C-IRMS.....	85
5.1.6. OBRADA PODATAKA.....	87
5.1.7. UZORCI MODERNIH ŽIVOTINJSKIH MASTI.....	88
5.1.7.1. Uzorkovanje.....	88
5.1.7.2. Ekstrakcija.....	88
5.1.7.2.1. Ekstrakcija otapalom.....	88
5.1.7.2.2. Saponifikacija.....	89
5.1.7.2.3. Metilacija.....	89
5.1.7.3. Analiza GC-MS i GC-C-IRMS.....	90
5.1.7.4. Obrada podataka.....	90
5.2. REZULTATI.....	91
5.2.1. DALMACIJA.....	91
5.2.1.1. Pokrovnik.....	93
5.2.1.2. Konjevrate.....	98
5.2.1.3. Čista Mala – Velištak.....	103
5.2.1.4. Vela Spila.....	108
5.2.2. ISTOČNA HRVATSKA.....	116
5.2.2.1. Galovo.....	118
5.2.2.2. Vinkovci – tel Tržnica.....	123
5.2.2.3. Sopot.....	128



5.2.2.4. Bapska-Gradac.....	133
5.2.2.5. Slavča.....	143
5.2.2.6. Čepinski Martinci Dubrava.....	148
5.2.2.7. Čeminac-Vakanjac.....	153
5.2.1.8. Ivandvor.....	163
6. ORGANSKI OSTATCI NA KERAMICI U KONTEKSTU PREHRANE PRAPOVIJESNIH LJUDI NA PODRUČJU HRVATSKE .....	170
6.1. OČUVANOST LIPIDA.....	171
6.2. TIPOVI POSUDA.....	177
6.3. SAČUVANE TVARI.....	185
6.4. PREHRANA .....	189
6.4.1. <i>ADIPOZNE MASTI I MLIJEKO PREŽIVAČA</i> .....	189
6.4.2. <i>NEPREŽIVAČI</i> .....	192
6.4.3. <i>ŽIVOTINJSKE MASTI</i> .....	193
6.4.4. <i>DIVLJE ŽIVOTINJE</i> .....	194
6.4.5. <i>RIBA</i> .....	195
6.4.6. <i>HRANA BILJNOG PORIJEKLA</i> .....	195
6.4.7. <i>MED, VOSAK</i> .....	196
6.4.8. <i>MJEŠAVINE HRANE IZ RAZLIČITIH IZVORA</i> .....	197
6.4.9. <i>PREHRANA UKRATKO</i> .....	198
6.5. UPOTREBA POSUDA.....	202
7. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA.....	205
8. BIBLIOGRAFIJA.....	211
9. PRILOZI.....	251
PRILOG A – vrijednosti izotopa za moderne masti s područja Hrvatske.....	251
PRILOG B – popis kratica.....	252
10. POPIS PRILOGA.....	255
10.1. POPIS TABLICA.....	255
10.2. POPIS SLIKA.....	257
11. ŽIVOTOPIS.....	262

## 1. UVOD

*Dis-moi ce que tu manges, je te dirai ce que tu es. (Reci mi što jedeš, ja ću ti reći što si.), Anthelme Brillat-Savarin, 1826.*

Prehrana, odnosno hrana jedan je od najvažnijih čimbenika u ljudskom životu – da bismo preživjeli moramo jesti. No, osim ove jednostavne činjenice, hrana ima i neka dublja značenja, ono što jedemo ovisi u mnogome o društvu i kulturi, a čak i sam pojam jestivog razlikuje se od kulture do kulture. Način na koji se servira hrana, na koji se kuha, kad se služi i priprema određena hrana također imaju veze s vjerovanjima, različitim društvenim statusima, rodom ili dobi onih koji konzumiraju hranu (Parker Pearson 2003). Ukratko, koliko god nam svima bila prirodna, prehrana je prožeta društvenom komponentom i značenjem te je dio identiteta svake osobe. Stoga je zanimljivo proučavati prehranu dalekih civilizacija i društava o čijim životima su nam dostupni samo mali dijelovi podataka, a saznanja o njihovoj prehrani dopunjuju važan dio slagalice o tome tko su zapravo bili ti ljudi.

Danas, razvojem tehnologije, ovakva su istraživanja lakša i dostupnija nego ikad prije, a samo mali, jednostavan, svakodnevni predmet kao što je ulomak keramičke posude, može nam dati puno informacija o onome tko ga je upotrebljavao. Ovaj rad najviše se oslanja upravo na takve informacije.

Neolitik je posebno zanimljiv za ovakva istraživanja jer je to vrijeme kad se događaju drastične promjene u načinu na koji se pribavljala hrana, odnosno dolazi do početaka poljoprivrede, domesticiraju se prve životinje i biljke koje tada postaju i glavni izvor hrane.

Neolitik Hrvatske može se podijeliti na dvije veće i značajno različite regije – unutrašnjost, odnosno kontinentalni dio (u ovom slučaju najviše Slavonija i Srijem) i jadransku obalu (Dalmaciju i Istru s Kvarnerom koje se arheološki ponešto razlikuju). Ova dva prostora kako i geografski, razlikuju se i u arheološkom smislu. Neolitik kontinentalne Hrvatske karakteriziraju starčevačka, korenovska, sopotska i vinčanska kultura, dok su na obali prisutne kultura impreso-keramike, danilska (sa svojim varijantama) i hvarska kultura (npr. Batović 1979; Dimitrijević 1979; Težak-Gregl 1998)

Najviše podataka koji su objavljeni o navedenim kulturama odnosi se na naselja i posebno keramički materijal i to uglavnom na razini tipologije, a u vrlo malom broju publikacija obrađuje se keramika na neki drugi način (npr. petrografsko-mineraloške analize i sl.) (Spataro 2002), a analize organskih ostataka iz keramike vrlo su rijetke (npr. McClure i sur. 2018; Stern 2011).



Slika 1.1. Neolitičko selo (Autor: Paul Coulbois, <http://www.paulcoulbois.com/historical> 25.3.2019.)

Životinjskim kostima u prošlosti često nije pridavana pažnja koju zaslužuju, stoga iz starih istraživanja raspoložemo oskudnim podacima (npr. Batović 1979; Dimitrijević 1979), dok u novije vrijeme postoji mnogo više objava, s time da su Dalmacija i Istra mnogo bolje i iscrpnije obrađene (npr. Legge i Moore 2011; McClure i Podrug 2016; Miracle i Pugsley 2006; Moore i sur. 2007; Radović 2011, 2014), no nekoliko objava dostupno je i za područje Slavonije (npr. Krznarić-Škrivanko 2013/2014; Radović 2014; Trbojević Vukičević i Babić 2007).

Slično je i s biljnim ostacima, a budući da se oni sačuvaju u mnogo manjoj mjeri, slabo su nam poznati osim s nekoliko lokaliteta (npr. Borojević i sur. 2008; Krznarić-Škrivanko 2013/2014; Moore i sur. 2007; Radović 2011, 2014; Reed 2015; Reed i sur. 2017; Šošarić 2009).

Organski ostatci u (ili na) stijenkama keramičkih posuda jedna su sasvim drukčija kategorija nalaza. Oni se naime ne mogu detektirati ni na jedan drugi način osim kemijskim analizama. Prilično su česti (do 80% posuda) i daju nam informacije koje bi inače bile izgubljene: o uporabi posude i njezinoj funkciji, prehrani arheoloških populacija, ali posredno i o samom društvu, primjerice o upotrebi pojedinih posuda za određene funkcije ili na određeni način ili postojanje različitih privrednih grana za koje inače ne bismo znali (mljekarstvo, pčelarstvo) (Gregg 2009; Stacey 2009).

Kemijske analize organskih ostataka iz keramike, posebno lipida relativno su nova metoda, a analize organskih ostataka na keramici s hrvatskih nalazišta gotovo se uopće nisu provodile.

Ova disertacija bavi se istraživanjem ponajprije prehrane neolitičkog stanovništva na području današnje Hrvatske, ali i upotrebe keramičkih posuda.

Obuhvaća vremenski period čitavog neolitika na području istočne jadranske obale (kultura impreso-keramike, danilska i hvarska kultura) i unutrašnjosti, u prvome redu Slavonije i Srijema, odnosno istočne Hrvatske (starčevačka, sopotska i vinčanska kultura), a na području istočne Hrvatske obuhvaća i period eneolitika (lasinjske i kulture Retz-Gajary).

Analizirani su organski ostatci (lipidi) iz keramičkih posuda da bi se utvrdilo što se kuhalo ili čuvalo u tim posudama, odnosno na koji način i u koju svrhu su se upotrebljavale. Analize su obavljene kemijskim metodama koje su u našoj arheologiji novost, posebno na velikom broju uzoraka. Dobiveni podatci kombinirat će se s onim što je poznato o prehrani neolitičkih populacija (životinjski i biljni ostatci) na području Hrvatske te će na taj način upotpuniti spoznaje o prehrani neolitičkih populacija kroz prostor i vrijeme.

Istraživanje se sastoji od nekoliko faza. Prva je prikupljanje keramičke građe iz različitih dijelova Hrvatske (kontinentalni i jadranski dio), slijede ekstrakcije i analize lipida, zatim interpretacije rezultata. Nakon toga dobiveni rezultati usporedit će se međusobno s obzirom na geografski prostor i vrijeme (od ranoga do kasnoga neolitika i eneolitika). Kad bude moguće odredit će se i funkcije pojedinih tipova posuda, te će im se dodati poznati podaci o životinjskim i biljnim ostacima u pripadajućem vremenu i prostoru.

Keramička građa prikupljena je u različitim muzejima i institucijama na području Hrvatske.

Nakon ekstrakcije lipida iz keramike, dobiveni lipidi analizirat će se plinskom kromatografijom – masenom spektrometrijom koja služi za detektiranje organskih spojeva u tragovima i njezini

se rezultati mogu interpretirati na način upotrebljiv u arheologiji. Na odabranih uzorcima napraviti će se i analize izotopa (GC-C-IRMS) da bi se dobili detaljniji i pouzdaniji rezultati o prisutnosti mliječnih i adipoznih životinjskih masti.

Rezultati analiza obradit će se u programu Chem Station te će se kasnije međusobno usporediti s obzirom na prostor i vrijeme. Rezultati će se prikazati u obliku grafova, odnosno s pomoću deskriptivne statistike.

Glavna **pretpostavka** ove disertacije je da će se prehrana prapovijesnih populacija razlikovati kako u prostoru (kontinentalno i jadransko područje) tako i u vremenu tijekom neolitika (i eneolitika). Također će se razlikovati i očuvanost lipida te upotreba keramičkog posuđa.

**Ciljevi** ove disertacije su dobiti rezultate analiza organskih ostataka – lipida iz keramike koji do sad ne postoje, kombinirati ih s poznatim podacima o prehrani (životinjski i biljni ostatci, analize izotopa na ljudskim kostima) i znanjima o tipologiji keramičkog materijala da bi se dobila potpunija slika o prehrani neolitičkih zajednica i kad je to moguće upotrebi pojedinih keramičkih oblika.

Specifični ciljevi disertacije su:

1. Odrediti stupanj očuvanosti lipida na keramičkom materijalu iz Dalmacije i istočne Hrvatske.
2. Identificirati očuvane supstance (GC-MS i GC-C-IRMS).
3. Ispitati na kojim dijelovima posuda i na kojim tipovima se lipidi sačuvaju na pojedinom području.
4. Utvrditi funkciju pojedinih tipova posuda.
5. Ispitati odnos, odnosno slaganje podataka dobivenih iz analiza lipida s podacima dobivenim iz biljnih i životinjskih ostataka.
6. Utvrditi jesu li se koristili mlijeko i mliječni proizvodi od ranoga neolitiku na području Hrvatske.
7. Ispitati sličnosti i razlike u prehrani u Dalmaciji i Istočnoj Hrvatskoj koristeći analize lipida iz keramike te podatke o biljnim i životinjskim ostacima.
8. Započeti izradu baze referentnih vrijednosti za izotope modernih masti s područja Hrvatske.

Disertacija je podijeljena u nekoliko dijelova. Prvo poglavlje je uvodno.

Poglavlje 2 donosi pregled neolitika u Hrvatskoj, točnije kultura o kojima se radi, s posebnim naglaskom na keramički materijal i nalazišta s kojih dolaze analizirani uzorci. Pojam neolitika u istočnoj Hrvatskoj proširen je i na eneolitik što je također objašnjeno.

Poglavlje 3 donosi pregled saznanja o prehrani u neolitiku na području Hrvatske, zajedno s teorijskim dijelom o domestikaciji životinja i biljaka te o modelima iskorištavanja stada.

Poglavlje 4 donosi pregled istraživanja organskih ostataka iz keramike, pregled metodologije koja se upotrebljava kod takvih analiza te kemijsku pozadinu koja stoji iza analiza i objašnjenja interpretacija rezultata.

Poglavlje 5 odnosi se na analize lipida provedene u svrhu ovog rada. Počinje s metodologijom, te donosi rezultate razvrstane po lokalitetima. Uključuje i metodologiju analize modernih uzoraka u svrhu interpretacije analize izotopa.

Poglavlje 6 donosi usporedbe rezultata analiza lipida, po područjima i vremenski, u odnosu na očuvanost lipida, oblike posuda, dijelove posuda, očuvane supstancije te raspravu o korištenju određenih izvora hrane po pojedinim biljnim i životinjskim ostacima.

Poglavlje 7 donosi zaključna razmatranja o prehrani u neolitiku dobivena iz kombinacije rezultata i spoznaja iz svih dostupnih izvora te prijedloge o daljnjim smjerovima istraživanja.

## **2. VREMENSKI I PROSTORNI OKVIR**

### **2.1. NEOLITIK U HRVATSKOJ**

Neolitik je vrijeme velikih promjena u načinu života prapovijesnih ljudi, a najznačajnije od tih promjena su početak života u stalnim naseljima, početak bavljenja poljoprivredom (domestikacija biljaka i životinja), odnosno proizvodnja vlastite hrane te proizvodnja keramičkog posuđa i glačanog kamenog oruđa. Ove četiri promjene čine tzv. „neolitički paket“ koji je u svojem punom sastavu došao na prostor današnje Hrvatske s najranijim neolitičkim kulturama (Orton i sur. 2016; Radović 2014; Težak-Gregl 2014).

Prostor današnje Hrvatske podijeljen je na dvije značajno različite regije, primorsku i kontinentalnu u kojima je do pojave neolitika došlo s različitih strana te su se ondje pojavile i različite kulture. Dok je primorska Hrvatska pripadala mediteranskom krugu te su ondje nositelji neolitika pripadnici kulture impreso-keramike, koja je u vremenu kad se pojavljuje već potpuno formirana sa svim dijelovima „neolitičkog paketa“, istočna Hrvatska pripadala je kulturnom kompleksu Starčevo-Körös-Criș, čiji nositelji također u naše prostore dolaze s potpunim neolitičkim paketom (Orton i sur. 2016).

O mezolitiku u kontinentalnoj Hrvatskoj ne zna se gotovo ništa, pa je teško utvrditi koji je odnos mezolitičkih i neolitičkih populacija i kako se točno neolitik širio, osim da pretpostavimo da su došle nove populacije koje su te stečevine donijele sa sobom (Šošić 2014; Težak-Gregl 2014). U Dalmaciji je mezolitik nešto bolje poznat, a postoje i radiokarbonski datumi, no oni više upućuju na diskontinuitet nego kontinuitet naseljavanja na istim mjestima (npr. Vela Spila), (Forenbaher i sur. 2013), a također i na to da se neolitik širio morem, od jugoistoka prema sjeverozapadu (Forenbaher i Kaiser 2005).

Okoliš u kojem su se neolitičke populacije nastanile razlikovao se u istočnoj hrvatskoj (nizine, praporno područje) i Dalmaciji (krško područje, more) i utjecao je na izgled njihovih naselja i nastambi, na dostupne resurse, a samim time potencijalno i na način prehrane.

U daljnjem tekstu ukratko će biti opisane najznačajnije pojave neolitika u Hrvatskoj, a posebno njihov keramički repertoar. Uz neolitik istočne Hrvatske pripojit će se i dvije eneolitičke kulture koje se kronološki nastavljaju na njega, a obrađene su zbog dostupnosti velike količine materijala te je zanimljivo usporediti postoje li neke vidljive promjene i u kasnijem razdoblju, koje se izvan naših granica još uvijek smatra kasnim neolitikom (Ruttkay i Mayer 1995).

### **2.1.1. NEOLITIK U DALMACIJI**

Neolitik u Dalmaciji može se ugrubo podijeliti na tri kulturne grupe, koje predstavljaju tri njegove faze – kultura impreso-keramike u ranom neolitiku, danilska kultura (odnosno kompleks s lokalnim pojavama) u srednjem neolitiku i hvarska kultura u kasnom neolitiku. Ove kulture pokrivaju razdoblje od posljednje četvrtine 7. tisućljeća do kraja 5. tisućljeća pr. Kr.

#### **2.1.1.1. Rani neolitik – kultura impreso-keramike**

Rani neolitik u Dalmaciji karakteriziran je pojavom impreso-keramike, nazvane tako zbog ukrasa otiskivanjem školjke, prsta, nokta ili nekog predmeta u stijenke posude.

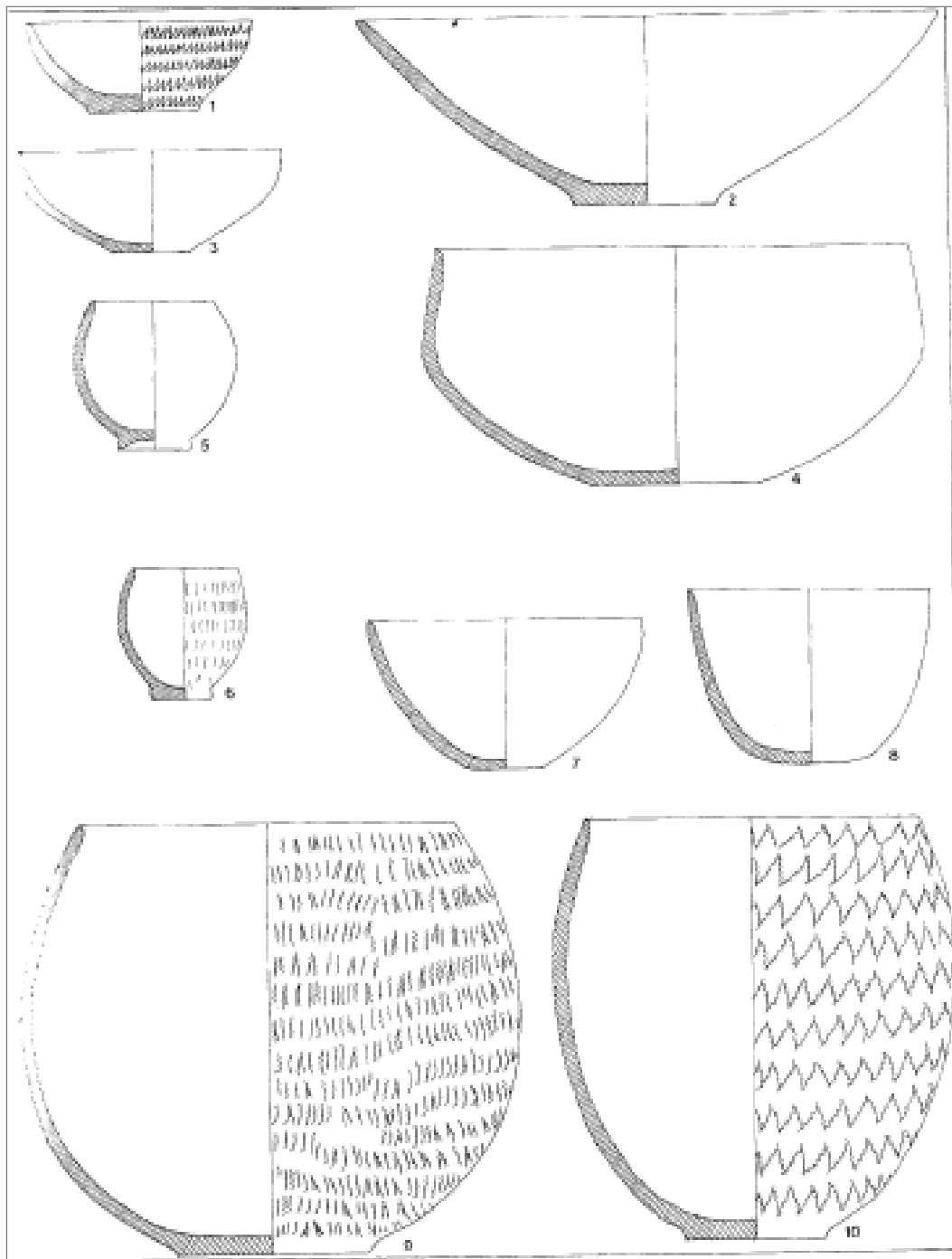
Ova je kultura najranija neolitička kultura na gotovo čitavom sjevernom dijelu Sredozemlja, a na Jadranskoj obali zabilježena je na čitavoj istočnoj obali osim u sjevernoj Istri i na slovenskom i tršćanskom Krasu (Batović 1979; Müller 1994; Forenbaheer i Miracle 2005).

Kultura impreso-keramike uglavnom se dijeli na dva stupnja, stariji A i mlađi B (Batović 1979; Čečuk i Radić 2005; Forenbaheer i sur. 2013; Müller 1994), a razlikuju se prema ukrasu. Dok je u starijoj fazi uglavnom cijela površina pokrivena otiscima, u mlađoj fazi javljaju se otisci grupirani u motive, primjerice cik-cak motivi, šrafirani trokuti, kosi i paralelni nizovi.

Radiokarbonski datumi za mlađi neolitik, odnosno impreso impreso-keramike na istočnoj jadranskoj obali datiraju ju od kraja 7./početka 6. tisućljeća pr. Kr. do kraja 6. tisućljeća pr. Kr. (Forenbaheer i sur. 2013; McClure i sur. 2014; McClure i Podrug 2016).

Nositelji impreso-keramike koristili su se špiljama, vjerojatno kao privremenim i povremenim boravištima, a živjeli su i u naseljima na otvorenom, no vrlo se malo zna o njihovima nastambama (npr. Batović 1979; Chapman i sur. 1996; Forenbaheer i Miracle, 2006; Müller 1994; McClure i Podrug 2016; Moore i sur. 2007a, b; Podrug 2013). Uzgajali su životinje i biljke i koristili keramičko posuđe različitih oblika i ukrasa, često se nalazi i kameno oruđe te drugi predmeti od keramike, kosti i kamena.





Slika 2.1. Izbor keramičkih oblika kulture impreso-keramike (Batović 1979)

Keramički materijal kulture impreso-keramike (slika 2.1) sastoji se od jednostavnih oblika posuda kao što su polukuglaste i kuglaste zdjele i lonci s uvučenim, ravnim ili obodom s-profila, široke polukuglaste zdjele, ovalni i cilindrični lonci. Ponekad su ukrašeni otiscima školjaka (npr. *Cardium*), prsta, nokta, kosti, kamena i različitih oštih predmeta, a javljaju se i ukrasi

urezivanjem (npr. Batović 1979; Brusić 2008; Čečuk i Radić 2005; Marijanović 2009; Müller 1994; McClure i Podrug 2016).

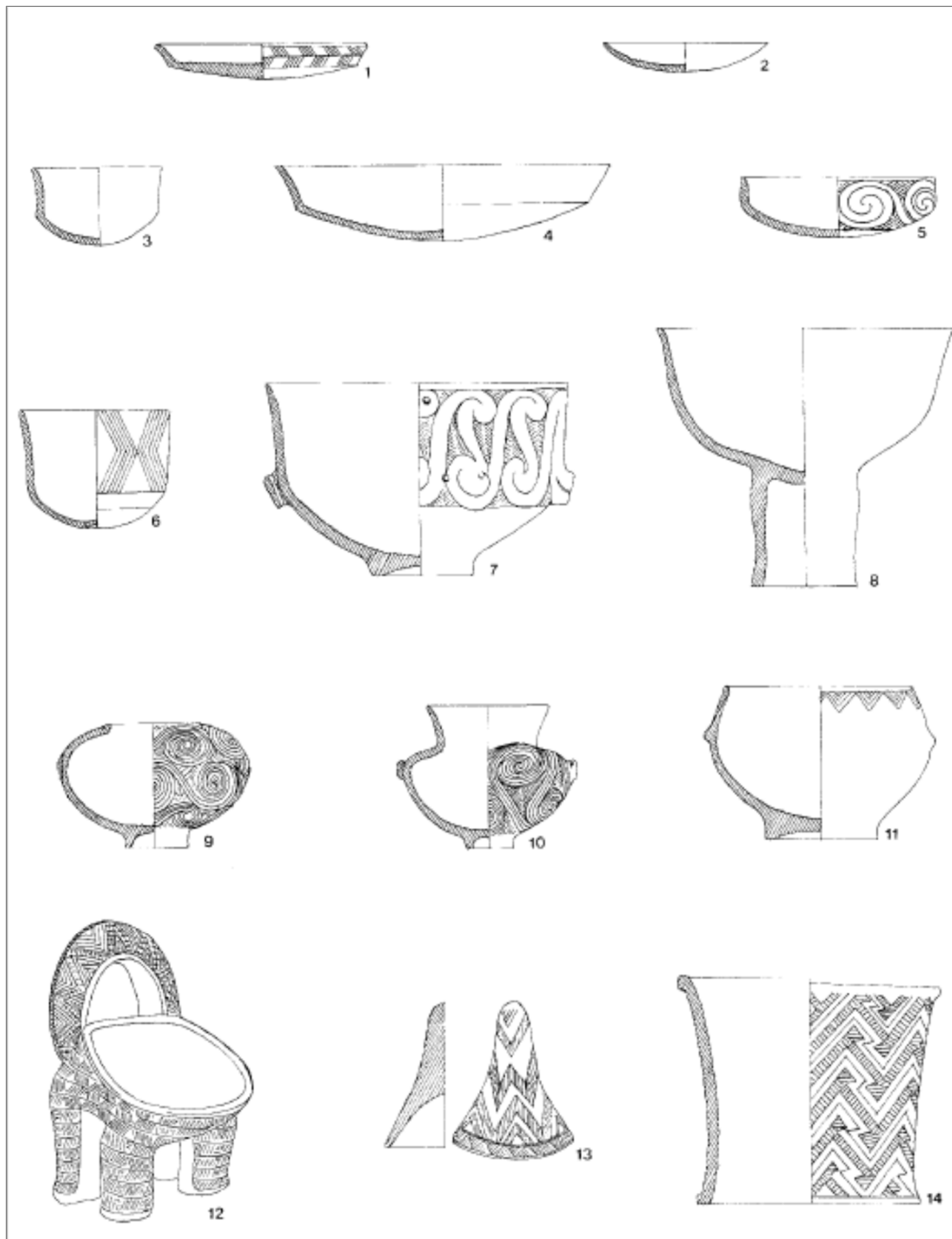
### **2.1.1.2. Srednji neolitik – danilska kultura**

Srednji neolitik u Dalmaciji karakteriziran je pojavom danilske kulture, odnosno kompleksa, koji je prisutan na čitavoj istočnoj jadranskoj obali, a sastoji se i od regionalnih varijanata kao što su vlaška ili danilsko-vlaška kultura u Istri i na slovenskom i tršćanskom Krasu ili polikromno slikana keramika figulina u Dalmaciji koja se pojavljuje u nekoliko varijanata (npr. velolučka kultura) (npr. Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i Miracle 2006; Forenbaher i sur. 2013; Korošec 1958, Spataro 2002).

Danilska kultura radiokarbonski je datirana između sredine 6. tisućljeća pr. Kr. i prve četvrtine 5. tisućljeća pr. Kr. (Forenbaher i sur. 2013), datumi su u sjevernom području rasprostiranja (Istra i Kras) nešto raniji, od oko 5600. godine pr. Kr. i ondje predstavljaju najraniju neolitičku keramiku koja traje gotovo do kraja 5. tisućljeća pr. Kr. i u tom je kasnijem razdoblju paralelna s hvarskom kulturom u Dalmaciji i poprima i neke njezine elemente. Većina dalmatinskih datuma za danilsku kulturu pada između 5300. i 4800. godine pr. Kr. (Forenbaher i sur. 2013; McClure i sur. 2014).

Ono po čemu se razlikuju lokalne varijante danilske kulture je način ukrašavanja keramike, dok je na sjevernom području češća neukrašena keramika ili ona ukrašena urezivanjem, u Dalmaciji se javlja nekoliko varijanti polikromno slikane fine keramike (figulina). U sjevernoj Dalmaciji javlja se „danilski polikromni stil“ (Korošec 1958), u južnoj Dalmaciji javlja se „južnodalmatinski polikromni stil“. Potonji se svrstava u gudnjansku (Dimitrijević 1970; Marijanović 2005; Petrić 1976) ili velolučku kulturu (Čečuk i Radić 2005).

Keramičko posuđe danilske kulture (slika 2.2) uz oblike koji su se pojavljivali i u ranom neolitiku (polukuglaste i kuglaste ravne ili zatvoren zdjele i lonci, otvorene polukuglaste zdjele, zdjele s-profila) uključuje i neke nove oblike kao što su šalice i tanjuri. Većina keramike je neukrašena, a ona ukrašena ukrašavala se urezivanjem, često u kombinaciji s bijelom ili crvenom inkrustacijom ili slikanjem. Motivi koji se javljaju su različite spirale, trokuti, meandri (npr. Čečuk i Radić 2005; Batović 1979; Korošec 1958; Marijanović 2009; Spataro 2002). Za ovo su razdoblje karakteristični i posebni keramički oblici – ritoni, za koje se smatra da su imali kultnu namjenu (npr. Batović 1979, Marijanović 2009).



Slika 2.2. Izbor keramičkih oblika danilske kulture (Batović 1979)

Nositelji danilske kulture, kao i njihovi prethodnici nastanjivali su se u špiljama (često u istim špiljama gdje su zabilježeni ostatci kulture impreso-keramike) i u naseljima na otvorenom s nadzemnim kućama (Batović 1979; Korošec 1958; Podrug 2013) s podovima i substrukturama zidova od kamena ili od nabijene gline i kućnog lijepa (Podrug 2013). Kao i u prethodnoj fazi,

o špiljama ne možemo govoriti kao o stalnim naseljima nego privremenim boravištima (npr. Forenbaher i Miracle 2006; Hulina i sur. 2012).

Ove su populacije također uzgajale životinje – koze/ovce, ponekad i goveda i žitarice i ostale biljke (npr. McClure i Podrug 2016; Moore i sur. 2007).

### **2.1.1.3. Kasni neolitik – hvarska kultura**

Kasni neolitik u Dalmaciji karakterizira pojava hvarske kulture. Ova se kultura rasprostire uglavnom u Dalmaciji, dok je na sjevernom Jadranu slabo prisutna ili se javljaju samo neki njezini elementi (Forenbaher i sur. 2013).

Većina nalazišta hvarske kulture su špilje (npr. Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i Kaiser 2008; Forenbaher i sur. 2010; Novak 1955; Marijanović 1981), a rijetko nalazište na otvorenom predstavlja Čista Mala – Velištak (Podrug 2010; 2013). Populacije hvarske kulture, kao i u prethodnim razdobljima, bavile su se uglavnom poljoprivredom.

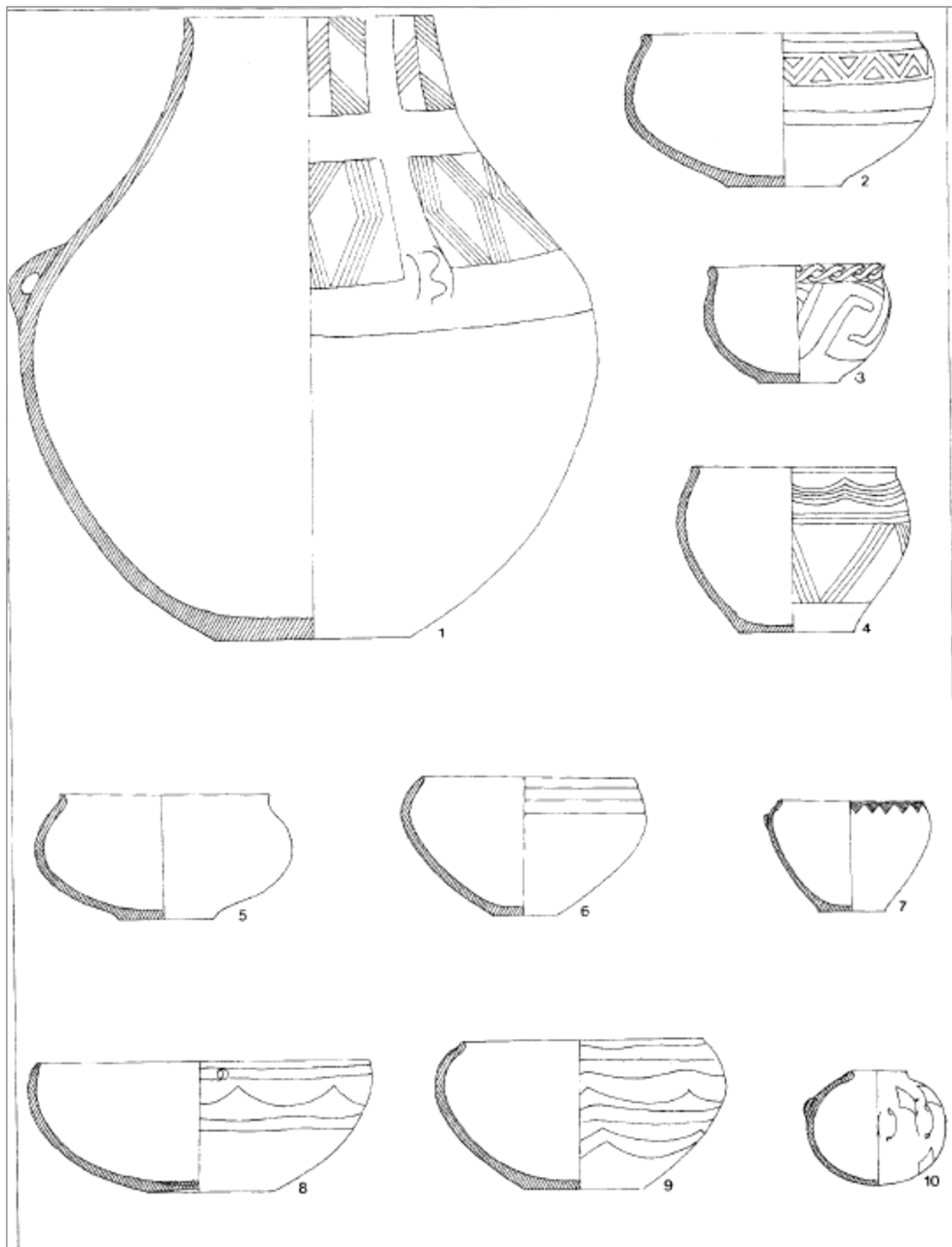
Š. Batović (1979) podijelio je hvarska kulturu prema keramičkom materijalu i području rasprostranjenosti na ranu ili smilčićku varijantu koja se najčešće javlja u sjevernoj Dalmaciji, klasičnu koja je najpoznatija iz Grapčeve i Markove špilje na Hvaru (Novak 1955, Batović 1979; Forenbaher i Kaiser 2008), Vele Spile na Korčuli (Čečuk i Radić 2005) i Gudnje na Pelješcu (Marijanović 1981), lisičićku varijantu koja se javlja u Hercegovini i zasebnu varijantu u Istri i Hrvatskom primorju, no u novijoj literaturi ona se jednostavno dijeli na rani, klasični i kasni stupanj (npr. Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i Kaiser 2008).

Radiokarbonski datumi za hvarsku kulturu datiraju ju u 5. tisućljeće pr. Kr. (Forenbaher i sur. 2013; Podrug i sur. 2010), s time da je većina datuma između 4800. i 4000. god. pr. Kr., no datum iz Velištaka nešto je raniji i stavlja početak hvarske kulture na oko 5000. god. pr. Kr. (McClure i sur. 2014; Podrug i sur. 2014).

U sjevernoj Dalmaciji dosad nisu zabilježeni nalazi kasnije faze hvarske kulture (Podrug i sur. 2014).

Keramičko posude hvarske kulture (slika 2.3) svojim oblicima tipično je neolitičko, još uvijek prevladavaju različiti oblici kuglastih i polukuglastih zdjela i lonaca stegnutih ili ravnih oboda,

zdjele s-profila, otvorene zdjele, javljaju se i lonci stožastog, prstenastog i ljevkastog vrata i bikonične posude (npr. Batović 1979; Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i Kaiser 2008).



Slika 2.3. Izbor keramičkih oblika hvarske kulture (Batović 1979)

Način ukrašavanja razlikuje se po fazama, pa se tako u ranoj fazi javlja crveno slikanje na finoj, crnoj, visoko glačanoj površini i urezivanje jednostavnih uglavnom trokutastih motiva, zatim se u klasičnoj fazi javlja ukras izveden u kombinaciji glačanja, slikanja i urezivanja prema kojem se ova faza naziva i „klasičnim obrubljenim Hvarom“. Radi se o finim, crnim glačanim posudama u kojima je urezan geometrijski ukras, a neglačane površine unutar ureza oslikane su crvenom bojom. U kasnoj fazi ovakav ukras se smanjuje i prisutno je sivo slikanje, urezivanje i kaneliranje (Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i Kaiser 2008).

## **2.1.2. NEOLITIK U ISTOČNOJ HRVATSKOJ**

Neolitik u Istočnoj Hrvatskoj može se ugrubo podijeliti na tri kulturne grupe – starčevačka kultura u ranom neolitiku, sopotska kultura (s lokalnim pojavama) od srednjega neolitika do početka eneolitika i vinčanska kultura u kasnom neolitiku. Nakon završetka neolitika u užem smislu javlja se lasinjska kultura, a nakon nje Retz-Gajary. Ove kulture pokrivaju razdoblje od kraja 7. tisućljeća pr. Kr. (ili početka 6. tisućljeća pr. Kr.), do druge trećine 4. tisućljeća pr. Kr.

### **2.1.2.1. Rani neolitik – starčevačka kultura**

Starčevačka kultura najstarija je neolitička kultura na području istočne Hrvatske, a dio je kompleksa Starčevo-Körös-Criș kultura, koji u širem smislu obuhvaća i kulturu Protosesklo u sjevernoj Grčkoj, kulturu Anzabegovo-Vršnik u sjevernoj Makedoniji i kulturu Čavdar-Kremikovci-Karanovo u Bugarskoj (Minichreiter 2007; Šošić Klindžić i Hršak 2014).

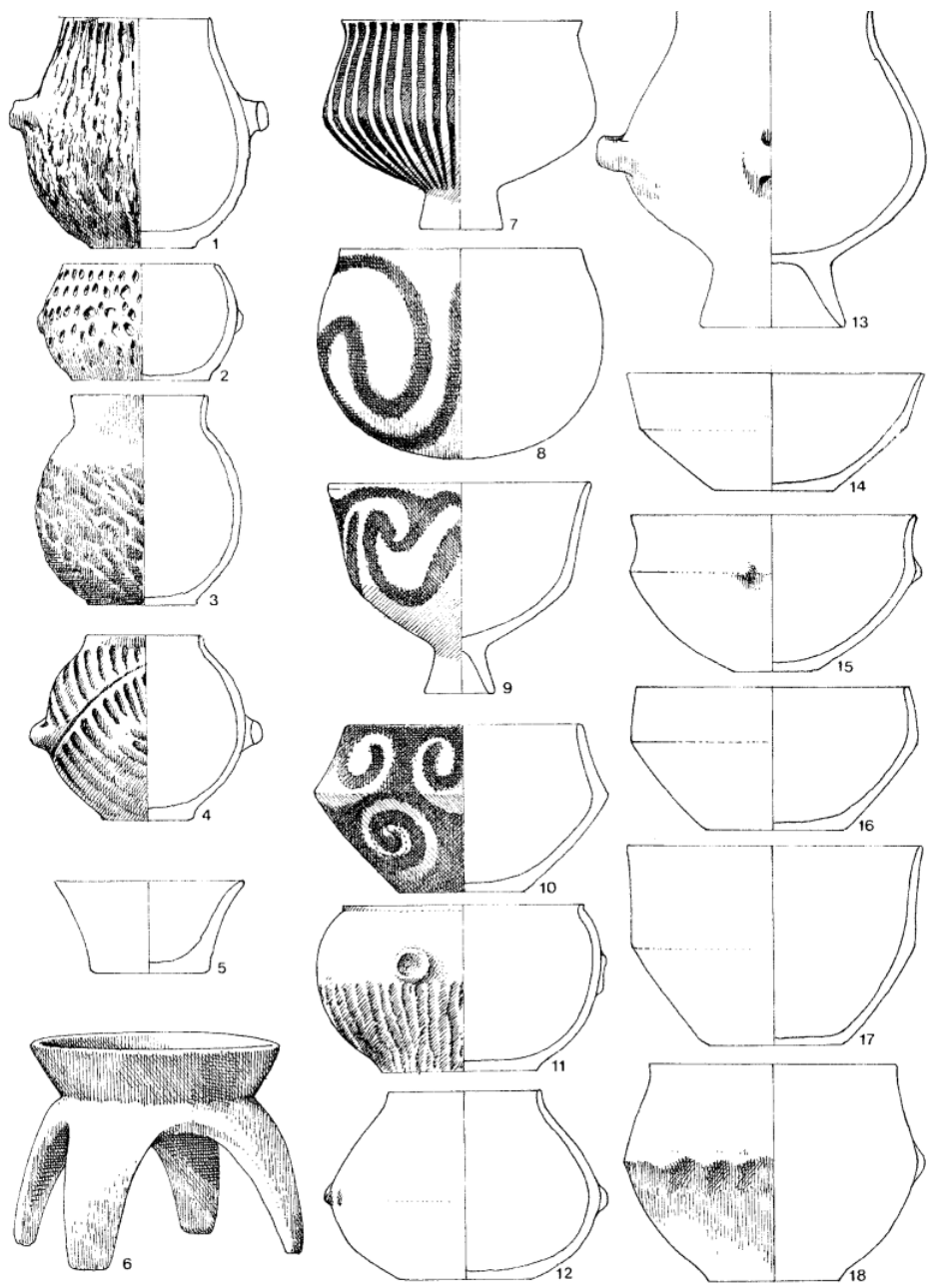
Starčevačka kultura u užem smislu rasprostranjena je na području istočne Hrvatske do okolice Bjelovara, južnoga Banata i Bačke, Srijema, u istočnoj i djelomično srednjoj Bosni, u užoj Srbiji, Kosovu i sjevernoj Makedoniji (Minichreiter 2007).

Kao i najraniji neolitik u Dalmaciji, odnosno kultura impreso-keramike, i starčevačka kultura na naše područje donosi potpuni „neolitički paket“ (Šošić Klindžić i Hršak 2014; Težak-Gregl 2014).

Od otkrića starčevačke kulture do danas postoji nekoliko pokušaja njezine periodizacije na temelju keramičkog materijala, uglavnom ukrasa (Milojčić 1949; Arandžević-Garašanin 1954; Dimitrijević 1969; Garašanin 1971; Srejić 1971; Tasić 1997). Budući da je Dimitrijevićeva podjela napravljena na temelju materijala s naših nalazišta, ovdje se uglavnom ona upotrebljavala. Dimitrijević (1969; 1974) je podijelio starčevačku kulturu na stupnjeve: monokrom, linear A i B, girlandoid, spiralooid A i B i final. Neke od tih stupnjeva (monokrom i final) odredio je samo teoretski. K. Minichreiter (1992; 2007) nadopunila je Dimitrijevićevu periodizaciju dodajući stupanj linear C koji je u zapadnoj Slavoniji istovremen stupnju spiralooid A u istočnoj Slavoniji.

Radiokarbonski datumi datiraju starčevačku kulturu u Hrvatskoj u vrijeme od kraja 7. tisućljeća pr. Kr. do kraja 6. tisućljeća pr. Kr. (oko 6200-5080. god. pr. Kr.) (Balen i Gerometta 2011; Botić 2016; Krajcar Bronić i Minichreiter 2007; Šošić Klindžić i Hršak 2014).

Naselja starčevačke kulture podizala su se uz vodene tokove te su gotovo uvijek bila grupirana i kratkotrajna. Nastambe su uglavnom zemuničkog tipa, no postoje i nadzemni objekti (Vinkovci – Duga ulica 3, Galovo) (Dizdar i Krznarić Škrivanko 1999/2000; Minichreiter 2007; 2010; Šošić Klindžić i Hršak 2014).



Slika 2.4. Izbor keramičkih oblika starčevačke kulture (Dimitrijević 1979)



Keramički materijal starčevačke kulture (slika 2.4) može se podijeliti na grubu keramiku za svakodnevnu upotrebu i finu keramiku koja je ponekad mogla biti slikana. Ova je keramika pečena u oksidacijskoj atmosferi stoga je najčešće crvene ili oker boje. Oblici su jednostavni, a prevladavaju kuglaste i polukuglaste zdjele i konične posude, ponekad na niskoj nozi ili s ručkama. Gruba keramika mogla je biti ukrašena barbotinom ili otiskivanjem u starijoj fazi, dok je fina mogla biti glačana i ukrašena slikanim motivima – linearnim ili spiralnim. U kasnim fazama starčevačke kulture javljaju se i bikonične posude. Osim keramičkog posuđa u okviru starčevačke kulture zabilježene su posude posebne namjene – žrtvenici ili obredne posude te figuralna plastika (Dimitrijević 1979; Minichreiter 2007; Težak-Gregl 1998).

### **2.1.2.2. Srednji i kasni neolitik – sopotska kultura**

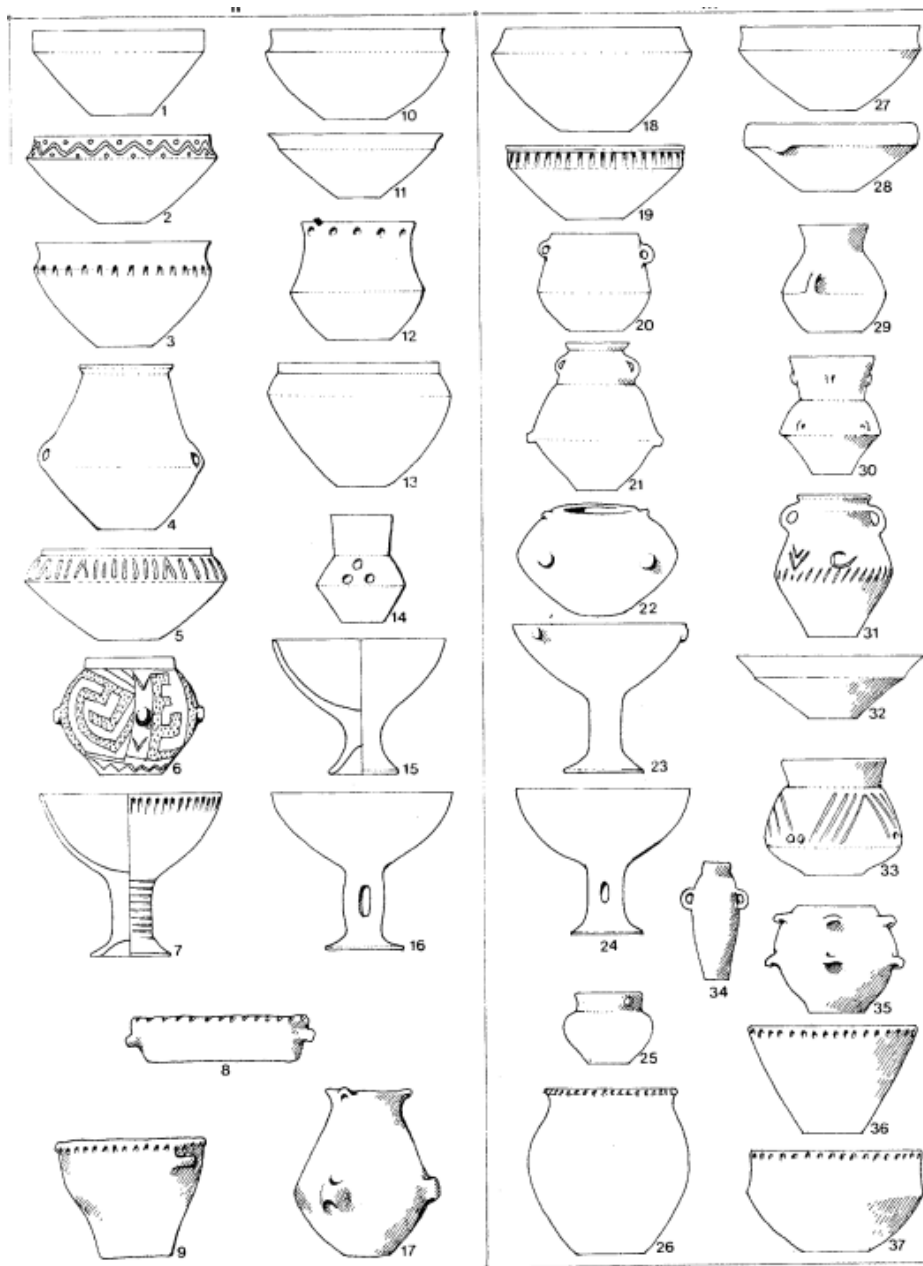
Sopotska kultura je u istočnoj Hrvatskoj prisutna za vrijeme srednjega i kasnoga neolitika, pa sve do ranoga eneolitika (Balen i Čataj 2014; Marković 1994).

Rasprostranjena je na području sjeverne Hrvatske, u Srijemu, u bosanskoj Posavini, u velikom dijelu Transdanubije, istočno od Dunava i u Slovačkoj (Balen i Čataj 2014; Dimitrijević 1979; Kalicz, Kreiter, Tokai 2007; Marković 1994). Zabilježeno je i nekoliko regionalnih tipova: brezovljanski tip sopotske kulture u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, Sopot-Bicske u Transdanubiji, tip Ražište oko Našica i Donjeg Miholjca, tip Pepelana na prostoru između Križevaca i Virovitice te tip Seče koji predstavlja rani eneolitik na području zapadne Slavonije i sjeverozapadne Hrvatske (Dimitrijević 1979; Marković 1994; Balen i Čataj 2014).

Sopotsku je kultura S. Dimitrijević podijelio na stariju, srednju i mlađu fazu (stupnjevi I-A i I-B, II i III) (Dimitrijević 1968; 1979), a kasnijim istraživanjima utvrđeno je dulje trajanje sopotske kulture, do u eneolitik te je taj stupanj definiran kao stupanj IV ili tip Seče sopotske kulture (Marković 1985; 1994).

Apsolutni datumi za sopotsku kulturu datiraju najstariju fazu (Sopot IA) oko 5300.-5000. godine pr. Kr., klasičnu fazu (Sopot IB-III) oko 5000. do 4500./4400. g. pr. Kr. (Balen i sur. 2009; Marković i Botić 2008; Krznarić-Škrivanko 2011; Mihaljević 2013), a kasnu, eneolitičku fazu do kraja 5. tisućljeća pr. Kr. (Krznarić-Škrivanko 2009; Mihaljević 2014; Obelić i sur. 2004). i čak nešto duže, u početak 4. tisućljeća pr. Kr. (Obelić i sur. 2004), no ovi posljednji datumi ulaze duboko u vrijeme kad je već prisutna lasinjska kultura te neki od tih datuma zapravo pripadaju toj kulturi (Balen i Čataj 2014).

Naselja sopotske kulture najčešće su podizana uz rijeku ili vodu na područjima koja su bila pogodna za poljoprivredu, a novija naselja često su se gradila na istom mjestu te su stvorila telove (npr. Balen i Čataj 2014; Burić 2009; Dimitrijević 1979; 1979a; Krznarić-Škrivanko 2011), no postoji i niz jednoslojnih naselja (npr. Dimitrijević 1979; Krznarić-Škrivanko 2012). Kuće su uglavnom nadzemne pravokutne, građene u tehnici kućnog lijepa, no rjeđe su prisutne i zemunice (Balen i Čataj 2014).



Slika 2.5. Izbor keramičkih oblika sopotske kulture (Dimitrijević 1979)

Keramički materijal sopotske kulture (slika 2.5) može se podijeliti na grubu i finu keramiku. Keramika je pečena u oksidacijskoj atmosferi te zbog toga ima sivu ili crnu boju. Kroz sve faze sopotske kulture prevladavaju bikonični oblici zdjela i lonaca, a javljaju se i konične zdjele i zdjele na šupljoj zvonastoj, cilindričnoj ili zaobljenoj nozi (Dimitrijević 1968; 1979). Javljaju se još i amfore, polukuglaste posude te posude s-profila. Način ukrašavanja i udio pojedinih tipova posuda razlikuje se kod različitih tipova sopotske kulture. Keramika se ukrašavala bradavičastim i rogolikim aplikama, plastičnim trakama s otiscima, urezivanjem, duborezom, kaneliranjem i slikanjem. Urezani motivi bili su linearni, spiralni, meandri i često kombinirani s ubodima (Dimitrijević 1968; 1979; Marković 1994; Težak-Gregl 1998).

Brezovljanski tip sopotske kulture kakva se javlja primjerice na nalazištu Slavča, karakteriziran je uglavnom sličnim oblicima kao klasična sopotska kultura, no s nešto većim udjelom posuda s-profila, a česte su fino glačane posude. Kod ukrašavanja crveno slikanje je češće nego kod drugih tipova sopotske kulture, a jedna od karakteristika je i mrljasta površina keramike (Dimitrijević 1979; Marković 1994; Mihaljević 2006).

### **2.1.2.3. Kasni neolitik – vinčanska kultura**

Vinčanska kultura u istočnoj Hrvatskoj predstavlja razdoblje kasnoga neolitika i ondje je istovremena s kasnom (neolitičkom) fazom sopotske kulture.

Područje rasprostiranja vinčanske kulture je veliki dio jugoistočne Europe – čitava Srbija, dio Rumunjske, Kosovo, Makedonija, dio Bosne i Hercegovine te krajnji istok Hrvatske (Burić 2009; 2011; 2015; Garašanin 1979).

Na području Hrvatske zabilježen je vrlo mali broj nalazišta vinčanske kulture, odnosno jedino koje je istraživano i još se istražuje je Bapska-Gradac (Burić 2009; 2011; Dimitrijević 1968), no postoje sporadični nalazi vinčanske kulture iz novijih istraživanja u Baranji (Burić 2014; Šimić 2012), te Dimitrijevićevo nalazište Berendijev vinograd u Vukovaru koje je nažalost u međuvremenu uništeno, a materijal izgubljen (Burić 2014).

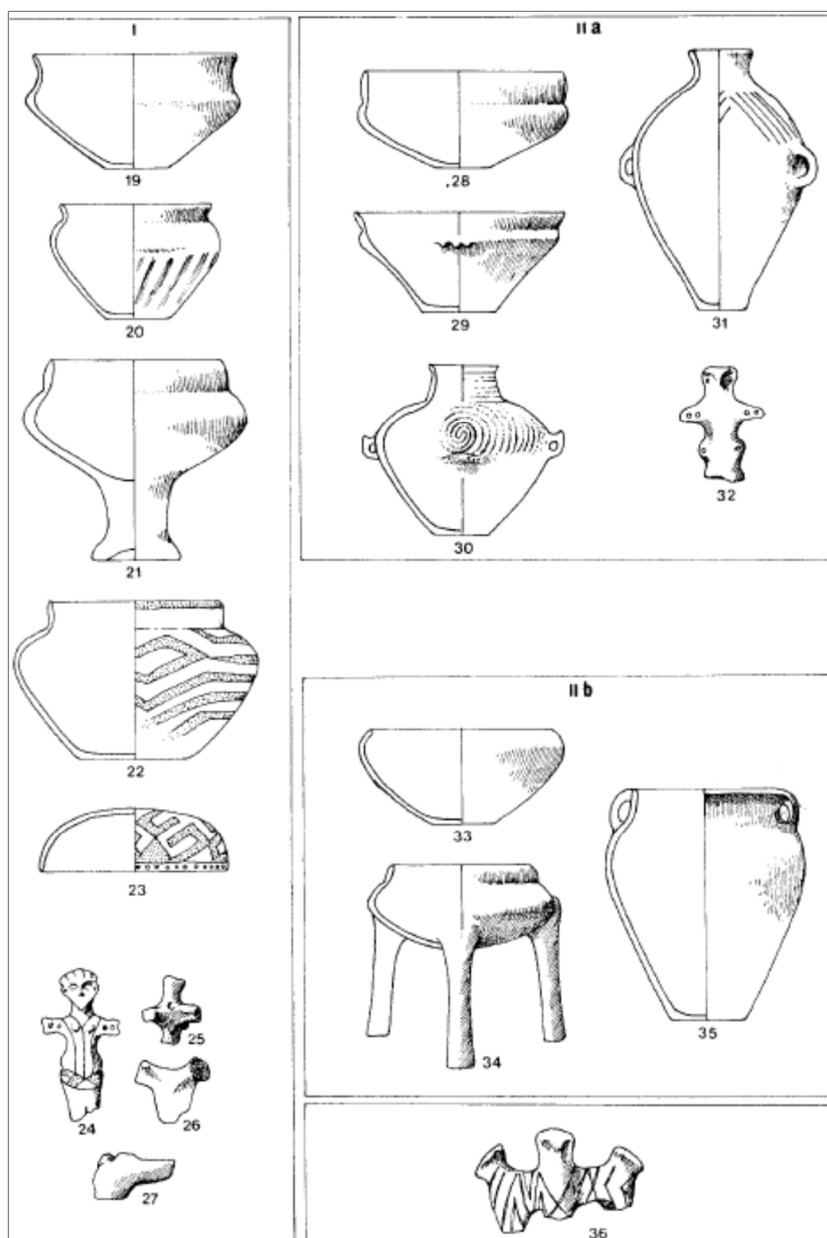
Mnogi su istraživači pokušali napraviti periodizaciju vinčanske kulture od njezinog otkrića (npr. Holste, Miložić, Garašanin, Korošec, Jovanović, Dimitrijević), a pojednostavljena moderna periodizacija s apsolutnim radiokarbonskim datumima dijeli vinčansku kulturu na četiri faze: Vinča A (oko 5400./5300.–5200.godine pr. Kr.), Vinča B (oko 5200.–5000.godine

pr. Kr.), Vinča C (oko 5000./4950.–4850.godine pr. Kr.) i Vinča D (oko 4850.–4600./4550.godine pr. Kr. (Borić 2009, 2015, 2018; Tasić i sur. 2015; Whittle i sur. 2016).

Na području istočne Hrvatske, odnosno u Bapskoj, vinčanska kultura je prisutna u svojoj završnoj fazi (Vinča D), a djelomično je živjela istovremeno sa sopotskom kulturom i utjecala na njezin razvoj (Burić 2009; 2014). Radiokarbonski je datirana u sredinu 5. tisućljeća pr. Kr., odnosno oko 4680. do 4450. godinu. pr. Kr. (Burić 2009; 2011; 2015).

Nositelji vinčanske kulture živjeli su u naseljima teltipa koja su ponekad bila i utvrđena, u nadzemnim kućama građenim u tehnici kućnog lijepa, često s više prostorija ili na kat. Bavili su se poljoprivredom, a i metalurgijom (Burić 2014).

Keramički materijal vinčanske kulture (slika 2.6) može se podijeliti na grubu i finu keramiku. Keramika je pečena oksidacijski te uglavnom ima crnu boju. Fina keramika je u većini slučajeva sjajno glačana. U keramičkim oblicima prevladavaju bikonične posude (zdjele i lonci), bikonične posude s-profila, a javljaju se lonci i zdjele s-profila, lonci suženog vrata, amfore, posude na nozi. Grubo posuđe za svakodnevnu upotrebu, uglavnom lonci i amfore, ukrašavano je plastičnim aplikama i trakama, dok je fino ukrašavano urezivanjem, ubadanjem, kaneliranjem i glačanim geometrijskim motivima (Burić 2011; Dimitrijević 1968; Garašanin 1979). U okviru vinčanske kulture relativno se često nalaze posude posebne, kultne namjene s protomama ili poklopcima u obliku mačke i keramičke figurice (Burić 2011; 2014).



Slika 2.6. Izbor keramičkih oblika vinčanske kulture (Garašanin 1979).

#### **2.1.2.4. Eneolitik – lasinjska kultura**

Rani i srednji eneolitik na području istočne Hrvatske karakteriziran je pojavom lasinjske kulture.

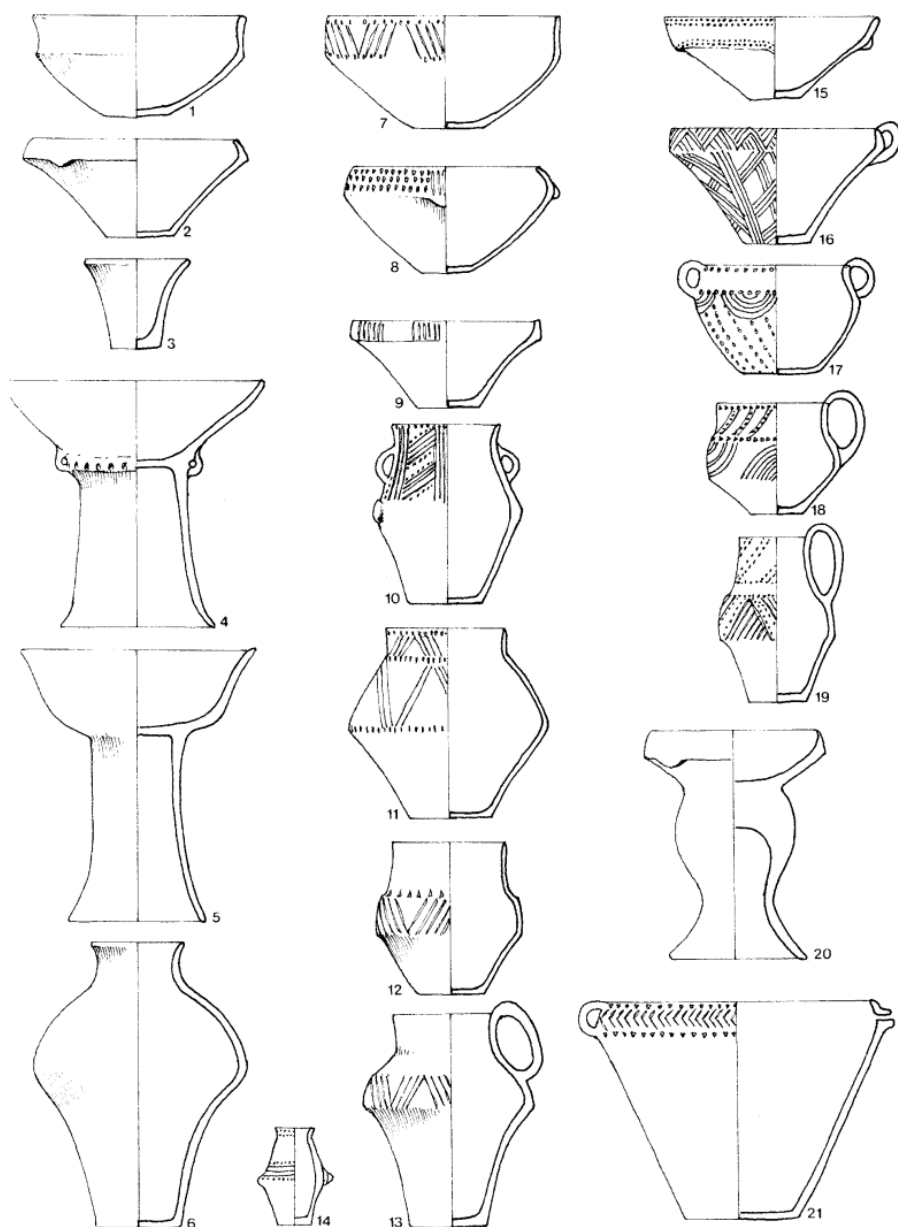
Lasinjska kultura osim u sjevernoj Hrvatskoj, rasprostranjena je i u Sloveniji, sjevernoj Bosni, dijelovima Austrije i mađarske Transdanubije i Srbije (Čataj 2014; Dimitrijević 1979b; Marković 1994). Kultura je bila poznata na različitim prostorima pod različitim imenima, kao što su Pölschals – Strappelkogel tip badenske kulture (Pittioni 1954), alpska facies lendelske kulture (Korošec 1958) i Kanzianberg-Drulovka-Lasinja (Pahič 1975). U Mađarskoj se naziva Balaton-Lasinja I (Kalicz 1995), a u Austriji grupa Bisamberg-Oberpullendorf (Ruttikay 2006). Različiti autori pronalazili su sličnosti i utjecaje sopotske, lendelske, vinčanske, hvarske, Bodrogkeresztúr, Salcuța, badenske i vučedolske kulture (Dimitrijević 1979b; Korošec 1965; Tasić 1967), no danas znamo da su neke od ovih kultura kasnije te nisu mogle utjecati na nastanak lasinjske (Čataj 2014). Budući da je prostor na kojemu se pojavljuje lasinjska kultura vrlo velik, različiti nazivi i utjecaji, te regionalne varijante ne bi trebali biti neobični.

Z. Marković (1977, 1994) podijelio je lasinjsku kulturu na području Hrvatske na tri regionalne varijante; Koška u istočnoj Hrvatskoj, Beketinec u sjeverozapadnoj Hrvatskoj i sjevernoj Bosni te Čakovac ili Josipdol u središnjoj Hrvatskoj.

Na prostoru sjeverne Hrvatske naslijedila je lendelsku na zapadu i Sopot-Seče kulturu na istoku (Čataj 2014; Marković 1994).

Većina radiokarbonskih datuma datira lasinjsku kulturu u vrijeme između 4350. i 3800. godine pr. Kr. (Balen 2008, 2009, 2010; Bekić 2006; Čataj 2014; Minichreiter i Marković 2013).

Naselja lasinjske kulture podizana su uglavnom na blagim brežuljcima, u blizini vode, iako su zabilježena i naselja na uzvisinama, a ostatci lasinjske kulture pronađeni su i u špiljama (Dimitrijević 1979). Javljaju se i različiti stambeni objekti – zemunice, koje su učestalije u sjeverozapadnoj Hrvatskoj (npr. Bekić 2006; Dimitrijević 1979b) i nadzemne kuće koje se javljaju u istočnoj Hrvatskoj (npr. Balen 2008; Kalafatić 2009; Minichreiter i Marković 2013) a također i na području Mađarske i Slovenije.



Slika 2.7. Izbor keramičkih oblika lasinjske kulture (Dimitrijević 1979)

Keramika lasinjske kulture (slika 2.7) razlikuje se regionalno, no uglavnom su to različite zdjele koje mogu biti polukuglaste, bikonične ili s-profila, trbušasti i bikonični vrčevi i lonci, lonci suženog ili uvučenog vrata, izvučenog vrata, posude s-profila, šalice, čaše, posude na nozi koja može biti ravna ili s proširenjem i žlice (npr. Dimitrijević 1979b; Marković 1994; Minichreiter i Marković 2013). Posude su ukrašene urezivanjem različitih linija, kombinacije linija i uboda, visećih trokuta, polukrugova ili jezičastim aplikama (npr. Dimitrijević 1979b; Marković 1994).

U okviru lasinjske kulture pojavljuju se i bakreni predmeti (Kalafatić 2009).

### 2.1.2.5. Eneolitik – kultura Retz-Gajary

Retz-Gajary je kultura srednjega eneolitika u sjevernoj Hrvatskoj.

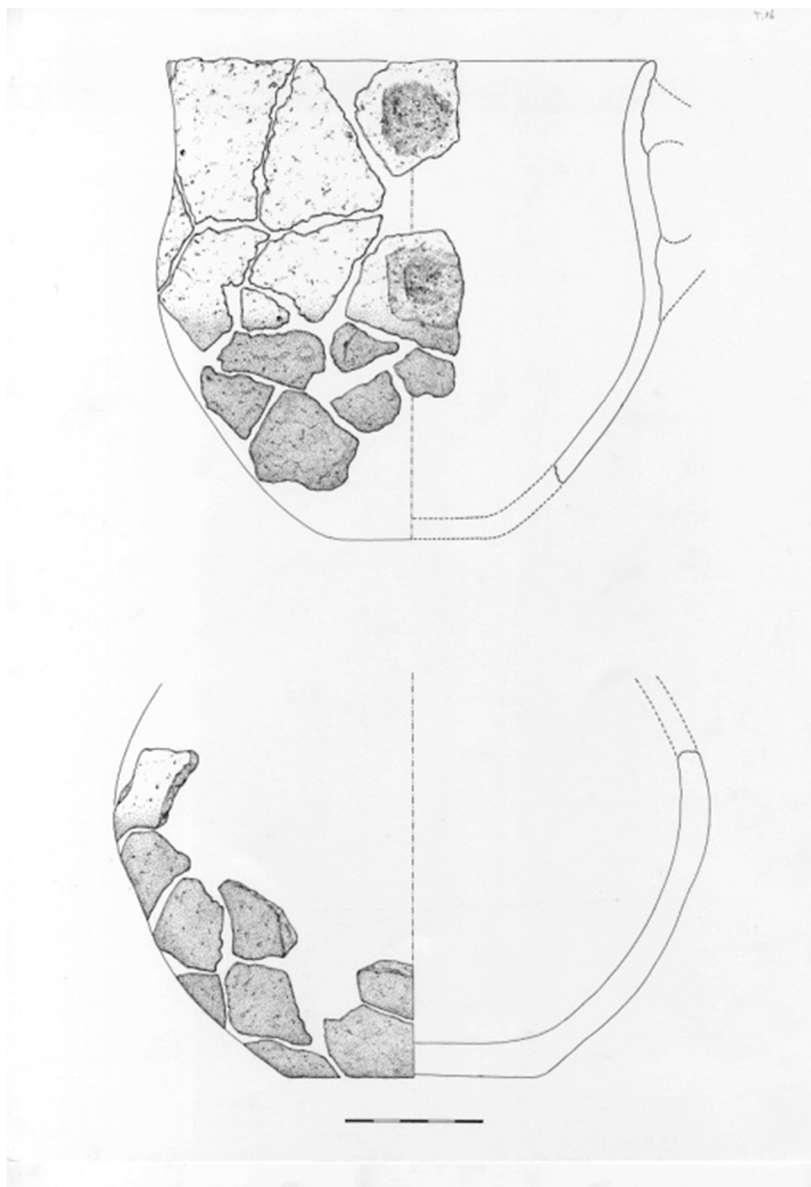
Definirao ju je S. Dimitrijević (1979c) kao dio većeg kompleksa keramike ukrašene brazdastim urezivanjem koja se rasprostirala osim u sjevernoj Hrvatskoj na prostorima Austrije, Slovenije, Transilvanije, Češke, Slovačke i Mađarske. S. Dimitrijević je također definirao lokalne tipove kulture Retz-Gajary od kojih su dva tipa prisutna na našem području – tip Višnjica u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, kao i u jugozapadnoj Mađarskoj i kontinentalnoj Sloveniji i tip Kevderc-Hrnjevac između Save i Drave u Slavoniji te u slovenskim Alpama, Transdanubiji i južnoj Slovačkoj (Dimitrijević 1979c). Ova je pojava poznata pod mnogim regionalnim imenima kao što su Retz, Gajary, Bajč-Retz, Retz-Gajary ili kao miješana grupa s keramikom ukrašenom brazdastim urezivanjem, Balaton II i III (Novotný 1958; Točík 1961, Kalicz 1973; Dimitrijević 1979c; Ruttikay 1997; Horváth i Simon 2003).

Kronološki, ova se kultura smjestila nakon lasinjske, a prije badenske, odnosno kulture protoborelaz i Borelaz (Balen 2008; Čataj 2014, 2016), a hrvatska nalazišta su radiokarbonski datirana u vrijeme prve polovice 4. tisućljeća pr. Kr., odnosno 3960. do 3500. godine pr. Kr. (Balen 2008, 2009; Čataj 2014, 2016).

S. Dimitrijević (1979c) smatrao je da su nositelji kulture Retz-Gajary bili nomadi koji su živjeli na rubovima naselja drugih istovremenih kultura, no kasnije su istraživanja pokazala da to nije tako te su pronađena mnoga njihova naselja pa čak i groblja (Balen 2008; Ciglar 2013, Čataj 2009; Kalafatić i Hulina 2016; Kerman 2013, 2013a; Novšak i sur. 2014; Plestenjak 2010; Šavel i sur. 2009; Tomaž 2012; Velušček 2004).

Nastambe u naseljima sjeverne Hrvatske najčešće su zemunice (npr. Balen 2008; Kalafatić i Hulina 2016), no pronađena je i nadzemna kuća u Josipovcu – Velikom polju 1 (Čataj 2009). Stanovnici tih sela bavili su se poljoprivredom, ponajviše uzgojem goveda (Kalafatić, usmeno priopćenje), a postoje i tragovi izrade bakrenih predmeta (Kalafatić i Hulina 2016).





Slika 2.8. Primjer keramičkih posuda kulture Retz-Gajary

Keramički materijal (Slika 2.) tipičan za kulturu Retz-Gajary jesu trbušaste i bikonične zdjele, zdjele s-profila, polukuglaste zdjele, trbušasti lonci i vrčevi s trakastim ručkama i stegnutim, cilindričnim ili vratovima s profila, šalice koje mogu biti sličnog oblika kao vrčevi, plitice ili pladnjevi. Ukrašavanje je izvedeno plastičnim trakama ili bradavicama, urezivanjem ili brazdastim urezivanjem različitih motiva kao što su linije, cik-cak linije, viseći trokuti, šrafirani trokuti, metope (npr. Čataj 2009; Dimitrijević 1979c; Hulina i Kalafatić 2016).

## 2.2. NALAZIŠTA

### 2.2.1. NALAZIŠTA U DALMACIJI

Prikupljeni su uzorci iz ukupno četiri dalmatinska nalazišta (slika 2.9). Nalazišta su izabrana prema dostupnosti materijala. Tri se nalaze u okolici Šibenika – Čista Mala – Velištak, Konjevrate, i Pokrovnik, a materijal je ustupio Muzej grada Šibenika, a četvrto je Vela Spila na otoku Korčuli materijal s koje je ustupio Centar za kulturu Vela Luka.



Slika 2.9. Karta s prikazom nalazišta u Dalmaciji

### 2.2.1.1. Pokrovnik

Pokrovnik se nalazi u zaleđu Šibenika, oko jedan kilometar istočno od ceste Šibenik – Drniš. Smješten je na vapnenačkom platou visine od oko 250 metara koji na sjeverozapadnoj strani graniči s kanjonom rijeke Čikole, sa sjeveroistoka mu je Mindeno bilo, na istoku se nastavlja na Mirlović zagoru, a na zapadu mu je vapnenački greben Trtra (Brusić 2008). Cijelo je područje krško s udolinama koje čine i jedine obradive površine. Današnju oskudnu vegetaciju čine hrast, jasen, smrča i ostala submediteranska makija (Brusić 2008).

Samo neolitičko naselje nalazi se na lokalnoj cesti koja od ceste Konjevrate – Drniš, vodi prema Pokrovniku i Mirlović zagori, podno položaja Gradina na kojem su zabilježeni ostatci iz željeznoga doba i srednjega vijeka (Brusić 2008). U neposrednoj okolici Pokrovnika nalaze se još četiri neolitička nalazišta, Škarin Samograd (Brusić 1978, Müller 1988, 1994), Novi vinogradi kod Zvonika (Brusić 1978, Mendušić 1998), pećine uz rijeku Čikolu (Müller 1994) i Konjevrate (Mendušić 1990, 1998; Brusić 2008).

Nalazište je otkriveno 1979. godine, a istraživanje je provodio Muzej grada Šibenika. Otkriveni su ostatci naselja iz vremena ranoga (kultura impreso-keramike) i srednjega neolitika (danilska kultura), a u preoranom humusnom sloju zabilježeni su i ostatci iz kasnoga neolitika (hvarske kulture) (Brusić 2008, Mendušić 1998, Podrug 2013). Sljedeće istraživanje provedeno je 2006. godine u okviru međunarodnog projekta „*Early Farming in Dalmatia*“ (Moore i sur. 2007; Legge i Moore 2011). U oba istraživanja zajedno istraženo je ukupno oko 280 m<sup>2</sup>, a kulturni sloj je na nekim dijelovima dosegao i do 2 metra dubine. U slojevima kulture impreso-keramike pronađeno je nekoliko jama, vatrišta i ognjišta (Brusić 2008) te nekoliko suhozidnih struktura (Brusić 2008, Podrug 2013), dok su u danilskim slojevima zbog preoravanja terena otkriveni objekti u tragovima – nizovi kamenja, složeno kamenje u obliku podnica te kamena popločenja (Podrug 2013) ili ostatci urušenog bedema (Brusić 2008). Naselje je datirano u vrijeme od oko 6000/5900. do oko 5050. god. pr. Kr. (Podrug 2013, McClure i sur. 2012, 2014), s time da se prijelaz iz kulture impreso-keramike u danilsku događa oko 5300. godine pr. Kr. (McClure i sur. 2014).

Nalazište je bogato ostacima faune, kamenog oruđa i keramičkim materijalom iz vremena kulture impreso-keramike i danilske kulture, a ovdje je obrađeno 10 ulomaka impreso-keramike s istraživanja 1979. godine (sonde III i V).

### **2.2.1.2. Konjevrate**

Konjevrate se nalaze u okolici Šibenika, 4,5 km jugozapadno od Pokrovnika, uz cestu Šibenik-Drniš (Brusić 2008).

Na položaju prapovijesnog naselja danas se nalazi groblje te je zaštitno istraživanje provedeno zbog izgradnje grobnica. Istraživanje je proveo Marko Menđušić 1988., 1990. i 1998. godine (Menđušić 1988, 1998; Podrug 2013). Pretpostavlja se da je veći dio nalazišta danas pod mjesnim grobljem i crkvom i da je devastirano bez prethodnih istraživanja (Podrug 2013).

Radi se o naselju kulture impreso-keramike, a istraženo je oko 160 m<sup>2</sup>, no kulturni sloj sačuvan je samo u obliku jedne jame, odnosno ukopanog objekta, moguće poluzemunice s ostacima slabo definiranog ognjišta/vatrišta i nešto kućnog lijepa (Podrug 2013).

Nalazište je većim dijelom neobjavljeno i materijal neobrađen, no pronađeno je mnogo keramičkih ulomaka, kamenog oruđa te ostataka faune (McClure i Podrug 2016).

Dva radiokarbonska datuma datiraju naselje u 5630–5535. god. pr. Kr., što se slaže s ostalim dostupnim datumima za kasnu kulturu impreso-keramike, i 5220–5035. god. pr. Kr. (McClure i sur. 2014) što govori u prilog dugom trajanju naselja.

Za potrebe ovoga rada analizirano je deset ulomaka impreso-keramike s istraživanja 1988. godine (3. otkopni sloj).

### **2.2.1.3. Čista Mala – Velištak**

Arheološko nalazište Čista Mala – Velištak nalazi se u Velimskom polju u zaleđu Vodica, oko 700 m istočno od križanja državnih cesta D27 i D59, oko 2,5 km jugozapadno od sela Čista Mala. Nalazište je slučajno otkriveno u travnju 2007. godine pri kopanju bagerom, te se od iste godine provode sustavna istraživanja na lokalitetu (Podrug 2010). U Velimskom polju poznati su nalazi od vremena kulture impreso-keramike, zatim danilske i hvarske kulture (McClure i Podrug 2016)

Do 2015. godine otkrivena je površina od 335 m<sup>2</sup> (McClure i Podrug 2016). Dubina kulturnog sloja je do 65 cm, a pronađene su brojne jame i arheološke strukture. Radi se o jamama većih i manjih dimenzija, rupama od stupova, jarku, nekoliko vatrišta i površina od nabijene gline od kojih je jedna podnica nadzemnog objekta s mogućim ostacima zida od kućnog lijepa (Podrug

2013). Arheološki objekti se preslojavaju u mnogo slučajeva što ukazuje na intenzivno naseljavanje kroz duže vrijeme (Podrug 2013, McClure i Podrug 2016).

Naselje pripada vremenu hvarske kulture i jedino je istraženo i (djelomično) objavljeno naselje hvarske kulture otvorenog tipa dosad (McClure i Podrug 2016; Podrug 2013). Šest radiokarbonskih datuma datiraju ga između oko 5000. i 4700. godine pr. Kr. (McClure i Podrug 2016), a jedan od datuma - 5016-4848 kal. pr. Kr. predstavlja najraniji datum za hvarsku kulturu (Podrug 2013).

Nalazište je bogato keramikom koja se može pripisati ranoj klasičnoj fazi hvarske kulture (Podrug 2010), a prisutni su i ostatci faune i kamenog oruđa.

Za potrebe ovoga rada analizirano je 11 ulomaka keramike hvarske kulture s istraživanja 2013. godine.

#### **2.2.1.4. Vela spila**

Vela spila nalazi se na otoku Korčuli, na njegovoj zapadnoj strani iznad uvale Kale i grada Vela Luka, na južnoj padini brda Pinski rat. Ispred špilje pruža se pogled sve do Visa, Sv. Andrije, Biševa, Sušca i Lastova (Oreb 2005a).

Špilja se nalazi na 130 m nadmorske visine i ulazom je okrenuta prema jugozapadu, oblika je ovalne dvorane, duljine 50 m, širine do 30 m, i visine 17 m. Na stropu su dva prirodna otvora - Velo ždrilo (11×9 m) i Malo ždrilo (5×4 m), kroz koje prolazi svjetlost i osvjetljuje dijelove špilje. Najniži dio dvorane 10 m je niži od razine ulaza. U blizini špilje nalazilo se i nekoliko izvora pitke vode (Oreb 2005a). Špilju je okruživala tipična submediteranska vegetacija, hrast crnika (*Quercus ilex*), zelenika (*Phillyrea sp.*), borovica (*Juniperus sp.*) i drijen (*Cornus sp.*) (Oreb 2005a).

Vela spila u kontekstu arheologije spominje se prvi put već 1835. godine, no prva istraživanja započeta su 1951. godine, te je istraživana intenzivno od 1974. godine, najprije pod vodstvom Grge Novaka (Oreb 2005b), zatim od 1974-1995. Božidara Čečuka, od 1996 do 2006 Dinka Radića (Oreb 2005b), a od 2006. godine do danas u sklopu međunarodnih projekata sa Sveučilištem u Cambridgeu iskopavanje vode D. Radić i P.T. Miracle (Farbstein i sur. 2012).

Nalazište je iznimno bogato i zabilježeni su tragovi boravka ljudi u špilji od vremena gornjega paleolitika (17 500 godina prije sadašnjosti), preko mezolitika, neolitika, bakrenoga i brončanoga doba i povremeno sve do rimskog razdoblja (Čečuk i Radić 2005). Slojeve špilje karakteriziraju pravilni sedimenti izgleda tzv. „slojevite torte“, odnosno preslojavanja slojeva ugljena, pepela i izgorene crvene i tamne zemlje s mnogo arheoloških ostataka, a najbogatiji arheološki slojevi pripadaju vremenu kasnoga neolitika (hvarske kulture) i bakrenoga doba/eneolitika (nakovanske kulture) (Čečuk i Radić 2005). Osim ovakvih ostataka koji ukazuju na boravište ljudi, primjerice pastira i njihovih stada, špilja se upotrebljavala i kao mjesto za ukopavanje pa je pronađeno nekoliko prapovijesnih ukopa iz vremena mezolitika i neolitika (Čečuk i Radić 2005).

Vela špilja bila je naseljena tijekom čitavog trajanja neolitika, od ranoga (impresso kultura impresso-keramike), srednjega (danilska ili velolučka) i kasnoga (hvarska kultura), što je vrijeme od kraja 7. do kraja 5. tisućljeća pr. Kr. (Čečuk i Radić 2005; Forenbaher i sur. 2013.).

U okviru ovoga rada analizirana su 24 ulomka keramike iz iskopavanja od 2010. godine nadalje. Šest ulomaka pripadalo je ranom neolitiku (impresso keramika), šest ulomaka je srednjoneolitičko (danilska/velolučka kultura) i dvanaest ulomaka je pripadalo kasnom neolitiku, odnosno hvarskoj kulturi i to nekoliko njezinih faza – 3 ranoj, 8 klasičnoj i 1 kasnoj fazi.

### 2.2.2. NALAZIŠTA U ISTOČNOJ HRVATSKOJ

Prikupljeni su uzorci s nešto više nalazišta iz kontinentalne Hrvatske, odnosno Slavonije i Srijema i iz nešto dužeg vremenskog razdoblja zahvaljujuću lakšoj dostupnosti materijala i osobnog sudjelovanja na nekim istraživanjima i obradi materijala. Materijal je prikupljen s pet neolitičkih nalazišta i tri eneolitička (slika 2.10). To su Bapska – Gradac za koji je materijal ustupio Odsjek za Arheologiju Filozofskog fakulteta u Zagrebu, Vinkovci Tel Tržnica i Sopot za koji je materijal ustupio Gradski muzej Vinkovci, Slavča za koji je materijal ustupio Zavičajni muzej Nova Gradiška te Galovo, i tri eneolitička lokaliteta Čeminac-Vakanjac, Ivandvor i Čepinski Martinci koje je ustupio Institut za arheologiju.



Slika 2.10. Karta s prikazom nalazišta u istočnoj Hrvatskoj

### 2.2.2.1. Galovo

Slavonski Brod nalazi se između Dilja na sjeveru i rijeke Save na jugu i oduvijek je činio važnu prometnu poveznicu u smjeru sjever-jug i istok-zapad. Na području grada Slavonskog Broda registrirano je više arheoloških lokaliteta, a samo je gradsko područje registrirano kao prapovijesni, antički i srednjovjekovni lokalitet (Minichreiter 2007).

Arheološko nalazište Galovo nalazi se u sjeveroistočnom dijelu Slavonskoga Broda na mjestu tzv. ciglarskih bara gdje se vadila glina za proizvodnju opeke. Geološke analize tla pokazale su da se tok Save mijenjao i za vrijeme neolitika bio je oko 3,5 km sjevernije nego danas, a u južnom dijelu Slavonskoga Broda, do 95 metara nadmorske visine pronađeni su jezersko-barski sedimenti što pokazuje da je to područje bilo plavljeno. Tok Save se mijenjao za vrijeme brončanoga doba i u antici, pa se ta naselja nalaze nešto južnije.

U blizini Galova, u sjeveroistočnom dijelu Slavonskoga Broda otkriveno je od 1974. do 1995. godine pet lokacija s prapovijesnim nalazima iz neolitika i brončanoga doba (Minichreiter 2007).

Galovo je otkriveno slučajno 1995. godine prilikom iskopa gline, a od 1997. godine Institut za arheologiju i Muzej broskog Posavlja provode sustavna istraživanja sve do danas u sklopu projekta „Prapovijesni identitet prvih zemljoradničkih populacija kontinentalne Hrvatske“ (Minichreiter 2007).

U površinskom sloju nalazišta otkriveni su ostaci nekropole iz vremena kulture polja sa žarama (Barice – Gređani), a u donjem sloju na dubini od 80 cm otkriveno je naselje iz ranoga neolitika (rana starčevačka kultura) (Minichreiter 2007).

U naselju je otkriven veći broj jama – zemunica, većih i manjih dimenzija (primjerice 17x5 m, 5x5 m) koje su interpretirane kao stambene i radne te manje jame uz njih. Unutar tih zemunica pronađene su peći, tkalački stanovi te brojni keramički predmeti, uključujući mnogobrojne keramičke žrtvenike i figurice te kamene alatke (Minichreiter 2007), a pronađen je i nadzemni objekt – kuća (Minichreiter 2010).

Galovo je radiokarbonski datirano s nekoliko datuma od oko 6100. do 5300. godine pr. Kr. (Krajcar Bronić, Minichreiter 2007).

Za potrebe ovoga rada analizirano je deset ulomaka starčevačke keramike s iskopavanja 2012. godine.



#### **2.2.2.2. Vinkovci**

Vinkovci Tel Trznica nalazi se u južnom dijelu Vinkovaca, zapadno od ušća rijeke Ervenice u Bosut, na povišenoj sjevernoj obali Bosuta (Dizdar, Janošić i Krznarić Škrivanko 1999).

Istraživanja su pokazala četiri naseobinska horizonta od ranoga neolitika (starčevačka kultura), eneolitika (vučedolska kultura), brončanoga doba (vinkovačka kultura) do srednjega vijeka (posljednji horizont sastoji se od pomiješanog materijala daljske kulture, rimskoga razdoblja i ranoga srednjeg vijeka) (Dizdar, Janošić i Krznarić Škrivanko 1999).

Neolitičko naselje (starčevačka kultura) istraženo je na položajima Hotel Slavonija, Duga ulica, Šetalište D. Švaljega i Nama (Dizdar, Janošić i Krznarić Škrivanko 1999).

Vinkovce Tel Trznicu je prvi put istraživao S. Dimitrijević 1962. godine, zatim Gradski muzej Vinkovci 1976. i 1977. te Odsjek za arheologiju Filozofskog fakulteta u Zagrebu 1977. i 1978. godine (Dimitrijević 1979).

Većina objekata iz razdoblja ranoga neolitika su jame i jamski objekti – zemunice. Pronađena je jedna nadzemna kuća od kućnog lijepa na položaju Duga ulica 33, koja je ujedno i najstarija kuća ovoga tipa pronadna na području Hrvatske (Dizdar, Janošić, Krznarić Škrivanko 1999).

Starčevačka kultura datirana je od kraja 7. do kasnog dijela 6. tisućljeća pr. Kr. (Minichreiter i Krajcar Bronić 2006; Krajcar Bronić 2007) te se i ovo naselje može datirati okvirno u to razdoblje.

Za potrebe ovoga rada analizirano je 11 uzoraka keramike s položaja Nama, Jugobanka i Duga ulica 33, s iskopavanja 1977., 1978. i 1995. godine.

### 2.2.2.3. Sopot

Sopot je nalazište tel-tipa koje je smješteno 3 km jugozapadno do Vinkovaca, na desnoj obali rijeke Bosut (Krznarić Škrivanko 2013/2014). Elipsoidnog je oblika veličine 113x98 metara, uključujući jarak 115x150 metara te visine 3 metra (Dimitrijević 1968; Krznarić Škrivanko 2003). Naselje je bilo utvrđeno jarkom i drvenom palisadom (Dimitrijević 1979, Krznarić Škrivanko 2003; 2013/2014).

Nalazište je prvi put istraživao M. Klein 1939. i 1940. godine, zatim S. Dimitrijević 1957. i na kraju Gradski muzej Vinkovci od 1996. do 2008. godine (Krznarić Škrivanko 2013/2014).

S. Dimitrijević (1968; 1979) je podijelio naseobinske horizonte Sopota u tri faze, od kojih sve pripadaju sopotskoj kulturi, a kasnije je M. Krznarić Škrivanko (2003) dodala još jednu, najstariju fazu. Tel je bio naseljen više od tisuću godina u 5. tisućljeću pr. Kr. što potvrđuju radiokarbonski datumi (Obelić i sur. 2004; Krznarić Škrivanko 2006; 2013/2014).

Arheološki objekti pronađeni na ovom nalazištu uglavnom su podnice kuća, jame i rupe od stupova. Tijekom svih faza prisutne su nadzemne četverokutne kuće izgrađene u tehnici kućnog lijepa i organizirane u „ulice“ (Krznarić Škrivanko 2006; 2011).

Za potrebe ovoga rada, analizirano je 10 ulomaka keramike s iskopavanja od 2000. do 2005. godine, iz različitih objekata i dubina te ne predstavljaju materijal iz jednog vremena nego općenito iz razdoblja trajanja sopotske kulture, odnosno iz kasnoga neolitika. Tri su uzorka pripadala stupnju II-a (prva četvrtina 5. tisućljeća pr. Kr. (Obelić i sur. 2004)), a ostali stupnju III (sredina 5. tisućljeća pr. Kr. (Obelić i sur. 2004)).

#### **2.2.2.4. Bapska – Gradac**

Bapska-Gradac je tel- naselje koje se nalazi u blizini sela Bapska, nedaleko od Iloka, oko 3,5 km južno od desne obale Dunava, na padinama Fruške Gore (Burić 2011). Nalazište je smješteno na prapornoj uzvisini 188 metara nadmorske visine i površina mu je otprilike 35 000 m<sup>2</sup> (Burić 2015).

Arheološki nalazi iz Bapske skupljeni su već na samom početku 20. stoljeća, a prvo arheološko iskopavanje proveo je J. Brunšmid 1911. godine iskopavši nekoliko probnih sondi. Sljedeće iskopavanje proveo je R. R. Schmit 1938/1939. godine, a zatim S. Dimitrijević 1964. godine. Moderna istraživanje provodi Odsjek za Arheologiju Filozofskog fakulteta u Zagrebu od 2006. godine (Burić 2011, 2013/2014, 2015).

Kulturni sloj je debljine oko 5 metara i obuhvaća razdoblja od ranoga neolitika (starčevačka kultura), iako ovo nije potvrđeno iskopavanjima od 1964. godine na dalje, do kasnoga neolitika (sopotska kultura i vinčanska) i eneolitika (badenska kultura). Najduže razdoblje pripadalo je sopotskoj kulturi iz vremena srednjega i kasnoga neolitika (Burić 2011, 2014, 2015; Dimitrijević 1968).

Nalazište je bitno u smislu definiranja odnosa sopotske i vinčanske kulture i nastanka sopotske kulture jer se nalazi na istočnoj granici rasprostiranja vinčanske kulture, a također sadrži slojeve miješanja dviju kultura (Burić 2014, 2015; Dimitrijević 1968).

U novijim istraživanjima od 2006. godine otkriveni su ostatci nadzemnih kuća građenih tehnikom kućnog lijepa, a jedna je čak imala ukrašene zidove. Unutar kuća otkriveno je mnogo keramičkih ulomaka posuđa, kamenog oruđa, keramičkih utega, koštanih predmeta, keramičkih figurica, životinjskih kostiju, oruđa od opsidijana i predmeta (nakita) od spondilusa. Posljednji se svrstavaju u kategoriju luksuznih predmeta što ukazuje na bogatstvo i značenje stanovnika ovog nalazišta (Burić 2011, 2014). U gornjim slojevima vidljivo je izrazito miješanje sopotskog i vinčanskog materijala što govori u prilog tezi da su ove kulture bile istovremene i da je vinčanska kultura utjecala na razvoj sopotske (Burić 2014, 2015). Magnetometarska istraživanja pokazala su da je naselje na telu bilo je pravilno organizirano s kućama standardiziranih dimenzija od oko 12x5 metara (Burić 2014).

Radiokarbonski datumi za gornje (kasnovinčanske) slojeve Bapske datiraju ovo naselje u sredinu 5. tisućljeća pr. Kr. (Burić 2009; 2011; 2015).

Za potrebe ovoga rada analizirano je 30 ulomaka keramičkih posuda s iskopavanja 2006-2012. godine koje su pripadale slojevima vinčanske kulture.

#### **2.2.2.5. Slavča**

Slavča se nalazi oko 15 km sjeverno od Nove Gradiške i 1 km južno od Cernika na položaju gdje južni obronci Psunja prelaze u posavsku ravnicu. Nalazi se na brežuljku sa zaravnjenim platoom promjera 85x45 metara, na nadmorskoj je visini od 240 metara. Lokalitet je gradinskog tipa (Mihaljević 2014).

Prapovijesno naselje na položaju Slavča otkriveno je već 1907. godine i tijekom godina nalaze su skupljali brojni amateri i muzealci, no probna arheološka istraživanja provedena su tek 1997. godine (Odsjek za arheologiju Filozofskog fakulteta u Zagrebu), a sustavna istraživanja provodio je Arheološki odjel Gradskog muzeja Nova Gradiška od 1999. do 2012. godine (Mihaljević 2014).

Otkriveni su ostatci naselja sopotske kulture (od brezovljanskog tipa pa sve do eneolitika), lasinjske, kostolačke i vučedolske kulture. Istraženi objekti su uglavnom jamskog tipa (Mihaljević 2014).

Naselje iz vremena sopotske kulture sastojalo se od više većih i manjih jamskih objekata, natkrivenih prostora te od rova koji je imao obrambenu ulogu i služio je kao radni prostor. Pronađeni su i ostatci ognjišta, mnogo keramičkog materijala, kamenih alatki, žrvnjeva i kućnog lijepa (Mihaljević 2014).

Radiokarbonski datumi datiraju sopotsko naselje u 5. tisućljeće pr. Kr., i to u četiri faze – I. 4990.-4770. cal BC i 4960.-4770. cal BC; II. 4730.-4540. cal BC; III. 4450.-4320. cal BC i 4540.-4340. cal BC; IV. 4250.-4030. cal BC (Obelić i sur. 2004; Mihaljević 2014).

Za potrebe ovoga rada analizirano je 10 ulomaka keramike sopotske kulture s iskopavanja 1999., 2002. i 2003. godine, datiranih u 1. polovicu 5. tisućljeća pr. Kr.

### 2.2.2.6. Čepinski Martinci

Lokalitet Čepinski Martinci Dubrava nalazi se jugozapadno od Osijeka i Čepina, na trasi autoceste A5 Beli Manastir – Osijek – Svilaj (Kalafatić 2009).

Istraživanja na ovom lokalitetu proveo je Institut za arheologiju 2007. i 2008. godine u sklopu zaštitnih istraživanja na trasi autoceste A5 (Kalafatić 2009).

Pronađeni su ostatci iz vremena eneolitika, naselja lasinjske kulture i *Furchestich* keramike, rubni dio naselja, odnosno bunari Retz-Gajary kulture te naselje badenske kulture, zatim naselje i groblje iz brončanoga doba te naselje iz srednjega vijeka (Kalafatić 2009).

U okviru ovoga rada analizirana je keramika lasinjske kulture pa je ovdje najvažnije naselje iz toga vremena. Ono se nalazi na blago povišenom položaju i sastoji se od nizova nadzemnih kuća koje su pravilno poredane i orijentirane u smjeru istok – zapad. Tlocrt kuća je pravokutan, duže su od 15 metara i uglavnom su imale više prostorija, a ponekad i trijem. Najvjerojatnije su imale krov na dvije vode. Veće kuće imale su na južnom dijelu ukopan pravokutni prostor za skladištenje. Jame različitih veličina oko kuća i bunara vjerojatno su služile kao radni prostori (Kalafatić 2009).

Pronađeno je mnogo keramičkih posuda tipičnih za lasinjsku kulturu, zatim životinjske kosti, kameno oruđe te nekoliko bakrenih predmeta (Kalafatić 2009).

Naselje je radiokarbonski datirano u kraj 5. i početak 4. tisućljeća pr. Kr. (Kalafatić, neobjavljeno).

Za potrebe ovog rada analizirano je pet ulomaka žlica iz razdoblja lasinjske kulture.

### 2.2.2.7. Čeminac – Vakanjac

Čeminac-Vakanjac nalazi se Baranji, sjeverno od Osijeka, na trasi autoceste A5 na dionici Osijek – Beli Manastir.

Istraživanje na ovom lokalitetu provedeno je u sklopu zaštitnih istraživanja na dionici autoceste A5, 2014. i 2015. godine. Istraživanje je provodio Institut za arheologiju.

Nalazište se sastoji od dvije arheološke cjeline: prvi dio iskopa čini naselje eneolitičke kulture Retz-Gajary, dok na drugom, južnijem dijelu iskopa prevladavaju srednjovjekovni i novovjekovni nalazi (Kalafatić i Hulina 2015).

Najveći dio arheoloških struktura (jama) pripada naselju iz vremena eneolitika (kultura Retz-Gajary). Ovo se naselje nalazilo na blago povišenom terenu i sastoji od nekoliko većih jama i više manjih, a dvije su velike zemunice s najvećim koncentracijama nalaza, a okružene su manjim jamama koje su mogle služiti za obavljanje svakodnevnih aktivnosti ili za zalihe, dok su velike zemunice mogle služiti i za stanovanje. Od nalaza prevladavaju ulomci keramičkih posuda i životinjske kosti, a pronađeni su i keramički pršljenovi, litika, opsidijan i bakreni predmeti. Pronađeno je i nekoliko vatrišta, a u jednoj od jama i ljudska lubanja i još nekoliko ljudskih kostiju (Kalafatić i Hulina 2015).

Nalazište je datirano dvama radiokarbonskim datumima u vrijeme oko 3600. god. pr. Kr. (neobjavljeno, Kalafatić, Hulina).

Za potrebe ovoga rada analizirano je 28 ulomaka eneolitičke keramike iz Čemincea.

#### **2.2.2.8. Ivandvor**

Ivandvor se nalazi u neposrednoj blizini Đakova, na trasi autoceste A5 Beli Manastir – Osijek – Svilaj.

Istraživanja na ovom lokalitetu proveo je Odsjek za arheologiju Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti 2006. i 2007. godine.

Istražena je površina od 141.750 m<sup>2</sup> i pronađeni su ostatci naselja iz neolitika (starčevačka i sopotska kultura), eneolitika (kultura Retz-Gajary), rimskoga vremena i srednjega vijeka, te ostatci kasnobrončanodobne keramike (Leleković 2008).

Materijal analiziran u ovom radu pripada vremenu eneolitika. Eneolitičko naselje nalazi se u jugozapadnom dijelu terena. Pronađeni su ostatci velike zemunice površine 280 m<sup>2</sup> i dubine 1,5 metara te mnoštvo manjih jama. Za zemunicu se pretpostavlja da je mogla služiti za stanovanje, dok su manje jame mogle biti radni prostori i prostori za skladištenje (Leleković 2008).

Pronađeno je mnogo ostataka keramičkih posuda, litike, životinjskih kostiju te nekoliko brončanih predmeta (Leleković 2008). Keramički materijal gotovo je identičan onome iz Čeminca-Vakanjca.

Za potrebe ovoga rada analizirano je 20 ulomaka keramičkih posuda iz vremena eneolitičke kulture Retz-Gajary.

### 3. PREHRANA U NEOLITIKU

#### 3.1. ISTRAŽIVANJE PREHRANE U PRAPOVIJESTI

Hrana je bilo koja tvar koja kad se konzumira daje organizmu energiju i gradivne tvari. Obično je biljnog ili životinjskog porijekla i sadrži esencijalne hranjive tvari kao što su ugljikohidrati, masti, proteini, vitamini i minerali (<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/212568/food>).

Za vrijeme neolitika prehrana ljudi značajno se promijenila u odnosu na prethodna razdoblja – umjesto lova, ribolova i skupljanja plodova, ljudi su počeli uzgajati biljke i životinje i svoju prehranu bazirati na tim proizvodima, što je i jedna od karakteristika koje čine takozvani „neolitički paket“ (npr. Çilingiroğlu 2005; Radović 2011; Težak-Gregl 2014; Whittle 1996).

Saznanja o prapovijesnoj prehrani dostupna su iz nekoliko izvora, a ovo poglavlje predstavlja skupljene podatke iz literature koji uključuju životinjske kosti, biljne ostatke, analize izotopa i lipida.

Najbrojniji i najvidljiviji nalazi su ostatci životinjskih kostiju, a javljaju se i ostatci biljaka. Ostali ostatci teže se detektiraju. Keramički materijal svojim oblicima može ukazivati na način pripreme i konzumacije hrane, a u posljednjih 30ak godina dostupne su metode analize organskih ostataka (lipida, proteina) iz keramičkih posuda, kamenih predmeta, sedimenata, ostacima zubi i zubnog kamenca (npr. Evershed 2008; Warriner i sur. 2014). Ljudske kosti također su informativne u vidu patoloških promjena te su pogodne za analize izotopa (npr. C, N, Sr) koji daju informacije o prehrani pokojnika (npr. Zavadny i sur. 2014, 2015; Lightfoot i sur. 2011).

Osim toga, indirektno podatke mogu dati i određeni predmeti kao što su udice, utezi za mreže, lovno oružje i sl. (npr. Dimitrijević 1979; Radović 2011; 2014).



### 3.2. ŽIVOTINJSKI OSTATCI

Najviše dostupnih podataka o prehrani neolitičkih populacija kako na našem prostoru tako i općenito, dolazi iz životinjskih kostiju. Uz iznimke, na našem prostoru se uglavnom radi o objavama samo životinjskih vrsta, no u novijim radovima (npr. Radović 2011; Miracle i Pugsley 2006; Orton i sur. 2016; Gasatra i Vander Linden 2018) donose se detaljne analize kostiju, a često i interpretacije načina korištenja životinja.

Osim toga koje su životinjske vrste bile prisutne na lokalitetu, postavljaju se i pitanja kao što su jesu li te životinje bile domesticirane ili divlje, koji je odnos vrsta, postoje li promjene na kostima koje bi ukazivale na način ubijanja, trančiranja, rezanje, paljenje (pečenje), kuhanje, zatim koji dijelovi su prisutni, gdje se nalaze ti određeni dijelovi i sl., a gledaju se i starosni profili prilikom klanja (npr. Radović 2011; Vigne 2008). Sve te informacije mogu pokazati na koji su se način iskorištavale pojedine životinjske vrste, ali i staništa – je li neko stanište bilo specijalizirano za čuvanje stada, za klanje, u kojoj sezoni se upotrebljavalo ili je možda bila lovna stanica (npr. Bonsall i sur. 2013; Vigne 2008).

#### 3.2.1. DOMESTIKACIJA ŽIVOTINJA

Jedna od bitnih promjena i obilježja neolitika je domestikacija životinja. Već za vrijeme paleolitika, postojalo je tzv. paleolitičko stočarstvo koje podrazumijeva kontroliran ulov životinja te zaštitu od grabežljivaca i prirodnih nepogoda, a prva domesticirana životinja bio je u istom razdoblju pas (Radović 2011).

Najstariji dokazi domestikacije ostalih životinja potječu s područja Bliskoga istoka, a datiraju se u razdoblje od prije 10500 godina (npr. Vigne 2008), a odražavaju se u promjeni sastava faune, te morfološkim promjenama na pojedinim vrstama (Vigne i sur. 2005). Najstarije domesticirane životinje su: ovca (*Ovis aries*), koza (*Capra hircus*), govedo (*Bos taurus*) i svinja (*Sus domesticus*) (Radović 2014; Vigne 2008).

Na naš prostor došle su sve zajedno, istovremeno s domesticiranim biljkama i keramikom kao dio neolitičkog paketa (npr. Forenbaher i Miracle 2005; Radović 2011).

Osim iskorištavanja domaćih životinja, zadržao se i lov na divlje životinje (Radović 2011).

### **3.2.1.1 Ovce i koze**

Ovce i koze čine najbrojnije ostatke na neolitičkim nalazištima (Bonsall i sur. 2013; Greenfield 2008; Radović 2011). Domesticirane su na Bliskom istoku i donesene su u Europu migracijama (Bonsall i sur. 2013; Gade 2000a; 2000b; Radović 2014).

Naročito od kasnoga neolitika često se grupiraju u mješovita stada jer ovce pasu, a koze brste pa su stoga kompatibilne za držanje zajedno (Radović 2011). Ono što je omogućilo i olakšalo domestikaciju ovaca je činjenica da one žive na određenom prostoru, no nemaju teritorij koji brane, a grupirane su u stada koja čine jedinke oba spola, a socijalna struktura omogućava da ih predvodi stočar kao dominantni pojedinac (Radović 2011).

Od ranoga neolitika najvjerojatnije su se uzgajale kako za meso tako i za mlijeko (Evershed i sur. 2008; Hendy i sur. 2018; Salque i sur. 2013).

### **3.2.1.2. Goveda**

Goveda su također domesticirana na Bliskom istoku što pokazuju istraživanja DNA, no nije isključeno miješanje s pragovedima (*Bos primigenius*) koja su živjela u Europi do 17. st. (Gade 2000c; Radović 2011).

Po kostima, domaća goveda se razlikuju od divljih manjom veličinom, iako se zbog seksualnog dimorfizma često preklapaju (Radović 2014).

Kao i ovce/koze uzgajala su se i za meso i mlijeko vjerojatno od ranoga neolitika (Evershed i sur. 2008; Salque i sur. 2013; Roffet-Salque i sur. 2012).

### **3.2.1.3. Svinje**

Najstariji nalazi domesticirane svinje također potječu s područja Bliskoga istoka (Gade 2000d). Smatra se da su u neolitiku većinom držane domaće svinje, no teško ih je prema kostima razlikovati od divljih (Orton i sur. 2016; Radović 2011; 2014). Nisu iskorištavane u značajnoj mjeri, no udio im se povećava prema kasnom neolitiku (npr. Orton i sur. 2016; Radović 2011; 2014).

### **3.2.2. STOČARSTVO I MODELI ISKORIŠTAVANJA STADA**

Stočarstvo se dijeli na tri osnovna tipa: sjedilačko, nomadsko i transhumantno.

Sjedilačko stočarstvo karakterizira smanjena pokretljivost stada unutar manjeg prostora što se odražava u veličini i produktivnosti životinja. Obično se ovako uzgajaju mješovita stada, a broj ovisi o sposobnosti vlasnika da im nabavi dovoljno hrane. Ovaj je tip stočarstva često uklopljen u mješovita gospodarstva gdje zemljoradnici drže manji broj životinja za rad, mužnju ili meso (Radović 2011; Halstead 1996).

Nomadsko stočarstvo karakterizira stalno nepravilno kretanje sa stokom u potrazi za novim pašnjacima. Ekonomija ovakvih stočara potpuno ovisi o životinjama. Pretpostavlja se da su se neolitičke populacije na takav način kretale prema jugoistočnoj Europi (Radović 2011).

Transhumantno stočarstvo karakterizira kretanje ljudi i stada između fiksnih ljetnih i zimskih pašnjaka, koji su uglavnom na višim nadmorskim visinama ljeti, a u nizinama zimi (vertikalno transhumantno stočarstvo). Stočari, osim pastira koji se brinu o stadima, žive sjedilački u nizini (Radović 2011).

Koji god tip stočarstva bio u pitanju, stada se mogu iskorištavati na različite načine: za meso, mužnju, snagu, vunu, odnosno za primarne (meso, kosti, koža) ili sekundarne (mlijeko, vuna, snaga) proizvode (Sherratt 1997; Greenfield 2002; 2010). Ovisno o tome za što se iskorištavaju, razlikuju se strategije gospodarenja stadom.

Postoje tri osnovna modela (Payne 1973) iskorištavanja koji se odnose uglavnom na ovce (i koze), a dobivaju se analizom starosnih profila stada.

a) radi mesa – veći dio mladih mužjaka zakolje se kad dosegnu svoj optimum težine (između 18 i 30 mjeseci), a samo se nekolicina zadržava radi razmnožavanja. Mlade ženke se ostavljaju na životu radi razmnožavanja, a kolju se kad im završi reproduktivni ciklus.

b) radi mlijeka – najveći broj životinja, naročito mužjaka, zakolje se u dobi od 6 do 9 mjeseci da bi se osigurao dovoljan prinos mlijeka, dok se većina ženki ostavlja zbog razmnožavanja i iskorištavanja mlijeka.

c) radi vune – održava se podjednaki broj mužjaka i ženki, a prinos novih životinja je vrlo ograničen. Provodi se i kastracija, a životinje se kolju u kasnijoj dobi kad se smanji kvaliteta

vune (Payne 1973; Greenfield 2002). Budući da se ovdje radi o neolitiku kad su ovce imale dlaku, a ne vunu, sasvim je sigurno da ovo nije bio razlog njihovoga držanja. .

Ipak, ovo su samo idealizirani modeli i u stvarnosti se gotovo uvijek kombinira iskorištavanje za primarne i sekundarne proizvode pa možemo pretpostaviti da je tako bilo i u neolitiku (Greenfield 2010; Radović 2011).

### ***3.2.3. ŽIVOTINJSKI OSTATCI S NALAZIŠTA U HRVATSKOJ***

Osteološkim analizama životinjskih kostiju određuje se kojoj vrsti pripadaju (taksonomija), starost jedinke u trenutku smrti, niz metrijskih vrijednosti koje pomažu utvrditi prije navedeno i samu veličinu životinje, patologije, tragovi gorenja i rezanja (Greenfield 2008; Radović 2011). No, problem je u tome što ove analize ne odražavaju uvijek stvarno stanje jer sačuvanost i način uzorkovanja utječu na rezultate – veće kosti se sačuvaju i skupljaju češće od manjih (Greenfield 2008; Orton i sur. 2016).

#### **3.2.3.1. Domaće životinje**

Od domaćih životinja u neolitiku na prostoru Hrvatske javljaju se ovca/koza, govedo, svinja i pas.

##### ***3.2.3.1.1. Istočna jadranska obala***

Na području istočne jadranske obale, tijekom cijeloga neolitika na svim lokalitetima prevladavaju ovca/koza. One su dobro prilagođene za takvu vrstu staništa što je vjerojatno razlog njihove prevlasti (Bonsall i sur. 2013; Gaastra i Vander Linden 2018; Manning i sur. 2013; Orton i sur. 2016).

U Veloj spili prevladavaju ovce/koze tijekom cijeloga neolitika, a javljaju se i svinja i govedo u kasnom neolitiku. Za ovce/koze iz srednjega neolitika napravljen je profil smrtnosti stada koji pokazuje da su se klale mlade, uglavnom muške životinje, a ženke su se klale nakon osme godine života. Profil je u skladu s Payneovim modelom za mužnju (Radović 2009; 2011).

U Zemunici, za ranoga neolitika, također su najbrojnije ovce, no njihov profil smrtnosti stada pokazuje da su bile uzgajane radi mesa. Također se javljaju goveda i svinje (Radović 2011; Šošić i sur. 2015).

U Grapčevoj špilji, za vrijeme kasnoga neolitika, također prevladavaju ovce/koze, a zatim goveda i svinje. Profili smrtnosti stada ukazuju na uzgajanje radi mesa, no nisu pouzdani. Do promjene dolazi tek u postneolitičkim horizontima kad se povećava broj kostiju infantilnih jedinki (Frame 2008). Zanimljivost ovoga lokaliteta je što u horizontu klasične hvarske kulture životinjski ostatci upućuju na kultne aktivnosti ili gozbe. Naime, mnoštvo kostiju velikih životinja koje nisu previše fragmentirane i odlagane su strukturirano, vjerojatno u jednom vremenu, pronađeno je u špilji zajedno s ljudskim kostima (Forenbaier i Kaiser 2008).

Na Crnom Vrilu, u ranom neolitiku, prevladavaju ovce, no zabilježen je i manji broj koza, goveda i svinja. Profil smrtnosti stada ovaca poklapa se s onim za iskorištavanje radi mesa (Radović 2009; 2011), dok se za koze može pretpostaviti neka druga funkcija, no za nju ne postoje dokazi (Radović 2011).

U Danilu, Pokrovniku (Legge i Moore 2011; Moore i sur. 2007), Smilčiću i Tinj-Podlivadama za vrijeme ranoga i srednjega neolitika također prevladavaju ovce i koze, a javljaju se goveda i svinje (McClure i Podrug 2016; Radović 2014).

Na području Istre situacija je vrlo slična. U Kargaduru prevladavaju ovce/koze čiji profil smrtnosti stada pokazuje da su najvjerojatnije držane radi mužnje, a javljaju se i goveda i svinje (Radović 2011). U Veloj peći u ranom neolitiku prevladavaju ovce, a kasnije, iako još uvijek prevladavaju ovce, javlja se veći broj koza. Također se povećava brojnost goveda, a naročito u kasnom neolitiku i svinja. Profili smrtnosti stada ovaca pokazuju iskorištavanje radi mužnje u srednjem i radi mesa u kasnom neolitiku. Mješovita stada ovaca i koza i povećanje brojnosti koza mogu upućivati na drukčiji način njihovog iskorištavanja (Radović 2011). U Pupićevoj peći tijekom cijeloga neolitika prevladavaju ovce, a u kasnom se javlja manji broj koza (Miracle i Pugsley 2006; Bonsall i sur. 2013), a profili stada ukazuju na iskorištavanja i za meso i za mlijeko (Miracle i Pugsley 2006; Rowley-Conwy i sur. 2013).

Općenito, iako tijekom cijeloga neolitika prevladavaju ovce/koze, primjećuje se pad u njihovoj učestalosti u srednjem, a naročito kasnom neolitiku. Tad se povećava učestalost goveda, a na kraju neolitika i svinja. Te promjene možda odražavaju promjene u načinu iskorištavanja stada

(za mužnju ili meso), društvene promjene ili promjene u okolišu (Bonsall i sur. 2013; Gaastra i Van der Linden 2018; Manning i sur. 2013; Radović 2011; Orton i sur. 2016).

Analize stabilnih izotopa (C i N) na dalmatinskim, istarskim, slovenskim i talijanskim neolitičkim nalazištima sugeriraju da su se tijekom cijeloga neolitika ovce/koze i goveda uzgajale na isti način, bez promjena u njihovoj prehrani, dok se način uzgoja svinja, odnosno njihova prehrana promijenila (Zavadny i sur. 2015).

### **3.2.3.1.2. Istočna Hrvatska**

U Istočnoj Hrvatskoj, odnosno Slavoniji situacija je nešto drukčija. Također, ovdje raspoložemo s mnogo manje podataka jer zooarheološke analize ili nisu napravljene ili nisu objavljene.

U Galovu, u ranom neolitiku, prevladavaju goveda, slijede ovce/koze, a javlja se i nešto svinja. Pretpostavlja se da su se uzgajali radi mesa (Trbojević Vukičević i Babić 2007).

U Zadubravlju, također u ranom neolitiku, zabilježeni su ostatci ovaca, koza, goveda i svinja (Minichreiter 1992), ali nisu navedeni detaljni rezultati analiza.

Sljedeći podaci su svi s lokaliteta sopotske kulture. Na Filipovici/Hermanovom vinogradu pronađeni su ostatci goveda (Radović 2014). Na Sopotu prevladavaju svinje, slijede goveda i na kraju ovce/koze (Krznarić-Škrivanko 2013/2014). Na lokalitetu Slavča prevladavaju ovce/koze, a gotovo je jednak broj goveda i svinja (Miculinić i Mihaljević 2003). Autori smatraju da su goveda imala veću važnost od ovaca/koza jer daju više mesa te da su se životinje iskorištavale i za meso i za mužnju. U Radovancima su zabilježena goveda (Balen i Potrebića 2005), a u Dubovu-Košnu prevladavaju goveda, a ima i svinja i ovaca/koza (Marijan 2005). U Bapskoj među životinjskim ostacima prevladavaju goveda, slijede svinje i zatim ovce/koze (Krištofić 2014).

Općenito zbog malo podataka na samom teritoriju današnje Hrvatske, ne mogu se pratiti nikakvi općeniti trendovi, osim možda da uglavnom, tijekom neolitika, prevladavaju goveda.

No na širem prostoru Karpatske kotline, takvi trendovi postoje. U Mađarskoj, u ranom neolitiku (kultura linearno-trakaste keramike) najbrojnije su ovce/koze, a slijede svinje i goveda, zatim divlje životinje kao što su pragoveda, jeleni, srne i magarci; u srednjem neolitiku goveda postaju dominantna, a u kasnom povećava se i broj svinja i učestalost divljih životinja (Bartosiewicz

2005; Manning i sur. 2013). Slična je situacija i u Srbiji (Greenfield 2008; Lazić 1988). Općenito, na području zapadnog dijela jugoistočne Europe, za vrijeme ranoga neolitika relativno je velik udio divljih životinja (naročito na području Željeznih Vrata i Panonske nizine), a ovisno o području različiti su udjeli goveda i ovca/koza te se javlja nešto malo svinja. U srednjem neolitiku uglavnom prevladavaju goveda te se povećava udio svinja, dok je u kasnom situacija slična srednjem neolitiku, s malim povećanjem udjela svinja (Orton i sur. 2016)

Tradicionalno se smatralo da za vrijeme eneolitika dolazi do takozvane „revolucije sekundarnih proizvoda“ koja uključuje upotrebu životinja za rad, vunu i mlijeko što bi dovelo do njihova povećanog uzgoja, posebno goveda (Bognar-Kutzian 1972; Bökönyi 1974; Sherratt 1981, 1983), no danas se zna da se mlijeko upotrebljavalo već u neolitiku (npr. Evershed i sur. 2008) te revolucija sekundarnih proizvoda u ovakvom obliku ne stoji.

Ostatci životinjskih kostiju iz eneolitičkih nalazišta objavljeni su iz vrlo malog broja hrvatskih nalazišta te pokazuju da dominiraju ostatci goveda (Balen 2005; Miculinić i Mihaljević 2003; Trbojević-Vukičević i sur. 2011).

### **3.2.3.2. Lov i divlje životinje**

Lov je u neolitiku izgubio na važnosti u odnosu na prethodna razdoblja što se očituje u maloj zastupljenosti divljih životinja na neolitičkim nalazištima (Radović 2011; 2014), a dobio je na važnosti u kasnom neolitiku, vjerojatno uslijed promjene klime, vegetacije, ili društvenih promjena (Bonsall i sur. 2013; Radović 2011). Na nekim nalazištima iz ranoga neolitika zabilježen je vrlo velik broj divljih životinja (Orton i sur. 2016), no to su nalazišta na području Željeznih vrata i Srbije, te nalazišta danilske/vlaške na području Krasa.

Najčešće se lovio jelen, a tragovi na kostima uglavnom ukazuju na to da su se trančirali izvan naselja, a donosili su se samo određeni komadi. Rogovlje se koristilo kao alatke ili trofeji (Radović 2014).

Zabilježen je i lov na ptice i zvijeri (Radović 2011).

Svinje, iako se smatra da su se u neolitiku uglavnom uzgajale, teško se razlikuju od divljih (Radović 2011; 2014).

### **3.2.3.2.1. Istočna jadranska obala**

Podatci za ovo područje potječu s nekoliko lokaliteta i na većini njih lov nije imao veću važnosti, iako postoje iznimke.

Najčešća lovna životinja bio je obični jelen, a zatim srna, na svim lokalitetima (Radović 2011; 2014).

U Veloj spili zabilježeni su ostatci jelena, srne, divlje svinje, ježa, lisice i zeca, u Zemunici jelen, srna, ris i zec (Radović 2011), u Grapčevoj špilji zabilježeni su jeleni, srne, kozorozi, divlje svinje, zečevi, kune i psi (Frame 2008), a u Danilu jelen i zec (Moore i sur. 2007). Slična situacija zabilježena je i u Crnom Vrilu (Radović 2011), Pokrovniku, Smilčiću (Legge i Moore 2011; McClure i Podrug 2016; Moore i sur. 2007), Tinj-Podlivadama (McClure i Podrug 2016; Radović 2014).

Zabilježeni su i ostatci ptica koje su se lovile tijekom cijeloga neolitika, no udio im je zanemariv. Tako su npr. na Crnom Vrilu pronađeni ostatci čaplje, rode, guske, patke, fazana, tetrijeba, jarebice i kokoši (Malez 2009), a iste se ptice sporadično javljaju i na drugim lokalitetima (Radović 2014).

U Istri, primjerice na Kargaduru, Veloj peći (Radović 2011) i Pupićevoj peći (Miracle i Pugsley 2006), zabilježeni su jeleni, srne i zečevi.

Situacija je na gotovo čitavoj jadranskoj obali ista, no zanimljivo je da na području Krasa postoje neka nalazišta gdje prevladavaju divlje životinje, kao što su Mala Triglavca, Tartaruga, Zingari i Trhlovca. Smatra se da su to bila privremena boravišta lovaca koji su tu boravili tijekom svojih lovnih pohoda (Bonsall i sur. 2013; Orton i sur. 2016).



### **3.2.3.2.2. Istočna Hrvatska**

Za ovo je područje dostupno mnogo manje podataka, no situacija je prilično slična onoj u Dalmaciji. Tako su u Galovu pronađeni ostatci jelena, srne i psa (Trbojević Vukičević i Babić 2007), u Zadubravlju jelen, zec, pas i kuna (Minichreiter 1992), na Hermanovom vinogradu jelen (Radović 2014), na Sopotu zec, guska i lisica (Krznarić-Škrivanko 2013/2014), a na Slavči jelen, zec i pas (Miculinić i Mihaljević 2003).

Na području Srbije i Mađarske, za vrijeme ranoga neolitika zabilježeni su i ostatci divljeg magarca, no kasnije on nestaje (Lazić 1988; Manning i sur. 2013).

Budući da se ovaj prostor, više nego Dalmacija veže uz srednju Europu i područje Balkana, bitno je spomenuti da je u srednjoj Europi lov nešto zastupljeniji, naročito u kasnom neolitiku, najvjerojatnije zbog klime/vegetacije i društvenih odnosa (Manning i sur. 2013).

### **3.2.3.3. Ribolov i skupljanje školjaka i puževa**

Ribolov je bio prilično važna grana gospodarstva u mezolitiku, no u neolitiku je izgubio na značenju (npr. Radović 2011, Lightfoot i sur. 2011). Ipak, ostatci riba na neolitičkim nalazištima uz morsku obalu su česti, kao i nalazi udica (Batović 1979).

Ne zna se jesu li se ribe hvatale uz obalu ili na otvorenom moru, no jedini zabilježeni nalaz životinje koja živi na otvorenom moru je nalaz dupina iz Vele spile. Ondje je pronađen i ostatak sredozemne medvjedice. Jedino nije sigurno jesu li ti ostaci doista rezultat lova ili je truplo životinje pronađeno na obali i doneseno u špilju (Radović 2011).

U kopnenom dijelu, lovila se riječna riba. Ostatci su zabilježeni na Sopotu (Krznarić-Škrivanko 2013/2014), Galovu i Zadubravlju (Radović 2014), a na ribolov ukazuju i ostatci udica, harpuna i utega za mreže (Dimitrijević 1979).

Također su se skupljale morske (i slatkovodne) školjke i puževi (Radović 2014).

Ipak, analize izotopa na kostima neolitičkih ljudi pokazale su da je morska hrana činila vrlo mali dio njihove prehrane, čak i kad su živjeli uz more. Naime, analiza kostiju mezolitičkih i neolitičkih kostura iz Vele spile pokazala je da dok su mezolitičke populacije svoju prehranu temeljile na morskim izvorima, u neolitiku je ona imala vrlo malu ulogu te se ne može detektirati analizom izotopa (Lightfoot i sur. 2011). Takav je i općeniti trend u neolitiku Europe

– prehrana se počinje oslanjati na kopnene izvore, odnosno domesticirane životinje i biljke (Lightfoot i sur. 2011).

Kopneni puževi iz roda *Helix* zabilježeni na neolitičkim nalazištima ne čine značajan udio u prehrani (Radović 2014).

### **3.3. BILJNI OSTATCI**

Podaci o korištenju biljaka na našim neolitičkim nalazištima mnogo su oskudniji od onih o životinjama. Biljni se nalazi naime, ne sačuvaju u tolikoj mjeri i naročito u starijim istraživanjima često su ih propuštali skupljati i donosili su samo indirektno zaključke na temelju alata kao što su kamene sjekire, srpovi, motike ili žrvnjevi (Radović 2011). Danas, kad se sedimenti flotiraju i prosijavaju, dostupno je više podataka.

O biljnoj hrani mogu se crpiti podaci i iz kostiju (izotopi) i zubi, indirektno, npr. iz patoloških promjena kao što je karijes ili direktno u obliku ostataka primjerice fitolita, škroba ili lipida u zubnom kamencu (npr. Henry 2012). Također, analizama polena može se utvrditi cjelokupna vegetacija (Radović 2011; Reed i sur. 2017).

Biljna hrana može se podijeliti u dvije kategorije, kao i životinjska, na domesticirane biljke koje su uzgajali zemljoradnici i divlje koje se uglavnom sastoje od različitog voća i nisu imale značajan udio u prehrani.

#### **3.3.1. DOMESTIKACIJA BILJAKA**

Prve biljke domesticirane na području Bliskoga istoka otprilike u 9. tisućljeću pr. Kr. bile su žitarice, jednozrna (*Triticum monococcum*) i dvozrna pšenica (*Triticum dicocum*) te ječam (*Hordeum vulgare*), a nešto kasnije pojavile su se i heksaploidna (krušna) pšenica (*Triticum aestivum*), raž (*Secale cereale*) i zob (*Avena sativa*) (Radović 2011; Zohary i sur. 2012).

Vrlo rano pojavile su se i mahunarke: grašak (*Pisum sativum*), leća (*Lens culinaris*), grah (*Phaseolus vulgaris*) i bob (*Vicia faba*) (Zohary i sur. 2012).

Žitarice i mahunarke sadile su se naizmjenično na istim poljima jer mahunarke nadoknađuju dušik iz zemlje (Radović 2011; Zohary i sur. 2012).

U Europu su domesticirane biljke došle u paketu zajedno sa životinjama i keramičkim posudama na početku neolitika (Zohary i sur. 2012).

### ***3.3.2. BILJNI OSTATCI NA NEOLITIČKIM NALAZIŠTIMA HRVATSKE***

#### **3.3.2.1. Domesticirane biljke**

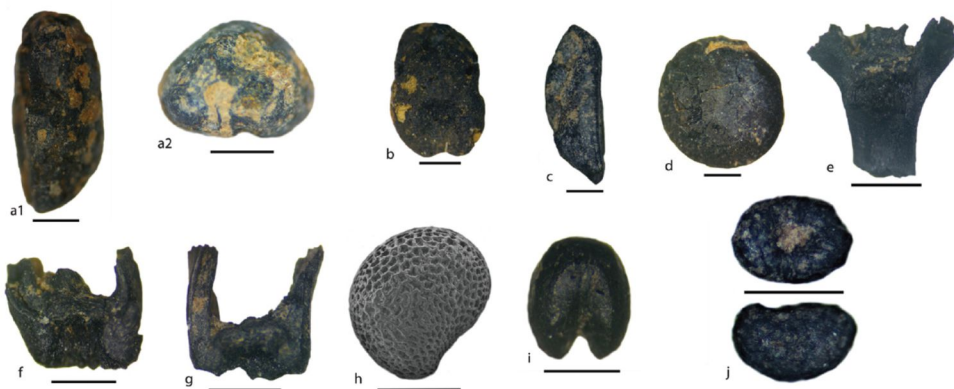
Općenito u Hrvatskoj, na obalnom prostoru i u unutrašnjosti tijekom cijeloga neolitika najčešći su ostatci jednozrne (einkorn) i dvozrne (emmer) pšenice i ječma, od mahunarki graška i leće te lana koji se mogu pronaći u obliku karboniziranih ostataka (slika 3.1) (Radović 2011; Reed 2015; 2017). Način uzgoja, a ni vrste nisu se značajno mijenjale tijekom neolitika, a ni eneolitika, a nema ni značajnih razlika između kontinentalne i primorske Hrvatske (Reed 2017).

Ostatci jednozrne i dvozrne pšenice pronađeni su na nalazištima Kargadur, Gromače-Brijuni u Istri (Vitasović 2011), Crno Vrilo (Šošćarić 2009), Tinj-Podlivade, Danilo-Bitinj, Pokrovnik (Moore i sur. 2007, Reed i Colledge 2016) i Grapčeva špilja (Borojević i sur. 2008) u Dalmaciji tijekom cijeloga neolitika. Prisutni su također i raž, zob, heksaploidna (krušna) pšenica, proso i lan (Reed 2015; Reed i Colledge 2016; Reed i sur. 2017; Radović 2011).

Nalazi mahunarki graška, leće i boba također su zabilježeni u Dalmaciji, npr. u Grapčevoj špilji (Borojević i sur. 2008), Danilu i Pokrovniku (leća i grašak) (Moore i sur. 2007; Reed i Colledge 2016).

U Čistoj Maloj – Velištaku, iz vremena kasnoga neolitika, među ostacima biljaka prevladava ječam (93%), a pronađeni su i emmer, einkorn i heksaploidna pšenica, leća, grašak, lan i grahorica (Reed i Podrug 2016).

U Slavoniji, na nalazištima Ivandvor-Gaj, Tomašanci-Palača i Brezovljani pronađeni su ostatci emmer i einkorn pšenice, ječma, leće, graška i lana (Reed 2015; Reed i sur. 2017).



Slika 3.1. Karbonizirana zrna žitarica i divljih biljaka (preuzeto iz: Reed i sur. 2017, fig. 4)

Na sopotskim nalazištima Slavča, Sopot i Ravnjaš dominiraju emmer i einkorn pšenica, a prisutni su i ječam, novi tip pšenice te leća i grašak, u Sopotu je pronađena i sjetvena kukavičica (*Lathyrus sativus*), u Ravnjašu grahorica (*Vicia ervilia*) te male količine lana u Sopotu i Slavči (Reed i sur. 2017). Emmer i einkorn pšenica pronađene su i u Bapskoj (Burić 2011).

Zanimljivi su podaci sa Sopota gdje je analizom polena korova utvrđeno da su se jednozrna pšenica i proso uzgajali kao ljetni, a dvozrna pšenica kao ozimi usjev (Krzrnarić-Škrivanko 2013/2014).

Na eneolitičkim nalazištima u Slavoniji najčešće su einkorn i emmer pšenica, dok je u Slavči i Čemincu-Vakanjcu pronađen i velik broj krušne pšenice. Pronađeni su i ostatci ječma (Slavča, Čepinski Martinci, Potočani, Pajtenica-Velike Livade, Barbarsko, Čeminac-Vakanjac, Tomašanci-Palača, Vučedol, Đakovo-Franjevac i Vinkovci), klipastog muhara (*Sertaria italica*) (Čeminac-Vakanjac, Lasinja, Potočani, Vučedol, Slavča), prosa i različitih tipova pšenice (Đukić 2014; Reed 2017), u Čemincu-Vakanjcu pronađen je i lan (Reed 2017). Iako se način uzgoja, a ni vrste žitarica između neolitika i eneolitika ne razlikuju značajno, može se primijetiti da je u eneolitiku prisutan nešto veći broj vrsta žitarica. Razlike se mogu pripisati i stanju sačuvanosti ili metodologiji iskopavanja jer se još uvijek na svim lokalitetima radi s vrlo malim uzorcima.

### 3.3.2.2. Divlje biljke

Osim domesticiranih biljaka koje su se sustavno uzgajale, dostupna je i druga biljna hrana u obliku divljih plodova, najčešće voća koje je zabilježeno na nekoliko lokaliteta. Tako su u Kargaduru pronađeni ostatci kupine (Komšo 2005), u Danilu kupine i pistacija, u Pokrovniku drijena, ružinog šipka, crne bazge i kupina (Moore i sur. 2007; Reed i Colledge 2016), u Grapčevoj špilji boroica, badema i grožđa (Borojević i sur. 2008), u Čistoj Maloj – Velištaku pronađeni su ostatci crvenog drijena, šipka i kupina (Reed i Podrug 2016).

Crveni drijen (*Cornus mas*), šumska mjehurica (*Physalis alkekengi*), divlja trešnja i bazga pronađeni su u Sopotu i Slavči te kupina (*Rubus fruticosus*) u Ravnjašu, Slavči i Đakovo-Franjevcu (Reed 2017; Reed i sur. 2017).

Može se pretpostaviti da su neolitički ljudi skupljali i neke druge plodove čiji se ostaci nažalost nisu očuvali do danas.

### 3.4. MLIJEKO I MLIJEČNI PROIZVODI

Upotreba mlijeka daje određenu prednost zajednicama koje ga koriste. Naime, u prerađenom obliku kao što je primjerice sir ili jogurt, ono se može sačuvati tijekom dužeg vremena i tako predstavlja izvor hrane i u doba kad ništa drugo nije dostupno, a također je jednostavno za transport. Osim toga, mali broj životinja može prehraniti veći broj ljudi na duže vrijeme nego kad se životinje samo ubijaju radi mesa (npr. Curry 2013; Greenfield 2010; Sherratt 1997).

Mlijeko se sastoji od masti, proteina i mliječnog šećera ili laktoze. Laktoza se u probavnom traktu razgrađuje na jednostavne šećere glukozu i galaktozu s pomoću enzima laktaze. Međutim, većina suvremene svjetske populacije u odrasloj dobi ne može probaviti laktozu, a tu sposobnost izgube ubrzo nakon što prestanu konzumirati majčino mlijeko (između 2. i 4. godine života). Kod samo 35% današnje svjetske populacije ta se sposobnost zadržala i u odrasloj dobi u obliku genske mutacije za toleranciju laktoze (LP (engl. *lactase persistance*) gen). Većina te populacije je europskog porijekla te u značajno manjem broju iz afričkih i azijskih stočarskih zajednica. U današnjoj Europi najviše ljudi s mutacijom živi na sjeveru gdje njihov postotak doseže gotovo 100%, dok je na jugu Europe od 50 % na više (Burger i sur. 2007; Curry 2013; Itan i sur. 2009).

Genetička istraživanja pokazala su da europske mezolitičke i najranije neolitičke populacije nisu imale LP mutaciju, što bi značilo da se pojavila kasnije (Burger i sur. 2007), a statistički model pokazuje na područje srednje Europe, vjerojatno današnje Mađarske, u populaciji kulture linearnotrakaste keramike prije oko 7500 godina. To je oblik mutacije koji mijenja samo jedan nukleotid i specifična je za Europu. Zbog svoje jake pozitivne selekcije vrlo se brzo proširila prema sjeveru Europe, zajedno s neolitikom, da bi prije oko 5000 godina, za vrijeme ranoga brončanog doba, prevladala na području srednje i sjeverne Europe (Burger i sur. 2007; Curry 2013; Itan i sur. 2009).

Širenje LP gena jedan je od najboljih zabilježenih primjera kulturno-genetske ko-evolucije. Naime, populacije koje su imale gen za LP vjerojatno su se počele intenzivnije baviti stočarstvom i mljekarstvom jer nisu imale problema s konzumacijom mlijeka, a isto tako u stočarskim je populacijama postojao jak selekcijski pritisak u korist toga gena i ubrzo su se proširili i gen i mljekarstvo (Burger i sur. 2007; Itan i sur. 2009)

Dugo vremena bilo je prihvaćeno Sherrattovo mišljenje da je upotreba mlijeka (naročito u većoj mjeri) započela za vrijeme tzv. revolucije sekundarnih proizvoda u vrijeme eneolitika (Sherratt

1981; 1983; 1997), no novija istraživanja su pokazala da je počelo i mnogo ranije, od samog početka neolitika (npr. Evershed i sur. 2008; Salque i sur. 2012).

Kad je A. Sherratt iznio svoju teoriju revolucije sekundarnih proizvoda oslanjao se na arheološke dokaze kao što su figuralni prikazi, koštani ostatci ili ostatci predmeta vezanih uz sekundarne proizvode, primjerice ostatci keramičkih posuda ili dijelova tkalačkih stanova, zaprega i slično (Sherratt 1997).

Najstariji figuralni prikaz koji se povezuje s mljekarstvom i mužnjom krava je špiljski crtež iz Teshuinata II u Libiji iz 5. tisućljeća pr. Kr. (slika 3.2) (Dunne i sur. 2012), a zatim dosta kasnije cilindrični pečat iz Iraka iz perioda Uruka (kasno 4. tis. pr. Kr.) koji prikazuje stado goveda, kolibe s teladi i posude koje se povezuju s mlijekom. Nešto kasniji je prikaz iz hrama Nin-Hursag u Tell el-Ubaidu, Irak (sredina 3. tisućljeća pr. Kr.). Reljef prikazuje mužnju krava, prikazani su i ljudi s posudama, vjerojatno za mlijeko (Sherratt 1997). Prikazi mužnje na isti način poznati su i iz Kiša (ranodinastičko razdoblje), Egipta (staro kraljevstvo) i Krete (minojsko razdoblje), a cijevi za puhanje u rektum ili vaginu životinja da se potakne refleks za puštanje mlijeka pronađene su u badenskoj kulturi i u južnoj Rusiji (Sherratt 1997).



Slika 3.2. Špiljski crtež iz Teshuinata II u Libiji s prikazom mužnje (Dunne i sur. 2012)

Kao dokazi za upotrebu mlijeka uzimali su se i određeni oblici keramičkih posuda, na primjer posude s rupicama – cjedila iz europskog neolitika i „lonci za mlijeko“ iz bodrogrereszturske kulture (Bogucki 1984; Craig i sur. 2003; Salque i sur. 2013). Takozvani „lonci za mlijeko“ dobili su ime i pripisanu funkciju prema obliku i sličnosti s posudama kakve su se

upotrebljavale za mlijeko u Mađarskoj u posljednjih nekoliko stotina godina (Craig i sur. 2003). Za neke od ovih posuda dokazano je da su služile za držanje/preradu mlijeka i mliječnih proizvoda, dok kod drugih ime ne odgovara funkciji. Neoprezno povezivanje takvih etnografskih analogija u najmanju je ruku problematično.

U dijelu rada o životinjskim ostacima bilo jer riječi o dokazima iz životinjskih kostiju, odnosno načinu na koji se profili ubijanja stada mogu upotrijebiti da bi se saznalo je li stado uzgajano radi mesa ili mlijeka.

Nijedan od tih dokaza nije sasvim pouzdan, a s današnjom tehnologijom i mogućnostima, najpouzdaniji dokazi dolaze iz analiza organskih ostataka s keramičkih posuda i zubnog kamenca te ostalih kemijskih analiza, npr. analize izotopa kalcija na kostima (Reynard i sur. 2011), DNA testovi za gen za proizvodnju enzima laktaze ili testiranje zubnog kamenca na proteine iz mlijeka (npr. Warriner i sur. 2014). Također se mogu raditi na keramici (npr. Craig i sur. 2000) (ili nekom drugom materijalu koji se koristi svakodnevno), i tada se analiziraju lipidi ili proteini koji su se sačuvali u obliku organskog ostatka.

Mlijeko i mliječni proizvodi sigurno su se upotrebljavali u neolitiku, uključujući i područje današnje Hrvatske što pokazuju kako indirektno profili stada životinja (Radović 2011), tako i direktni dokazi mliječnih masti na keramici (npr. Copley i sur. 2003; 2005, 2005a-c; Craig i sur. 2003; 2005; Evershed i sur. 2008; Salque i sur. 2013), u kontekstu danilske/vlaške kulture upotreba mlijeka je dokazana u Maloj Triglavci na slovenskom Krasu (Budja 2014; Budja i sur. 2013; Šoberl i sur. 2008), a na hrvatskim nalazištima u Pokrovniku, Danilu (McClure i sur. 2018) i Nakovani (Debono Spiteri 2012) te na enolitičkim nalazištima (Miloglav 2011), a dokazano je i na neolitičkim posudama u različitim dijelovima svijeta – Bliskome istoku, jugoistočnoj Europi, srednjoj i sjevernoj Europi, sjevernoj Africi.

Najstarija upotreba mlijeka dokazana je na području Bliskoga istoka (sjeverozapadna Anatolija) (Evershed i sur. 2008.) od vremena 7. tisućljeća pr. Kr., zatim u ranom neolitiku (kultura impreso-keramike) u Dalmaciji (McClure i sur. 2018), u 6. tisućljeću pr. Kr. u sjevernoj Europi (Salque i sur. 2013).

Osim navedenih, mnoge studije istraživale su samu upotrebu mlijeka npr. od neolitika u Velikoj Britaniji (Copley i sur. 2003; 2005; 2005a; 2005b), u sjevernoj Africi u 5. tisućljeću pr. Kr. (Dunne i sur. 2012.; 2013; 2017), u Mađarskoj i Rumunjskoj u vrijeme kulture Körös – Criș (Craig i sur. 2005) ili upotrebu mlijeka i testiranje određenih tipova posuda, npr. Craig i sur.



(2003) testirali su tzv. “lonce za mlijeko” bodrogkereszturske kulture, no nisu pronašli dokaze da su se oni stvarno upotrebljavali za mlijeko te cjedila iz kulture linearnotrakaste keramike koja su sadržavala tragove mliječnih masti (Salque i sur. 2013).

Osim lipida objavljene su i analize proteina na ostatcima iz keramičkih posuda (npr. Craig i sur. 2005), ali i zubnog kamenca (npr. Warriner i sur. 2012).

### **3.5. OSTALO**

U ostale namirnice mogu se ubrojiti na primjer gljive, jaja i med, koje su prapovijesni ljudi mogli skupljati i upotrebljavati za jelo.

Za med se može pretpostaviti da se na neki način upotrebljavao u neolitiku. Naime, analizama organskih ostataka na keramici zabilježeni su ostaci pčelinjeg voska (npr. Charters i sur. 1995; Mayyas i sur. 2010; Regert i sur. 2001; Roffet-Salque i sur. 2015). On je najvjerojatnije služio kao izolacija, da se posudu učini vodonepropusnom (npr. Charters i sur. 1995; Kimpe i sur. 2002; Mayyas i sur. 2010), no za neke posude se smatra da su mogle služiti kao cjedila za med. Iako ovo ne dokazuje direktno da se med upotrebljavao kao hrana, da bi se dobio pčelinji vosak, potrebno je prvo izvaditi med, koji se tom prilikom mogao upotrijebiti za hranu ili piće (Mayyas i sur. 2010; McGovern i sur. 2004; Regert i sur. 2001). Pčelinji vosak dokazan je u Hrvatskoj u eneolitiku u Đakovu (Stern 2011) i na Ervenici i Damića gradini (Miloglav 2011) te također u neolitiku.

## 4. ANALIZA ORGANSKIH OSTATAKA

### 4.1. ORGANSKI OSTATCI NA KERAMICI

Organski ostatci na arheološkom nalazištu najčešće se javljaju u obliku kosti, ostataka biljaka (drvo, ugljen, karbonizirane sjemenke), zatim različitih smola, ljepila, ponekad vlakana ili pigmentata (Goffer 2007). No javljaju se i u obliku manje primjetnih biljnih ili životinjskih ostataka kao što su masti, ulja, smole ili voskovi te potpuno nevidljivih ostataka u obliku kemijskih spojeva kao što su lipidi, proteini, DNA, ugljikohidrati i alkaloidi (Eerkens 2007; Evershed 1993; Goffer 2007; Pollard 2005, Stacey 2009). Budući da ovakve spojeve nije moguće detektirati tradicionalnim arheološkim metodama, za njihovu analizu koriste se metode analitičke kemije i biokemije, koje se oslanjaju na koncept arheoloških biomarkera (npr. Dunne i sur. 2018; Evershed 1993; 2008).

Arheološki biomarkeri su tvari koje se nalaze u organskim spojevima, a pružaju informacije o ljudskim aktivnostima u prošlosti, što znači da je s pomoću tih tvari moguće detektirati organizme (i druge organske supstancije) koje su ljudi iskoristavali u prošlosti. Neki od biomarkera su masne kiseline, peptidi, aminoskislone, ulomci DNA te različiti ketoni, alkoholi i drugi ugljikovodici (Dunne i sur. 2018; Evershed 1993; 2008).

Najčešći biomarkeri koji se upotrebljavaju u kontekstu analize keramike su lipidi, odnosno masne kiseline te u nešto manjoj mjeri proteini koji se obično detektiraju s pomoću peptida i aminokiselina (Eerkens 2007; Evershed 1993; 2008). Razlog tome je činjenica da se oni relativno dobro i dugo očuvaju u arheološkom kontekstu.

Očuvanje organske materije uvelike ovisi o uvjetima iz okoliša kao što su temperatura, vlaga, svjetlost, prisutnost kisika ili prisutnost mikroba. Najpogodniji uvjeti su pustinjski, vrlo vlažni (npr. močvare, jezera) te bilo kakvi anoksični uvjeti (bez kisika, u takve uvjete ubrajaju se i vode). Veliki utjecaj ima i način na koji se predmet (u ovom slučaju keramička posuda) koristio, koliko dugo i koliko intenzivno te kako je tretiran nakon iskopavanja (Stacey 2009; Evershed 2008).

Na keramičkim posudama organski ostatci se mogu sačuvati u tri oblika (Evershed 2008; Gregg 2009; Stacey 2009):

1. Kao ostatci samog sadržaja posude. To je vrlo rijetko te se sačuva samo u posebnim uvjetima (npr. kanopske posude iz Egipta (Ribenchini i sur. 2009) u pustinjским uvjetima).

2. Kao vidljivi ostatci na unutarnjim ili vanjskim stijenkama posude. Takvi ostatci najčešće su karbonizirani ostatci hrane („neuspjelog kuhanja“), ljepljiva, impregnacije, dekoracije ili čađe, često se sačuvaju smole, voskovi i bitumeni (Evershed 2008). Iako mnogo češći nego prvi i ovi su ostatci prilično rijetki, naročito u našoj klimi. Oni također mogu poslužiti za radiokarbonsku dataciju (Oudemans i sur. 2007).

3. Kao nevidljivi ostatci apsorbirani unutar stijenci posude. Ovakvi ostatci najčešći su i sačuvaju se u više od 80% posuda (Evershed 2008; Stacey 2009), no ponekad je teško doći do njih. Najčešće se analiziraju lipidi te u nešto manjoj mjeri proteini.

## **4.2. POVIJEST ISTRAŽIVANJA**

### ***4.2.1. U SVIJETU***

Danas su analize organskih ostataka uobičajena metoda koja se koristi već tridesetak godina s dobro razvijenom metodologijom.

Prve kemijske analize na keramici napravljene su već sredinom 19. st. kad je francuski geolog i kemičar A. Brongniart 1844. god. objavio listu elemenata koji sačinjavaju keramičke posude iz različitih razdoblja diljem svijeta, a zatim je Th. W. Richards 1895. god. analizirao četiri atenske posude, dobio različite elemente od kojih se sastojala keramika, no nije objasnio ni metodologiju ni rezultate (Gregg 2009).

Do posljednje četvrtine 20. st. objavljeno je vrlo malo radova o analizama organskih ostataka na keramici. M. Berthelot je 1906. god. analizirao talog s galo-rimskih posuda iz Reimsa te je pronašao tragove palmitinske, stearinske i oleinske kiseline koje je pripisao biljnom ulju. 1930ih objavljeno je nekoliko radova: u radu iz časopisa *Nature* (1930, bez navedenih autora), objavljeno je da se „spaljena mast“ koristila za glaziranje posuda američkih Indijanaca, a Hackfort 1931. i Forbes 1936. god. pronašli su tragove bitumena na keramici iz Ura (Gregg 2009).

No tek od 1970ih i razvoja analitičke i informatičke tehnologije, moglo se pristupiti ozbiljnijim analizama. Prvi objavljeni rad u kojem se analiziraju organski ostatci metodom plinske kromatografije je rad Thorntona i suradnika iz 1970. god. u kojem je analiziran sadržaj „*bog buttera*“ (Evershed 2008; Debono Spiteri i sur. 2011), a prvi rad u kojem je objavljena analiza metodama plinske kromatografije i masene spektrometrije je rad J. Condamina i suradnika iz 1976. god. objavljen u časopisu *Archaeometry*. Oni su analizirali dvadeset galo-rimskih amfora i lampica, no interpretacija im je prilično problematična, što je čest slučaj kod ranih analiza. Naime, tvrdili su da su pronašli masne kiseline karakteristične za maslinovo ulje (Condamin i sur. 1976), no takve su kiseline vjerojatnije pripadale životinjskoj masti. Također nisu objavili podatke o kontekstu nalaza (Gregg 2009).

Tijekom 1980ih znanstvenici, među kojima su primjerice Rottländer i Hartke, Mills i White, Evans i Hill, Needham, Patrick, analizirali su lipide iz keramike i pokazali da oni preživljavaju u različitim uvjetima od sjeverne Europe do južne Afrike, no njihove interpretacije nisu sasvim pouzdane jer su zanemarivali činjenicu da jedan organski spoj može ukazivati na prisutnost više ostataka, iako su bili svjesni toga i gotovo uvijek navodili u svojim radovima (Debono Spiteri i sur. 2011; Gregg 2009).

Od ranih 1990ih analiza organskih ostataka na keramici počeo se baviti britanski kemičar Richard Evershed koji je mnogo pridonio razvoju metodologije (Gregg 2009; Evershed 2008), a u posljednjih dvadesetak godina cijeli niz autora radio je ove analize. Otkriveni su različiti organski ostatci kao što su biljna ulja (npr. Woodburry i Evershed 1999; Kimpe i sur. 2002; Copley i sur. 2005), životinjske i mliječne masti (npr. Career i sur. 2016; Copley i sur. 2005; Craig i sur., 2005; 2013; Dunne i sur. 2012; Dudd i Evershed 1998; Evershed i sur., 2002; 2008; Mukherjee i sur. 2007; Salque i sur. 2013), masti morskih životinja (npr. Copley i sur. 2004; Craig i sur. 2007; 2011; Hansel i sur. 2004; Hansel i Evershed 2009; 2011; Heron i sur. 2010; 2013), masti divljih životinja (Craig i sur. 2012); mast konja (Dudd i sur. 2003), masti peradi (Colonese i Sur. 2017), smola (npr. Beck i sur. 1989; Mills i White 1989; Stern i sur. 2003, Charters i sur. 1993; Urem-Kotsou i sur. 2002), biljni voskovi (npr. Dunne i sur. 2016; Evershed i sur. 1991; Reber i Evershed 2004), pčelinji vosak (npr. Heron i sur. 1984; Charters i sur. 1995; Evershed i sur. 1997, 2003), bitumen (Connan i sur. 2004), kakao (Hurst i sur. 1989, 2002), proso (Heron i sur. 2016), žitarice (Hamman i Cramp 2018, Hamman i sur. 2019) i drugo.

Nove metode za analizu stalno se razvijaju, pa su primjerice Guasch-Jané 2004. i Stern 2008. god. koristili metode tekuće kromatografije i tandemске masene spektrometrije za detekciju

vina i piva (Evershed 2008; Stacey 2009), a Barker i sur. (2012) za analize proteina, razvijaju se i nove metode ekstrakcije lipida (Correa-Ascencio i Evershed 2014).

U novije vrijeme uz analize lipida iz keramike sve se više radi i na analizama proteina kako iz keramičkih posuda, tako i iz zubnog kamenca (npr. Warriner i sur. 2014).

Razvojem tehnologije i metodologije koji se u posljednje vrijeme događa vrlo brzo, rezultati analiza organskih ostataka postaju sve bolji i pouzdaniji, a mogu se raditi i na sve manjim uzorcima.

#### **4.2.2. U HRVATSKOJ**

Analize organskih ostataka na keramici s hrvatskih nalazišta gotovo se uopće nisu provodile te postoji svega nekoliko radova koji su dotakli tu temu.

Zoran Homen iz Gradskog muzeja u Križevcima je 1985. analizirao sadržaj (tamne masne tragove s dna) lasinjske bočice iz Beketinca. Analiza je obavljena na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu u Zagrebu analitičkim i spektroskopskim metodama i gravimetrijskom analizom. Otkriveni su organski ostatci u tragovima, te anorganski ioni (Co, Al, Zn, Fe). Nuklearnom magnetskom rezonancom (NMR) otkriveni su esteri koji bi mogli upućivati na prisutnost eteričnih ulja, no to se nije moglo dokazati. Autor je zaključio da je najvjerojatnije objašnjenje da su se u bočicama držala eterična ulja ili mirisi (Homen 1985).

Sljedeća analiza objavljena je tek 2011. god. u monografiji o lokalitetu Đakovo Franjevac. Ben Stern je analizirao 10 uzoraka eneolitičke keramike metodom plinske kromatografije – masene spektrometrije na lipide. Značajnije ostatke dala su samo dva uzorka: u jednome su pronađene masne kiseline dužine lanaca od C<sub>14</sub> do C<sub>18</sub>, a prevladava C<sub>16:0</sub> (stearinska kiselina), što ukazuje na prisutnost ulja ili masti, no nije bilo drugih spojeva poput kolesterola ili fitosterola koji bi pomogli u bližoj interpretaciji. U drugom uzorku pronađen je niz lipida i spojeva kao što su *n*-alkani s neparnim brojem ugljikovih atoma (prevladavaju C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> i C<sub>31</sub>), dugolančani alkoholi s parnim brojem ugljikovih atoma od C<sub>24</sub> do C<sub>32</sub> i esteri voska od C<sub>40</sub> do C<sub>48</sub>. Svi ovi spojevi ukazuju na prisutnost pčelinjeg voska. U još jednom uzorku pronađeni su *n*-alkani koji ukazuju na prisutnost voska s lišća vaskularnih biljaka (Stern 2011).

Ina Miloglav (2011) u svojem je doktoratu dala analizirati 10 ulomaka vučedolske keramike, sedam iz Ervenice i tri iz Damića gradine. Na uzorcima iz Ervenice pronađeni su tragovi masnih kiselina (posebno palmitinske) i pčelinjeg voska. Na nekim posudama pronađeni su uzorci masnih kiselina koji bi mogli ukazivati na životinjske masti preživača ili mlijeko, no analize izotopa kojima bi se to potvrdilo nisu bile moguće zbog prevelike kontaminacije i premale količine uzorka.

Na Neolitičkom seminaru u Ljubljani 2012. god.. održano je predavanje I. Miloglav i J. Balen s naslovom „*Organic residue analysis from five Neolithic and Eneolithic sites from eastern Croatia*“ Pronađeni su ostatci masnih kiselina i pčelinjeg voska, a iste su autorice objavile i rad pod nazivom „*Organic residue analysis from five Neolithic and Eneolithic sites from eastern Croatia - possibilities for interpretation of vessel function*“.

Cynthianne Spiteri radila je na materijalu iz špilje Nakovane u okviru svojega doktorskog rada (Debono Spiteri 2012), a ti su rezultati i objavljeni u *Proceedings of the National Academy of Sciences* (Spiteri i sur. 2016).

U trenutku pisanja ovoga poglavlja (siječanj 2019.) najnoviji objavljeni rad vezan za naše područje je rad McClure i suradnika iz rujna 2018. godine u PLOS One „*Fatty acid specific  $\delta^{13}C$  values reveal earliest Mediterranean cheese production 7,200 years ago*“.

Ostale analize napravljene su u okviru izrade ovoga doktorskog rada, a rezultati su djelomično prezentirani na znanstvenim skupovima u Hrvatskoj i inozemstvu.

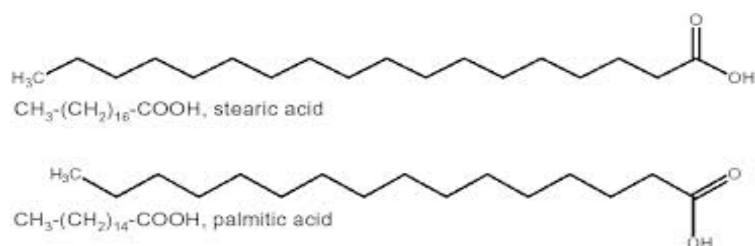
## 4.3. LIPIDI

### 4.3.1. DEFINICIJA I VRSTE LIPIDA

Lipidi su velika skupina kemijskih spojeva koji se pojavljuju u prirodi, a zajedničko svojstvo im je da nisu topljivi u vodi, a topljivi su u organskim otapalima kao što su ugljikovodici, kloroform, benzeni, eteri, petrolej i alkoholi. Mogu se podijeliti na jednostavne lipide (triacilgliceroli/trigliceridi/neutralni lipidi i voskovi) i složene lipide (fosfolipidi, glikolipidi, neosapunjive tvari) (Štraus i Petrik 2009). U širem smislu lipidi uključuju spojeve kao što su masne kiseline i njihovi derivati, karotenoidi, terpeni, steroidi i žučne kiseline. U užem smislu to su masne kiseline i njihovi derivati te spojevi koji su biosintetički i funkcionalno povezani s njima (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/index.htm>). Jednostavni lipidi sadržavaju samo masne kiseline i neki alkohol (Štraus i Petrik 2009).

Funkcije lipida su različite, ovisno o njihovoj vrsti. Oni su izvor energije, mogu stvarati energetske pričuve, glavni su sastojci staničkih membrana te imaju značajnu ulogu u staničnoj signalizaciji kao steroidni hormoni ili glasničke molekule (Štraus i Petrik 2009; <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/index.htm>).

Najčešći lipidi koji se nalaze u prirodi su **masne kiseline**. One se definiraju kao spojevi koji se sintetiziraju iz malonil koenzima A s pomoću sintaze masnih kiselina (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/index.htm>). U hrvatskom jeziku pod tim se nazivom podrazumijevaju karboksilne kiseline s više od deset atoma ugljika koje su pri standardnim uvjetima (temperatura 20°C, tlak 1013 hPa) u krutom stanju (Perko 2007: <http://www.belupo.hr/default.aspx?sid=6261>). Karboksilne kiseline su sve kiseline kemijske formule R-COOH, pri čemu R označava alkil, a COOH funkcionalnu karboksilnu skupinu. Identificirano je više od 1000 masnih kiselina, no kod biljaka i životinja najčešće ih se susreće 50 (Gunstone 1992).



Slika 4.1. Stearinska i palmitinska kiselina (<http://zenstoves.net/Fuels.htm>pristupljeno: 11.10.2014.)

Masne kiseline najčešće su molekule ravnih lanaca parnih brojeva atoma ugljika od dva do osamdeset, a najčešće od 12-24, no poznate su i one s neparnim brojem te kružne i razgranate molekule. Mogu biti nezasićene (sa svim jednostrukim vezama) te jednostruko ili višestruko zasićene (s jednom ili više dvostrukih veza). Zasićene masne kiseline mogu imati cis- ili trans-konfiguraciju, što znači da su molekule vodika kod dvostruke veze ili s iste u prvom slučaju ili različite strane lanca u drugom slučaju. Također mogu sadržavati supstituirane grupe, no to je rijetko (npr. hidroksi i epoksi kiseline) (Gunstone 1992; <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

Najčešće masne kiseline u prirodi, a i najvažnije za analize u arheologiji su masne kiseline sa 16 i 18 atoma ugljika. Javljaju se u nezasićenoj i zasićenoj varijanti, kod biljaka najčešće one ravnih lanaca, s nula do tri dvostruke veze cis- (Z) konfiguracije, koje su prisutne i u životinjskim tkivima, zajedno s drugim kiselinama parnih brojeva atoma ugljika, mogu imati do 6 cis (Z) dvostrukih veza, a ponekad i umetnute metilenske grupe (Gunstone 1992).

Najčešće nezasićene masne kiseline su palmitinska (C<sub>16:0</sub>) i stearinska (C<sub>18:0</sub>) kiselina (Slika 4.1) koje se javljaju kod svih biljaka i životinja u različitim omjerima, te s pomoću njihovih izotopa možemo utvrditi kojoj je životinjskoj vrsti određeni lipid pripadao (Gunstone 1992; <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

Od zasićenih masnih kiselina, najčešće su oleinska ili cis-9-oktodekanoična kiselina (C<sub>18:1</sub>), javlja se i palmitoleična kiselina (C<sub>16:1</sub>), a kod riba i C<sub>20:1</sub> i C<sub>22:1</sub>. To su se kiseline cis-konfiguracije, dok se one trans-konfiguracije rijetko nalaze u prirodi i to najčešće kao mali dio životinjskog tkiva nepreživača (npr. svinja) u kojima se formiraju prilikom probave (hidrogenacija) (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

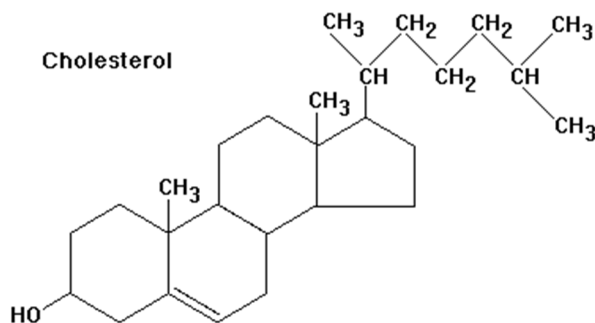
Javljaju se i višestruko nezasićene masne kiseline, kao što su linoleična ili cis-9, cis-12-oktodekanoična kiselina (C<sub>18:2 (n-6)</sub>) i α-linolenična kiselina cis-9, cis-12, cis-15-oktadekatrienoična kiselina (C<sub>18:3 (n-3)</sub>). One su značajne komponente biljnih ulja, te se ne sintetiziraju u životinjskim tkivima i mogu se dobiti samo prehranom. Nazivaju se i esencijalnim masnim kiselinama (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

Masne kiseline neparnih brojeva atoma ugljika, npr. C<sub>15:0</sub> ili C<sub>17:0</sub> nastaju prilikom djelovanja bakterija i nalaze se primjerice kod preživača ili u mliječnim mastima (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).



U prirodi se masne kiseline rjeđe javljaju slobodne pa ih u tkivima najčešće nalazimo u obliku **acilglicerola**. To su složene molekule (esteri) koje se sastoje od molekule glicerola na koju su vezane jedna, dvije ili tri masne kiseline, u različitim kombinacijama, odnosno izomerima. Takve se molekule, ovisno o broju masnih kiselina nazivaju mono-, di- ili tri- acilgliceroli. Posljednji (također poznati kao trigliceridi) su najčešći. Ako se radi o zasićenim molekulama acilglicerola koje su na sobnoj temperaturi u krutom stanju nazivamo ih mastima, a ako su to nezasićene molekule u tekućem stanju nazivamo ih uljima (Gunstone 1992; <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

Sljedeća grupa molekula koja je bitna kod analiza arheoloških organskih ostataka su **steroli** i njihovi esteri (spojevi kiselina i alkohola). Kod životinja najčešći je kolesterol (Slika 4.2) i njegovi derivati, ali i drugi steroli kao lanosterol, a kod biljaka fitosteroli kao što su stigmasterol,  $\beta$ -sitosterol, kampesterol, brassicasterol i njihovi esteri, kod gljiva i plijesni je prisutan ergosterol (Gunstone i sur. 1994; <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).



Slika 4.2. Kolesterol ([www.raw-milk-facts.com](http://www.raw-milk-facts.com), 11.10.2014.)

**Voskovi** su jednostavni lipidi koji se definiraju kao esteri alkohola veće molekularne mase i kiselina dugih lanaca (Štraus i Petrik 2009), no označavaju i materijal određenih fizičkih svojstava koji može biti mješavina nekoliko tipova molekula dugih lanaca kao što su alkoholi, aldehidi, ugljikovodici, ketoni ili kiseline (<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/whatlip/indeks.htm>).

Postoje i fosfolipidi, sfingolipidi, aminolipidi i druge vrste lipida koji nisu bitni za ove vrste analize organskih ostataka iz arheološkog materijala.

Ostali spojevi koji se javljaju prilikom analiza lipida su alkoholi – spojevi s funkcionalnom grupom –OH ( $C_nH_{2n+1}OH$  ili R-OH), aldehidi (R-CO), ketoni  $RC(=O)R'$ , alkani  $C_nH_{2n}$  i drugi ([http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/wha tlip/indeks.htm](http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/wha%20lip/indeks.htm)).

#### **4.3.2. OČUVANJE I DEGRADACIJA LIPIDA**

Lipidi se u arheološkom kontekstu potencijalno očuvaju bolje od drugih biomolekula – DNA, proteina i ugljikohidrata (Debono Spiteri 2012; Eglinton and Logan, 1991; Evershed 1993), no na njihovo potencijalno očuvanje utječu uvjeti okoliša i aktivnost mikroba (Dunne i sur. 2018; Eglinton i Logan, 1991; Evershed i sur. 1992), no i način i trajanje upotrebe te način deponiranja posude (Charters i sur., 1993; Copley i sur., 2005).

Eksperimenti su pokazali da je procijenjeni kapacitet apsorpcije lipida jednog keramičkog ulomka oko 10 mg/g, od čega se obično u arheološkom kontekstu sačuva tek oko 100µg/g (Evershed, 2008a). U tom malom dijelu sačuvanih lipida događaju se promjene u strukturi kao što su hidrogenizacija dvostrukih veza, aromatizacija prstenova, a neke se funkcionalne grupe, posebno esteri i dvostruke veze u potpunosti gube (Debono Spiteri 2012; Eglinton i Logan 1991; Aillaud 2001) te se ono što ostaje očuvano u arheološkom materijalu poprilično razlikuje od stanja u svježim namirnicama. Stoga su bitni eksperimenti koji istražuju što se događa s lipidima nakon apsorpcije u stijenke keramičke posude i nakon ukopa (Debono Spiteri 2012).

#### **4.4. METODE ANALIZE LIPIDA**

Izbor prikladne metode za analizu organskih ostataka uvelike ovisi o vrsti ostatka koji se analizira (je li vidljiv ili apsorbiran), kemijskom spoju i o očekivanom rezultatu. Stoga prije analize treba dobro promisliti o pitanju na koje se želi odgovoriti određenom analizom (npr. Dunne i sur. 2018).

##### **4.4.1. UZORKOVANJE**

Idealno bi bilo odrediti uzorak za analizu već pri iskopavanju, da bi se u najvećoj mogućoj mjeri izbjegle kontaminacije nakon iskopavanja. Naime, pakiranje keramike u plastične vrećice, lijepljenje, često diranje rukama i pregledavanje mogu biti izvori kontaminacije. Na primjer, kolesterol i skvalen koji se nalaze na ljudskoj koži ako se pronađu u analiziranim uzorcima smatraju se indikatorima moderne kontaminacije nastale uslijed nepravilnog rukovanja (Archer i sur. 2005; Miloglav 2011), a pri analizama se kao kontaminanti prepoznaju i različiti plastifikatori (Stern 2011). Pranje vodom ne smeta previše apsorbiranim ostacima (Stacey 2009), a to naročito vrijedi za proteine (Barker i sur. 2012), no u idealnom slučaju uzorak bi se trebao donijeti u laboratorij neopran s uzorkom zemlje da bi se na njemu mogle napraviti analize kontaminacije tijekom ukopavanja (Stacey 2009). Iako se i kontaminacije nastale tijekom ukopavanja i one moderne mogu otkriti, problem nastaje ako se ulomak previše kontaminira pa nije moguće dobiti dobre rezultate. Stoga treba vrlo oprezno postupati s njima.

Što se tiče biranja samog ulomka keramike za analizu, eksperimenti su pokazali da se lipidi u najviše slučajeva sačuvaju pri vrhu posude, posebno prilikom kuhanja masne hrane, dok se prilikom pečenja rasporede po cijeloj posudi, no još uvijek s najvećom koncentracijom pri vrhu (Stacey 2009; Charters i sur. 1993). Ipak, najbolje bi bilo uzeti uzorke različitih dijelova i različitih tipova posuda.

#### **4.4.2 EKSTRAKCIJA LIPIDA**

Postoji nekoliko različitih metoda ekstrakcije lipida iz keramičke matrice i njihovih varijacija koje uvelike ovise o laboratoriju, opremi, vremenu, a i očekivanim rezultatima (npr. Correa-Ascencio i Evershed 2014; Evershed 2002; 2008; Gregg 2009; Regert 2011), no dvije su metode osnovne (iako se i one, ovisno o laboratoriju, mogu ponešto razlikovati). Bitna je razlike između njih to što svaka od njih cilja različite vrste molekula pa je ponekad jedan uzorak potrebno podvrgnuti više metoda.

##### **4.4.2.1. Ekstrakcija otapalom**

Ekstrakcija otapalom (engl. *solvent*) je često korištena metoda kojom se mogu dobiti molekule kao što su masne kiseline, ketoni dugih lanaca, esteri voska, n-alkoholi i n-alkani<sup>1</sup>. No problem je u tome što jako polarne molekule kao što su dikiseline ili hidroksi kiseline ovom metodom ne mogu biti izvučene iz keramičke matrice te je potrebno paralelno koristiti druge metode (Correa-Ascencio-Evershed 2014; Evershed 2008; Regert 2011).

Postupak kod ove ekstrakcije ponekad se može malo razlikovati kod različitih istraživača, no radi se o ekstrakciji otopinom diklorometana (DCM) u metanolu dok se ne dobije ukupni ekstrakt lipida (engl. *total lipid extract*) ili TLE (npr. Evershed i sur. 1993, 1999; Copley i sur. 2003, 2005).

##### **4.4.2.2. Saponifikacija**

Saponifikacija se radi nakon ekstrakcije otapalom i izvlači one molekule koje su ostale zarobljene u keramičkoj matrici. Također se može napraviti i na TLE<sup>2</sup> (ukupnom ekstraktu lipida) koji je nastao nakon ekstrakcije otapalom.

Postupak se radi dodavanjem otopine natrijevog hidroksida (NaOH) u metanolu s vodom nakon čega se izdvaja ne-saponificirana ili neutralna frakcija, a ostatku nakon toga dodaje se i klorovodična kiselina (HCl) dok pH uzorak ne postane manji od 3 te se izdvaja saponificirana ili kisela frakcija (npr. Evershed i sur. 1993, 1999).

---

<sup>1</sup>N-alkoholi (alkani i dr.) znači da su to spojevi ravnih lanaca

<sup>2</sup> TLE (total lipid extract) = ukupni ekstrakt lipida

#### 4.4.2.3. Ekstrakcija kiselinom

Ekstrakcija kiselinom (*acid extraction*) je noviji postupak (Correa-Ascencio i Evershed 2014) koji se sve više koristi posljednjih nekoliko godina.

Prednosti ove metode su da ona izvlači i do 20% više lipida iz keramičke matrice iz manje količine uzorka (oko 1 gram), a izvlači i jako polarne molekule, brža je (potreban je jedan dan) i odmah nastaju metil esteri, što znači da je kasnije potrebno napraviti samo sililaciju. Također, odjednom se može raditi na 20ak uzoraka, što je više nego kod prethodnih metoda. Ova je metoda posebno pogodna za vrlo stare uzorke (npr. rani neolitik) (npr. Lucquin i sur. 2016).

Nedostatci su što se prilikom tretiranja kiselinom raspadaju tri-, di- i monoacilgliceroli i esteri voska na svoje sastavne dijelove (glicerol i masne kiseline, odnosno masne kiseline i alkohole). Zato je ponekad dobro na istom uzorku napraviti i ekstrakcije otapalom (primjerice ako je prisutna velika količina n-alkohola i alkana koji ukazuju na vosak), da bi se potvrdila pretpostavka o supstanciji koja je bila u uzorku. Isto tako određeni odnos u prisutnosti TAG, DAG i MAG-ova<sup>3</sup> ukazuje na mlijeko pa je potrebno pažljivije gledati i druge biomarkere koji pokazuju isto. No, u ovom slučaju najtočniji rezultat će dati analiza izotopa.

Za ovu je ekstrakciju potrebno oko 1 g keramičkog praha, ekstrakcija se radi s pomoću metanola i sumporne kiseline (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), a konačni produkt su metilni esteri spojeva u uzorku.

Budući da je ekstrakcija kiselinom korištena na uzorcima u ovom radu, bit će detaljno opisana u poglavlju o materijalima i metodama.

---

<sup>3</sup> TAG=traicilglicerol; DAG=diacilglicerol; MAG=monoacilglicerol

#### **4.4.2.4. Derivatizacija**

Nijedan od gore opisanih postupaka ne priprema uzorke tako da ih se može direktno analizirati na plinskom kromatografu i masenom spektrometru. Prije toga potrebno je napraviti jedan (ili oba) od postupaka derivatizacije, ovisno o vrsti analize i očekivanim rezultatima. Ti su postupci metilacija i sililacija koje ću ovdje ukratko opisati.

##### **4.4.2.4.1. Metilacija**

Metilacija je dodavanje metilne skupine ( $\text{CH}_3$ ) na skupine  $-\text{COOH}$ , da bi ih maseni spektrometar mogao očitati, no ne reagira sa skupinama  $-\text{OH}$ , pa izostaju primjerice alkoholi ili triacilgliceroli. Njezina je prednost što kad se jednom napravi, traje zauvijek. Spojevi koji nastaju metilacijom su metilni esteri.

U suhi ostatak uzorka dodaje se  $200\mu\text{l}$  kompleksa boron trifluorida ( $\text{BF}_3$ ) s metanolom te nastaju metilni esteri spojeva u uzorku (npr. Evershed i sur. 1999; Copley i sur. 2003).

##### **4.4.2.4.2. Sililacija**

Sililacija je dodavanje trimetilsilila (TMS) na  $-\text{COOH}$  i  $-\text{OH}$  skupine da bi se mogle očitati na masenom spektru. Problem s njom je taj što traje samo 48 sati i ako se uzorak ne analizira u tom vremenu potrebno ju je ponoviti..

Svakom uzorku doda se *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamid (BSTFA) s 1% trimetilklorosilanom (TMCS) (npr. Evershed i sur. 1999; Copley i sur. 2003).

Prije analize u uzorke se mora dodati unutarnji standard da bi se oni mogli kvantificirati, odnosno da bi se mogla izračunati količina lipida u svakom uzorku. Dodaju se male količine alkana  $\text{C}_{34}$  i/ili  $\text{C}_{36}$ .

## 4. 5. ANALIZE

Lipidi ekstrahirani iz keramike analiziraju se trima glavnim metodama. To su plinska kromatografija (GC), plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS) i analiza izotopa (CG-C-IRMS).

Na jednom uzorku može se napraviti samo jedna, a po potrebi dvije ili sve tri analize ovisno o potrebi, rezultatima prijašnje analize i dostupnosti uređaja. Različiti uređaji biraju se i prema primjerice vrsti ekstrakcije ili očekivanom rezultatu. Tako je, recimo, nakon ekstrakcije kiselinom dovoljna analiza GC-MS-om koji nema visoku temperaturu dok je za analizu triacilglicerola bolje imati HTGC (*high temperature gass chromatography*) koji radi na visokim temperaturama (Evershed 1992, 1992a).

Također, postoje različiti načini rada i vrste masenih spektrometara koji se upotrebljavaju za detekcije određenih spojeva. Na primjer, Select Ion Monitoring (SIM) koji povećava osjetljivost uređaja na određene fragmentirane ione te je koristan za indentifikaciju spojeva koji su prisutni u vrlo malim količinama (Debono Spiteri 2012; Pollard i sur., 2007), zatim nanoelektrosprej QqTOF masena spektrometrija (Mirabaud i sur. 2007) koja je osjetljiva na molekule acilglicerola, tekućinski kromatograf (LC) uparen s masenim spektrometrom (LC-APCI-MS<sup>4</sup>) koji je osjetljiviji na identifikaciju triacilglicerola (Kimpe i sur. 2001; 2004).

Makromolekule i polimeri (npr. poliaromatični ugljikovodici, proteini, polisaharidi) mogu se analizirati s pomoću masenog spektrometra s pirolizom na curiejevoj točki, nuklearne magnetske rezonance ili infracrvena spektroskopija s fourierovim transformacijama (Debono Spiteri 2012).

Plinska kromatografija (GC) služi prvenstveno za kvantifikaciju uzorka, masena spektrometrija pokazat će o kojim se spojevima radi, a ako je u uzorku dovoljno količine C<sub>16:0</sub> i C<sub>18:0</sub> masnih kiselina, može se poslati na analizu izotopa, čije će vrijednosti pokazati podrijetlo uzorka.

---

<sup>4</sup> LC-APCI-MS=liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry

#### 4.5.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA

Plinska kromatografija (GC) je metoda koja se upotrebljava za razdvajanje tvari (plinova, tekućina i krutih tvari) i mjerenje molekula na principu njihova fizičkog ponašanja, odnosno brzini putovanja kroz uređaj (Evershed 1992).

Uzorak otopine lipida najčešće u heksanu ubrizga se u GC kolonu u kojoj je plin nosač (vodik ili helij). Ova faza se zove mobilna faza. Zatim plin prenosi isparenu tekućinu u dugu, usku, zavojitu metalnu kolonu obloženu silicijem, koja se zagrijava, a organski spojevi se ondje zadržavaju. To je statična faza. Kako se temperatura diže (50-320 °C, ponekad 320-370 °C kod HTGC<sup>5</sup>) molekule se izlučuju u plin nosač, a uređaj bilježi vrijeme retencije (vrijeme koje je prošlo od injektiranja uzorka do bilježenja maksimalne vrijednosti) određene molekule. Vrijeme retencije određeno je plinskim tlakom određene molekule: što je tlak veći molekula će provesti više vremena u mobilnoj fazi, a proći će kroz kolonu brže te će vrijeme retencije biti kraće (Evershed 1992).

Mnogo je različitih varijacija i oblika plinskih kromatografa, no osnovni dijelovi svih su:

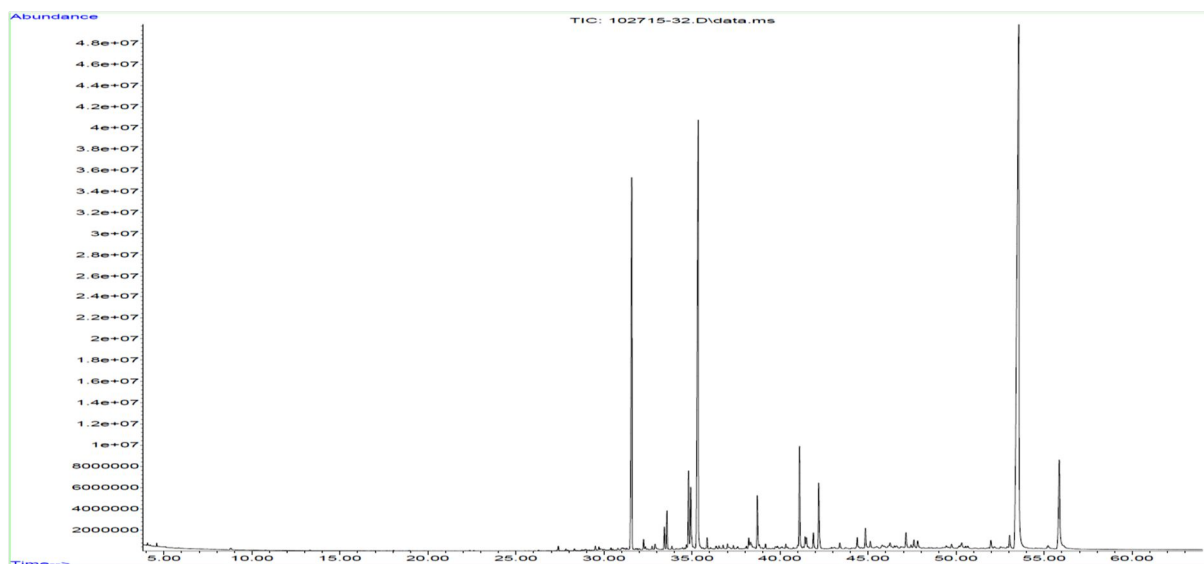
- Injektor
- Analitička kolona koja sadrži statičnu fazu
- Izvor plinske mobilne faze (plin nosač)
- Pećnica s termostatom
- Detektor
- Uređaj za bilježenje

Najčešća vrsta detektora koja se uparuje s plinskim kromatografom je FID (engl. *flame ionization detector*). Radi na principu da se spojevi koji se izlučuju iz GC kolone zapale u struji vodika/zraka te nastaju ioni koji povećaju potencijal između vrha uređaja i elektrode. Rezultat se bilježi na kromatogramu (Slika 4.3) (Evershed 1992). Druga vrsta detektora je maseni spektrometar.

---

<sup>5</sup>HTGC = high temperature gas chromatography. Ponekad su potrebne veće temperature od uobičajenih da bi se detektirali određeni spojevi kao što su primjerice acilgliceroli, pa se tada koristi ovakav uređaj





Slika 4.3. Prikaz kromatograma sa sirovim podacima iz programa MSD ChemStation (Agilent Technologies Inc.)

#### 4.5.2. MASENA SPEKTROMETRIJA

Masena spektrometrija služi za mjerenje molekularnih masa pojedinih spojeva koji mogu biti pristuni u tragovima. Kod organskih molekula mase i relativne količine molekularnih i pseudo molekularnih iona i fragmenata odražavaju njihovu strukturu, pa se s pomoću ove metode mogu odrediti i strukture, iako je za izomere često potrebno gledati i vrijeme retencije, pa se metoda kombinira s plinskom ili tekućom kromatografijom (Evershed 1992b).

Maseni spektrometar zapravo mjeri omjer mase i naboja iona ( $m/z$ ), a s obzirom na to da je naboj u većini slučajeva +1 (jer se molekule ioniziraju oduzimanjem elektrona), ono što se očitava na masenom spektru jednako je molekularnoj masi određenog iona.

Postoje mnoge vrste uređaja za masenu spektrometriju, a ovdje su opisani oni kakvi se najčešće upotrebljavaju za analize lipida. Osnovni dijelovi uređaja su:

- Ulazni mehanizam za uzorak
- Izvor iona
- Analizator mase
- Detektor iona

- Mehanizam za skupljanje i analizu podataka

Kao ulazni mehanizam za analizu lipida najčešće se upotrebljava plinski kromatograf jer radi na sličnom principu kao maseni spektrometar (oba koriste plinsku fazu) te se dobro slažu.

Kao izvor iona kod analize lipida najčešće se koristi elektronski ionizator (EI). Produkt ove tehnike je kation koji nastaje oduzimanjem iona molekuli koja se analizira. On se označava kao  $M^+$  i daje molekularnu masu analizirane molekule (Evershed 1992b).

Osnovni princip na kojem radi GC-MS je ovaj: plinski kromatograf spojen je na maseni spektrometar, kad se molekule izluče iz kolone plinskog kromatografa, maseni spektrometar ih ionizira, obično oduzimanjem elektrona, zatim ione manipulira jakim električnim ili magnetskim poljem da bi se na kraju razdvojili i razvrstali prema molekularnoj masi. Rezultati se bilježe u obliku kromatograma i masenih spektara (Gregg 2009).

#### **4.5.3. ANALIZA IZOTOPA**

Izotopi su atomi nekog kemijskog elementa koji imaju jednak broj protona i elektrona i različit broj neutrona. Dijeleg se na radioaktivne izotope koji se raspadaju tijekom vremena i u arheologiji mogu služiti za datiranje i stabilne izotope čiji udio ostaje isti zauvijek te u arheologiji (i drugim znanostima) mogu služiti za istraživanje prehrane ili okoliša. Laki elementi, kao što je na primjer ugljik, obično imaju dva stabilna izotopa, lakši koji je učestaliji ( $^{12}\text{C}$  koji čini 99% sveg ugljika) i teži ( $^{13}\text{C}$  koji čini 1% ugljika). Treći ugljikov izotop je radioaktivni  $^{14}\text{C}$  (Pollard i sur. 2007).

Analize stabilnog izotopa  $\delta^{13}\text{C}$  iz palmitinske ( $\text{C}_{16:0}$ ) i stearinske ( $\text{C}_{18:0}$ ) kiseline služe da bi se utvrdilo podrijetlo tih kiselina, odnosno koju je mast ili ulje uzorak sadržavao (Evershed i sur. 1994; Evershed i sur. 1999), a upotrebljavaju se jer su česte u organskim uzorcima te promjene tijekom ukopa ne utječu na vrijednosti stabilnih izotopa (Craig i sur. 2003; Spangenberg i sur. 2006; Evershed 2008).

Preduvjet da bi se ovakva analiza izotopa uopće mogla napraviti jest da je u uzorku prisutna dovoljna količina lipida, a to je  $>5\mu\text{g/g}$  (Evershed 2008).

Uređaj, odnosno metoda za analizu izotopa je GC-C-IRMS (*gass chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry*) ili plinska kromatografija – izgaranje – masena spektrometrija omjera izotopa.

Ovom se analizom mogu odrediti omjeri izotopa određenih spojeva unutar mješavine, odnosno u slučaju arheoloških uzoraka omjeri izotopa palmitinske i stearinske kiseline unutar masti ili ulja.

Spojevi se najprije razdvoje u plinskom kromatografu, zatim izgaraju do ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) i na kraju IRMS određuje relativni omjer <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C u CO<sub>2</sub> (Evershed i sur. 1994; Meir-Augeunstein 2002).

Vrijednost izotopa δ<sup>13</sup>C, računa se po formuli  $\delta_u = (R_u - R_{std}) / R_{std} \times 1000$  [‰]<sup>6</sup>, a osjetljivost uređaja je takva da detektira omjere do reda veličine 10<sup>-5</sup> (Meir-Augeunstein 2002).

Razlike u vrijednosti izotopa ugljika u C<sub>16:0</sub> i C<sub>18:0</sub> masnim kiselinama nastaju zbog varijacija u biosintezi kod različitih organizama (Evershed i sur. 2002), odnosno reflektiraju različite putove asimilacije ugljika u organizmima (npr. C<sub>3</sub><sup>7</sup> i C<sub>4</sub><sup>8</sup> biljke) i njegovu fiksaciju te mogu reflektirati prehranu i različite klimatske i geografske uvjete (Meir-Augeunstein). C<sub>3</sub> biljke imaju vrijednosti δ<sup>13</sup>C oko -27‰, a C<sub>4</sub> oko -13‰ (Sealy 2001), stoga doprinos C<sub>3</sub> i C<sub>4</sub> biljaka u prehrani značajno utječe na vrijednosti izotopa (Debono Spiteri 2012; Roffet-Salque 2016). Da bi se zanemarila komponenta okoliša i prehrane i ostale samo varijacije koje se mogu pripisati metaboličkim i fiziološkim procesima u organizmu upotrebljava se vrijednost Δ<sup>13</sup>C, odnosno razliku između δ<sup>13</sup>C kod C<sub>18:0</sub> i C<sub>16:0</sub> masnih kiselina koje omogućuju razlikovanje masti iz različitih izvora (Evershed i sur. 1999; 2001; 2002b; Dunne i sur. 2012; Roffet-Salque i sur. 2016).

Vrijednosti iz arheoloških uzoraka uspoređuju se s referentnim vrijednostima dobivenim iz modernih masti, koje se korigiraju zbog različitih vrijednosti atmosferskog ugljika između

---

<sup>6</sup> R<sub>u</sub>= izmjereni omjer izotopa u uzorku; R<sub>std</sub>=omjer izotopa u standardu

<sup>7</sup> C<sub>3</sub> biljke tijekom fotosinteze slijede Calvin-Bensonov ciklus i tijekom tog procesa gube do 25% ugljika koji se ispušta u atmosferu u obliku CO<sub>2</sub>; većina biljaka su C<sub>3</sub> biljke uključujući drveće, grmlje i trave umjerenog pojasa (Sealy 2001; <https://biologydictionary.net/c3-c4-cam-plants/> 1.2.2019.).

<sup>8</sup> C<sub>4</sub> biljke tijekom fotosinteze slijede Hatch-Slackov put te im je fotosinteza učinkovitija od C<sub>3</sub> biljaka; to su uglavnom biljke tropskog i subtropskog pojasa, uključujući npr. proso, kukuruz, šećernu trsku (Sealy 2001; <https://biologydictionary.net/c3-c4-cam-plants/> 1.2.2019.)

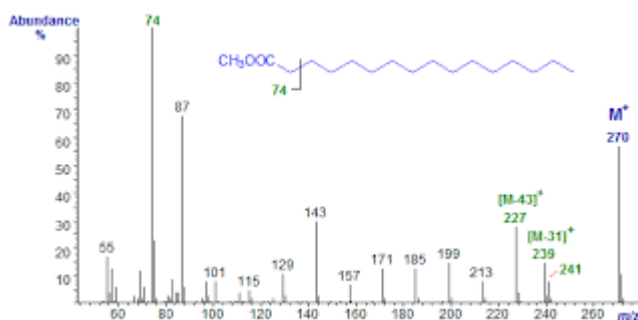
današnjeg i predindustrijskog razdoblja za -1.14 ‰ (Friedly i sur. 1986; Spangenberg i sur. 2006).

#### 4. 6. REZULTATI ANALIZA I NJIHOVO TUMAČENJE

Rezultat analize plinskim kromatografom iskazuje se u obliku grafa koji se naziva kromatogramom, a prikazuje vrijeme retencije na x i količinu tvari na y osi. Svaki vrh kromatograma predstavlja određeni kemijski spoj koji ima svoj spektar mase, odnosno rezultat masene spektrometrije. On se također prikazuje u obliku grafa koji na x osi prikazuje omjer mase i naboja ( $m/z$ ), a na y postotak ili relativnu količinu određenog fragmenta iona. Budući da je naboj ( $z$ ) uvijek +1, ono što se očitava s grafa zapravo je molekularna masa određenog spoja dana u atomskim jedinicama mase<sup>9</sup> (Evershed 1992 a, b).

Za tumačenje masenih spektara, potrebno je poznavati molekularne mase spojeva, odnosno njihove kemijske formule. Ukupna masa je zbroj masa svih pojedinih atoma (Evershed 1992b).

Na primjer, masa ugljika je 12, vodika 1, a kisika 16. Masa molekule palmitinske kiseline kemijske formule  $C_{16}H_{32}O_2$  je 256. No, u masenom spektru molekule su metilirane ili sililirane, pa se računa masa metil ili trimetilsil estera određene masne kiseline ili molekule (Evershed 1992a).



Slika 4.4. Maseni spektar metil palmitata (<http://www.lipidhome.co.uk/ms/methesters/methesters/index.htm>, 7.2.2019.)

<sup>9</sup>Atomska jedinica mase ( $u$ ) ili Dalton ( $Da$ ) je mjerna jedinica (nije u SI sustavu) za mjerenje mase atoma i molekula definirana kao  $1/12$  mase izotopa ugljika C-12, koja iznosi  $1.66 \times 10^{-27}$  kg ili 1 g/mol (<http://goldbook.iupac.org/U06554.html>)

Kod metiliranih uzoraka svi rezultati (osim za molekule s –OH skupinama) su metilni esteri (engl. FAME<sup>10</sup>). Metilenska grupa (CH<sub>2</sub>) ima masu 14. Stoga će metilni palmitat na masenom spektru pokazivati m/z molekularnog iona [M<sup>+</sup>] kao 270 (Slika 4.4), a mase metilnih estera s manjim ili većim brojem atoma ugljika izračunat će se oduzimanjem ili dodavanjem broja 14. Prisutnost dvostrukih veza označava smanjenje molekularne mase za 2 Da. Osim toga, masne kiseline imaju određene vrhove koji ukazuju na to da se radi o metilnim esterima masnih kiselina, a to su m/z 74 i m/z 87 koji su rezultat McLaffertyjevog preuređenja unutar strukture molekule. Također su vidljivi vrhovi na [M-31] (gubitak metoksi radikala), [M-32] kod zasićenih kiselina (gubitak metanola) i [M-43] (gubitak propil grupe) (Evershed 1992a; Stacey 1999).

Druga vrsta molekula su trimetilsilil ili TMS esteri i oni pokazuju drugačije vrijednosti te je uvijek vrlo bitno znati radi li se o masenom spektru metil ili TMS estera. Palmitinska kiselina normalne molekularne masa 256, dodavanjem TMSa, povećava masu za 72 (masa TMSa je 73 no treba oduzeti jedan atom vodika na čije mjesto se vezao silicij). Dakle, molekularni ion [M<sup>+</sup>] pokazivat će m/z 328, no mnogo veći bit će [M-15] u ovom slučaju m/z 313 koji označava gubitak metilne skupine (CH<sub>3</sub>). Vrhovi koji pokazuju da se radi o TMS esterima masnih kiselina su m/z 73 i 75 koji su uvijek značajni, javljaju se još i m/z 117, 129, 132, 145 (Evershed 1992a; Stacey 1999).

Neki drugi markeri, odnosno vrhovi koji označavaju pojedine grupe spojeva su m/z 57 i 75 za alkohole, zajedno s m/z 103 po kojem se razlikuju TMS esteri alkohola od masnih kiselina. Kod alkohola se pojavljuju [M<sup>+</sup>] i [M-15] vrhovi. Tipičan m/z vrh za sterole je primjerice 129, zajedno s [M-60] i [M-129] (Evershed 1992 a, b; Stacey 1999), a vrijednosti za neke druge spojeve dane su u tablici (Tablica 4.1).

---

<sup>10</sup>FAME=fatty acid methyl ester=metil ester masne kiseline

Tablica 4.1. Tipične mase fragmenata iona kemijskih spojeva (uključujući kontaminante) (prema Evershed 1992; Stacey 1999)

Kemijski spoj	Tipični fragmenti iona	Molekularni ioni
Masne kiseline (metil esteri)	74, 87	[M+] slab, [M-31], [M-32]
Masne kiseline (TMS)	73, 75, 117, 129, 132, 145	[M+], [M-15]
Alkoholi (TMS)	57, 75, 103	[M+] slab, [M-15] jak
n-Alkani	51, 71, 85, 99...	[M+] slab, [M-29]
n-Alkeni	97	
Steroli (TMS)	129, M-129	[M+] slab, [M-15],[ M-90]
Esteri voska (C14)	229	[M+] slab
Esteri voska (C16)	257	[M+] slab
Esteri voska (C18)	285	[M+] slab
Monoacilgliceroli (MAG)	[M-CH <sub>2</sub> Osi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 218	[M+] slab, [M-15], [M-90]
Diacilgliceroli (DAG)	129, 145, [M-RCO <sub>2</sub> ], [M-RCO <sub>2</sub> H], [R-CO], [R-CO+74], [R-CO+90], [M-RCOOCH <sub>2</sub> ]	[M-15], [M-90]
Triacilgliceroli (TAG)	[RCOO], [RCO+74] za molekularnu masu; [M-RCOOH] za premještaje u strukturi molekule; [RCO] broj atoma ugljika i stupanj zasićenosti	[M+], [M-158]
Oštećenje kolone	207, 281	
Ftalat plastifikator	149, 163, 167	
Dimetil-polisiloksan (oštećenje kolone)	147, 207, 281	
Skvalen	69, 81	410

Za identifikaciju supstancije u uzorku s pomoću kromatograma i masenih spektara upotrebljavaju se biomarkeri. To su spojevi kao što se neke vrste masnih kiselina, alkohola, acilglicerola, ketona ili drugih molekula koji u određenim količinama ili kombinacijama ukazuju na podrijetlo uzorka (Evershed 2008; Regert 2011; Stacey 2009).

Slijede primjeri za biomarkere i spojeve koji čine kriterije prema kojima se razlikuju svinje, krave/koze/ovce (nepreživači od preživača), mlijeko, morski organizmi i proso. Sažetak kriterija donesen je u tablici 4.2.

Mast svinje pokazuje veći udio C<sub>16:0</sub> od C<sub>18:0</sub> (palmitinske od stearinske kiseline), sadržava Z-9-oktadekenoičku kiselinu, ketone lanaca dužine od 29-35 atoma ugljika, jednostruke zasićene ketoni C<sub>33</sub> i C<sub>35</sub> i slobodne ili povezane oksidirane masne kiseline (dikiseline i hidroksi kiseline) (Regert 2011).

Kod preživača za razliku od nepreživača, udio stearinske kiseline (C<sub>18:0</sub>) veći je od udjela palmitinske kiseline (C<sub>16:0</sub>), sadrži male količine masnih kiselina neparnih lanaca (C<sub>15</sub> i C<sub>17</sub>), kiselina razgranatih lanaca s istim brojem atoma ugljika te mješavine izomera C<sub>18:1</sub>. Preživači se samo na temelju masenog spektra ne mogu razlikovati od mlijeka (Regert 2011), osim prema triacilglicerolima koji dolaze u nešto širem rasponu za mlijeko nego za životinjsku mast (Copley i sur. 2003.).

Morski organizmi (a i riječne ribe) imaju veći udio palmitinske od stearinske kiseline, sadrže masne kiseline s većim brojem atoma ugljika (npr. C<sub>20</sub>, C<sub>22</sub>), zatim izoprenoidne kiseline, izomere masnih kiselina s 16, 18 i 20 atoma ugljika, ω-(o-alkilfenil) alkanoične kiseline s više od 20 atoma ugljika i dihidroksi kiseline sa 16 do 22 atoma ugljika (npr. Regert 2011; Hansel i sur. 2004; Hansel i Evershed 2009; 2011; Heron i sur. 2010; 2013).

Prisutnost velike količine alkohola i n-alkana dugih lanaca ukazuje na vosak, posebno ako je u kombinaciji s eterima voskova (Charters i sur 1995). Arheološki ostatci voska sadržavaju voštane estere s 40 do 52 atoma ugljika, alkane nepranih lanaca od 23 do 33 atoma ugljika, dugolančane alkohole parnih brojeva atoma ugljika od 24 do 34 i slobodne masne kiseline parnih brojeva atoma ugljika od 20 do 34. Dominira C<sub>24:0</sub> masna kiselina, uz veliki postotak palmitinske kiseline koja nastaje uslijed hidrolize voštanih estera (Charters i sur. 1995; Heron i sur. 1994; Regert i sur. 2001). Kod pčelinjeg voska od alkana dominira C<sub>27</sub>, a kod voskova biljnog podrijetla (od lisnatih biljaka iz roda *Brassicae*) C<sub>29</sub> (Regert i sur. 2001).

Različiti terpeni i terpenoidi i dehidroabietična kiselina markeri su za smolu (Rageot i sur. 2015).

Također je zanimljiv biomarker za proso koji je otkriven nedavno, a to je miliacin ili olean-18-en-3β-ol metilni eter koji se pojavljuje u vrlo malim količinama u kromatogramima s uobičajenim masnim kiselinama (Heron i sur. 2016).

Bimarkeri za žitarice, najviše za pšenicu i raž, otkriveni su u obliku alkilresorcinola sa 17 do 25 atoma ugljika (Colonese i sur. 2017a).

Međutim, vrijednosti izotopa daju najpouzdaniji rezultat zbog usporedbe s referentnim vrijednostima. Vrijednosti izotopa  $\delta^{13}\text{C}$  manja od  $-3.3\text{‰}$  primjerice pokazuje da se radi o mliječnim mastima (Copley i sur. 2003; Evershed 2001), ona od  $-3$  do  $-1\text{‰}$  (i do pozitivnih vrijednosti) da se radi o preživačima, a veća vrijednost od toga (posebno veće od  $0\text{‰}$ ) o nepreživačima (Regert 2011; Evershed 2001). Također, utjecaj C4 biljaka osiromašuje vrijednosti izotopa (npr. Evershed 2001; Roffet-Salque i sur. 2017). Vrijednosti se također razlikuju na različitim geografskim područjima zbog prije spomenutog utjecaja okoliša te treba voditi računa o tome da se uspoređuju referentne vrijednosti za određeno područje. Također, da bi interpretacija bila potpuna sve rezultate kemijskih analiza treba uvijek interpretirati u skladu s arheološkim kontekstom.



Tablica 4.2. Kriteriji za razlikovanje različitih vrsta masti (prema Regert 2011; Debono Spiteri 2012)

Vrsta masti		Triacilgliceroli (TAG)	Masne kiseline	Ostali spojevi	$\delta^{13}\text{C}$ i $\Delta^{13}\text{C}$ vrijednosti
nepreživači	svinje	C44 do C54, niska učestalost C44, C46 i 54; bogato tripalmitinom; palmitinska kiselina gotovo uvijek na 2. poziciji	C16:0 > C18:0; odsutnost masnih kiselina s kratkim parnim lancima; C18:1 izomer Z-9 oktadekanoična kiselina	ketoni neparnih lanaca od C29 do C35, najviše C33; jednostruko nezasićeni ketoni C 33 i C 35 zbog zagrijavanja; dikiseline i hidroksilkiseline	C16:0 i C18:0 obogaćene $^{13}\text{C}$ u usporedbi s nepreživačima; $\Delta^{13}\text{C} > -1(0) \%$
adipozne masti preživača	govedo	C42 to C54; palmitinska kiselina na 2. poziciji u 60% triacilglicerola	C16:0 < C18:0; mala količina C15:0 i C17:0; mala količina masnih kiselina razgranatih lanaca (C15:0 i C17:0); mješavina izomera C18:1 M (dvostruke veze na 9., 11., 13., 14., 15. i 16. atomu ugljika)	isto kao i kod nepreživača	C16:0 i C18:0 osiromašene $^{13}\text{C}$ u usporedbi s preživačima; $\Delta^{13}\text{C}$ od -3 do -1%
	ovca	C44 (u tragovima) to C54; palmitinska kiselina na 2. poziciji u 60% triacilglicerola			
	koza	C44 (u tragovima) to C54; palmitinska kiselina na 2. poziciji u 60% triacilglicerola			
mliječne masti preživača	govedo	C40 to C54; u svim TAGovima, C10:0 je manje učestao nego u kozjem mlijeku	iste masne kiseline kao i kod adipoznih masti preživača	isto kao i kod nepreživača	C18:0 osiromašen $^{13}\text{C}$ u usporedbi s adipoznim mastima; $\Delta^{13}\text{C} < -3.3\%$
	ovca	C40 to C54			
	koza	C40 to C54; u svim TAGovima, C10:0 je više učestao nego u kravljem mlijeku			
masti riba	morske ribe	ne očuvaju se	C16:0 > C18:0; masne kiseline dugih lanaca s više od 18 atoma ugljika ; trostruko nezasićene masne kiseline (obično se ne očuvaju u arheološkom kontekstu)	izoprenoične kiseline (pitanična: 3,7,11,15 tetrametilheksakosanoična kiselina i 4,8,12 trimetiltridekanoična kiselina); izomeri s 16, 18 i 20 atoma ugljika $\omega$ -(o-alkilfenil)alkanoičnih kiselina; dihidroksi kiseline od C16 do C22	C16:0 i C18:0 obogaćene $^{13}\text{C}$ u usporedbi s kopnenim životinjama, ali su blizu vrijednostima za svinje
	slatkovodne rube	ne očuvaju se	iste masne kiseline kao i kod morskih riba		osiromašene $^{13}\text{C}$ u C16:0 i C18:0 u usporedbi s morskim ribama

## **5. ANALIZA LIPIDA NA KERAMICI S HRVATSKIH NALAZIŠTA**

### **5.1. METODOLOGIJA**

Analizirano je ukupno 180 ulomaka keramičkih posuda s hrvatskih arheoloških nalazišta. 127 ulomaka pripadalo je vremenu neolitika, a 53 vremenu eneolitika. Od neolitičkih ulomaka, 55 ih je iz Dalmacije, a 73 iz istočne Hrvatske, svi eneolitički ulomci su iz istočne Hrvatske. 26 ulomaka je iz vremena kulture impreso-keramike (10 iz Pokrovnika, 10 iz Konjevrata, 6 iz Vele spile), 6 iz vremena danilske kulture (Vela Spila) i 23 iz vremena hvarske kulture (11 iz Čiste Male – Velištaka, 12 iz Vele spile), 21 ulomak je iz vremena starčevačke kulture (9 iz Galova, 11 iz Vinkovaca), 20 ulomaka je iz vremena sopotske kulture (10 iz Sopota, 10 iz Slavče) i 32 su ulomka vinčanske kulture, možda pomiješane sa sopotskom iz Bapske. 5 ulomaka pripada lasinjskoj kulturi, iz Čepinskih Martinaca, te 48 kulturi Retz-Gajary (28 iz Čeminca-Vakanjca, 20 iz Ivandvora).

#### **5.1.1. IZBOR I PRIPREMA UZORAKA**

Nalazišta s kojih su izabrani uzorci nalaze se u istočnoj Hrvatskoj i Dalmaciji te su iz vremena od ranoga neolitika do srednjega eneolitika. Nalazišta su izabrana da bi se usporedili rezultati na ova dva područja te da bi se pratile promijene na pojedinom prostoru kroz vrijeme, no na kraju je kriterij za izbor određenih nalazišta bio njihova dostupnost i mogućnost nabave uzoraka. Većina uzoraka su iz starijih iskopavanja iz različitih muzeja, dok manji dio (Čeminac-Vakanjac, Vela Spila, djelomično Bapska) dolazi iz novijih iskopavanja u posljednjih nekoliko (<10) godina. Uzorci iz eneolitičkih nalazišta dodani su zbog sudjelovanja autorice na istraživanjima i njihove dostupnosti, no najviše da bi se pokazalo jesu li postojale značajne promjene u eneolitiku u odnosu na neolitik, što posebno vrijedi za iskorištavanje mlijeka i mliječnih proizvoda.

Svi uzorci bili su pohranjeni u plastične vrećice u kutijama u depoima i skladištima, pa je zbog toga u nekim slučajevima moglo doći do kontaminacije plastifikatorima. Svi su također bili oprani prije, no kao što je već spomenuto u prethodnom poglavlju, ta činjenica ne utječe značajno na rezultate analize.

Izabrani su uzorci različitih dijelova (obodi, trbusi, dna) i tipova (lonci, zdjele, vrčevi, tanjuri, šalice, žlice) posuda. Nažalost nije uvijek bilo moguće odrediti tip posude. Također se bilježila faktura i/ili površina i ukras posude. Uzorci su uvijek uzimani sa što veće dostupne površine. S nekoliko ulomaka uzeti su uzorci i s vanjske stjenke posude da bi se procijenile i isključile vanjske kontaminacije.

Samo uzorkovanje provedeno je bušenjem malom ručnom bušilicom (Dremell) s vrhom od volframovog karbida.

Od svakog ulomka izbušeno je oko 1-2g keramičkog praha s unutarnje površine do dubine od najviše 4 mm. Površinski sloj je bačen da bi se isključili mogući kontaminanti. Prah je sakupljen na sterilnoj aluminijskoj foliji, izvagan i pohranjen u sterilne staklene bočice. Ako je bilo potrebno neki su uzorci (Pokrovnik te pojedini eneolitički uzorci) drobljeni u steriliziranom tarioniku. Uzroci vidljivog organskog ostatka uzeti su sterilnim skalpelom.

Svi dijelovi bušilice i posude su sterilizirani diklorometanom.

#### **5.1.1.2. Laboratorijska priprema**

Prije same ekstrakcije od svakog uzorka precizno je izvagan (s točnošću od 0,0001 do 0,001 g) oko 1 g keramičkog praha.

Sve laboratorijsko posuđe prije upotrebe je sterilizirano na visokoj temperaturi, a cijelo vrijeme su korištene i nitrilne rukavice da bi se izbjegla daljnja kontaminacije plastifikatorima. Sa svim uzorcima su analizirane i slijepe probe da bi se procijenila i isključila laboratorijska kontaminacija.

#### **5.1.1.3. Standardi**

Uz svaku seriju uzoraka analizirani su i standardi – prethodno izotopski izmjerena palmitinska (C<sub>16:0</sub>) i stearinska (C<sub>18:0</sub>) kiselina. Te su vrijednosti kasnije upotrijebljene za korekciju GC-C-IRMS izmjerenih  $\delta^{13}\text{C}$  vrijednosti atoma ugljika dodanog tijekom ekstrakcije (metilacije).

Također, za kvantifikaciju uzoraka, svakom su uzorku dodani i n-tetratriakontan (C<sub>34</sub>) i n-heksatriakontan (C<sub>36</sub>) u unaprijed određenoj koncentraciji (0,2 mg/ml).

### **5.1.2. DIREKTNA EKSTRAKCIJA KISELINOM**

Metoda korištena za ekstrakciju lipida iz svih uzoraka je direktna ekstrakcija kiselinom<sup>11</sup> (Correa- Ascencio i Evershed 2014), prilagođena prema operativnom postupku laboratorija na Sveučilištu u Tübingenu.

Uzorci su obrađivani u serijama po oko dvadeset uključujući izotopski standard ( $C_{16:0} + C_{18:0}$ ) i slijepu probu.

Za svaki uzorak precizno je izvagano oko 1g keramičkog praha kojemu je dodano 4 ml metanola, nakon čega je sonicirano na 15 minuta. Zatim se svakom uzorku dodalo 0,8 ml sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ). Nakon toga uzorci su se zagrijavali 4 sata na  $70^\circ C$ . U međuvremenu se pripremljene pipete s  $K_2CO_3$  i staklenom vunom pročišćenom diklorometanom za filtraciju.

Nakon 4 sata, uzorci su se centrifugirali 5 minuta na 3000 okretaja u minuti, a ako je to bilo potrebno centrifuga se ponovila dok se tekućina i keramički prah nisu jasno odvojili. Tekućina se zatim odvojila pipetom u čiste epruvete. U svaku epruvetu dodalo se 2 ml heksana, vorteksiralo se 5 sekundi te se gornji sloj s otopljenim lipidima odvojio u nove epruvete kroz pipetu s  $K_2CO_3$  i staklenom vunom. Ovaj je postupak ponovljen 3 puta. Nakon toga tekućina se isparavala pod blagom strujom dušika na oko  $40^\circ C$  do pola, te se premjestilo u male sterilne staklene bočice od 4 ml, razdvajajući svaki uzorak u dva dijela – A za GC-MS i B za GC-C-IRMS i posušeni su pod strujom dušika na  $40^\circ C$ .

Uzorci su prije analize skladišteni u zamrzivaču na temperaturi od  $-20^\circ C$ .

Nakon ovakve ekstrakcije svi su uzorci odmah metilirani, odnosno dobivene su masne kiseline u obliku metil estera.

Svakom je uzorku dodano i 20  $\mu l$  n-tetratriakontana (0,2  $\mu g/\mu l$ ) kao unutarnji standard za kvantifikaciju.

---

<sup>11</sup> Svi su uzorci ekstrahirani jednakom metodom, no u dva različita laboratorija. Prva serija uzoraka koju čine uzorci iz Pokrovnika, Konjevrata, Čiste Male-Velištaka, Galova, Vinkovaca, Sopota i dio Bapske (1-12\*) ekstrahirani su na Max Planck Institutu za evolucijsku antropologiju u Leipzigu, te analizirani na Sveučilištu u Leipzigu. Izabrani uzorci analizirani su te ponovno ekstrahirani i analizirani na Sveučilištu u Tübingenu. Svi ostali uzorci ekstrahirani su i analizirani na Sveučilištu u Tübingenu.

### **5.1.3. DERIVATIZACIJA**

Dio A svakog uzorka je prije analize derivatiziran, odnosno sililiran. Svakom uzorku dodane su 4 kapi N, O-bis(trimetilsili)trifluoracetamina (BSTFA) s 1% trimetilklorsilanom (TMCS), zatim su zagrijavani 1 sat na 70°C, ohlađeni te je tekućina posušena pod blagom strujom dušika.

Prije same analize dodano je 20 µg n-heksatriakontana (0,2 µg/µl) u 100 µl n-heksana<sup>12</sup> pri čemu su uzorci premješteni u male staklene posudice za autosampler.

### **5.1.4. ANALIZA GC-FID I GC-MS**

Svi uzorci (dio A) nakon ekstrakcije i sililacije analizirani su na plinskom kromatografu - masenom spektrometru.

Prvi dio uzoraka (Pokrovnik, Konjevrate, Čista Mala – Velištak, Galovo, Vinkovci, Sopot, Bapska – Gradac 1- 12\*) analiziran je na Sveučilištu u Leipzigu. Uređaj za analizu je bio Agilent 6890 Plinski kromatograf uparen s četverostrukim masenim spektrometrom (Agilent, Njemačka), s Agilent 7683 autosamplerom (Agilent, Njemačka). Za analizu GC-MS korišten je Hewlett Packard 5973 Mass Selective Detector (MSD). GC je imao 30 metarsku DB-5MS (5% fenil metal siloksan) Agilent kolonu, unutarnjeg promjera 0.25mm i debljine premaza 0.25µm. Uzorci su ubrizgavani u nerascijepanom načinu na 300°C. Helij je korištena kao plin nosač, s protokom od 1ml/min. Peć GC-a je programirana na 50°C dvije minute. Zatim se temperature povećavala za 10°C po minuti do 325 °C i na toj je temperature ostala 15 minuta. MS je radio u electron impact načinu (EI; 70eV), s rasponom skeniranja od m/z 50 do 550 i vremenom skeniranja od 3 sekunde po skenu. Podatci su prikupljeni u sustavu Data Analysis v. 3.3 (Bruker Daltonics).

Svi ostali uzorci uključujući i izabrane uzorke analizirane u Leipzigu, analizirani su na Sveučilištu u Tübingenu. Ovdje su uzorci analizirani istovremeno FID i MS detektorima koji su bili spojeni na isti GC.

---

<sup>12</sup> Uzorci neolitičke keramike koji su ekstrahirani drugi put prije analize izotopa odrađeni su dodavanjem cikloheksana umjesto n-heksana te je dodan 1 µg n-heksatriakontana kao unutarnji standard, a razrijeđeni su u 100 µl cikloheksana.

Uređaj za analizu bio je Agilent 5779A plinski kromatograf s FID i MS detektorima (Agilent, Njemačka) i Gerstel MPS autosamplerom. GC je imao 30 m HP-5ms Ultra Inert kolonu (Agilent, Njemačka) unutarnjeg promjera 250  $\mu\text{m}$  i debljine premaza 0.25  $\mu\text{m}$ . Uzorci su ubrizgani na nerascijepanom načinu na 300°C, a FID je također bio na toj temperaturi. Kao plin nosač koristio se helij s protokom 1.5 ml/min. Peć GC-a je programirana na 50°C dvije minute, a zatim se temperature povećavala za 5°C po minuti do 310°C i na toj je temperaturi ostala 10 minuta. Maksimalna temperatura je bila 325°C i tako se zadržala 1 minutu. Agilent 160-2615-10 splitter odvojio je uzorak u FID i MSD. FID je radio na brzini detekcija od 20 Hz. MS je radio u electron impact načinu (EI; 70 eV) s rasponom skeniranja od m/z 50 do 800. Podatci su prikupljeni u MassHunter GC/MS Acquisition B.07.02.1938.

#### **5.1.5. ANALIZA GC-C-IRMS**

Izabrani uzorci, oni s dovoljnom količinom lipida (>5  $\mu\text{g/g}$ ) i koji su zadovoljavali druge uvjete za mogućnost analize izotopa (jasni vrhovi masnih kiselina) analizirani su i na GC-C-IRMS-u.

Dio uzoraka (Bapska – Gradac 11-30, Čeminac-Vakanjac i Ivandvor) je analiziran na Sveučilištu u Liverpoolu na Delta V Advantage masenom spektrometru (Thermo Fisher, Bremen) spojenom s Trace Ultra GC s ConFlo IV sučeljem. Uzorci su rehidrirani u heksanu i injektirani u nerascijepanom modu u J&W Scientific DB5 silikatnu kolonu dužine 30m, unutarnjeg promjera 0.25mm i debljine premaza 0.25 $\mu\text{m}$ . Nakon prolaza kroz kolonu, plin je prošao u reaktor za izgaranje od NiO cijevi i Cuo/NiO žica na temperaturi od 1030°C, a zatim kroz vodeni separator od nafiona te na kraju u maseni spektrometar. Peć GC-a je bila programirana od 45°C na 1 minutu do 280°C (po 4°C/min) gdje je držana 20 minuta. Injektor je održavan na temperaturi od 300°C. Kao plin nosač koristio se helij s brzinom protoka od 1.4 ml/min.

Uzorak je za vrijeme inicijalnog izlučivanja otapala iz GC-a preusmjeren od reaktora za izgaranje kroz ventil za preusmjerenje u atmosferu. Dok je helij prolazio natrag kroz reaktor za izgaranje. Za to vrijeme uveden je CO<sub>2</sub> kao referenti plin u maseni spektrometar omjera izotopa i izmjeren mu je omjer <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C te je zatim uzorak iz GC pušten u reaktor za izgaranje i IRMS u kojem su mu izmjereni intenziteti iona m/z 44, 45, 46 u tri Faradayeve šalice koji

odgovaraju  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ , i  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ . Omjeri izotopa izračunati su s pomoću programa Isodat 3. Rezultat predstavlja srednje vrijednosti mjerenja u duplikatu.

Referentni plin  $\text{CO}_2$  je kalibriran u odnosu na Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB), te su rezultati prikazani u promilima (‰) u odnosu na VPDB standard. Također, zajedno s uzorcima su analizirani i standardi palmitinske i stearinske kiseline poznate izotopske vrijednosti.

Postavke instrumenta su bile 3 KV za ubrzanje, te struje na 0.84 mA i 0.66V, elektronska energija na 124 V, a tlak vakuuma u MS-u  $1.9 \times 10^{-6}$  bara. Preciznost instrumenta je  $\pm 0.33\%$ .

Ostali uzorci su analizirani na sveučilištu u Tübingenu na Delta V plus masenom spektrometru omjera izotopa uparenom s Trace GC Ultra plinskim kromatografom pomoću GC Isolink I i ConFlo IV sučelja (sve Thermo Scientific, Bremen, Njemačka).

Uzorci (1  $\mu\text{l}$ ) i standardi injektirani su CTC Combi-Pal autosamplerom u PTV nerascijepanom načinu na temperaturi od  $80^\circ\text{C}$  (zadržano 0,5 minute). Za transfer uzorka injektor je zagrijavan na  $300^\circ\text{C}$  brzinom  $14.5^\circ\text{C}$  po sekundi i temperatura je zadržana 2 minute. Nakon toga injektor je zagrijavan do  $350^\circ\text{C}$  zbog čišćenja, te je primijenjen protok od 20 ml/min.

Kao plin nosač upotrebljavan je helij s protokom od 1.5 ml/min, a spojevi su razdvajani u koloni DB-5ms dužine 30 m i unutarnjeg promjera 0.25 mm i debljine premaza 0.25  $\mu\text{m}$  (Agilent J&W, Santa Clara, US). Peć plinskog kromatografa bila je programirana na  $50^\circ\text{C}$  2 minute, te se temperatura povećavala do  $230^\circ\text{C}$  brzinom od  $5^\circ\text{C}$  u minuti, te  $30^\circ\text{C}$  u minuti od 230 do  $310^\circ\text{C}$ . Zadržana je na  $310^\circ\text{C}$  10 minuta.

Spojevi koji se izlučuju između 31 i 38 minuta spaljeni su na  $1000^\circ\text{C}$  u reaktoru za izgaranje od CuO/NiO/Pt.

Postavke instrumenta su bile: struja od 1.5 mA, elektronska energija 124 eV, visoka voltaža na 3 KV i tlak vakuuma  $6 \times 10^{-7}$  bara.

Svi uzorci i standardi analizirani su u duplikatu, a standardna devijacija je bila  $\leq 0.3\%$ .

### **5.1.6. OBRADA PODATAKA**

Dobiveni podatci – kromatogrami i maseni spektri čitani su i obrađivani u programu MSD ChemStation F.01.01.2317 (Agilent Technologies Inc., Njemačka), a zatim u MsExcelu 365.

Za utvrđivanje sadržaja svakog uzorka korištena je NIST 2014 baza podataka, te izračuni molekularnih masa kako je opisano u poglavlju 4.

Količina lipida u svakom uzorku izračunata je po formuli **(Površina(u)/Površina(IS))\*(težina (IS)/Težina(keramičkog praha))** i prikazana u  $\mu\text{g/g}$ . Vrijednosti koje se koriste dobivene su iz GC-FID kromatograma, a računavaju se sve vrijednosti površina ispod vrhova osim kontaminanata i plastifikatora.

Podatci dobiveni nakon analize izotopa, obrađeni su u MsExcelu. Najprije su vrijednosti korigirane koristeći vrijednosti izotopskog standarda, izračunate su srednje vrijednosti i standardne devijacije, izračunate su krivulje miješanja te su zatim podatci prikazani u obliku grafova.

Promjena u vrijednosti izotopa uzrokovana dodavanjem atoma ugljika prilikom metilacije ispravljena je s pomoću standarda palmitinske i stearinske kiseline s poznatim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$ .

Za utvrđivanje provenijencije sadržaja posude (uzorka) određene izotopske vrijednosti, dobivene su vrijednosti prikazane na grafu u odnosu na vrijednosti izotopa odgovarajućih uzoraka modernih masti.



### **5.1.7. UZORCI MODERNIH ŽIVOTINJSKIH MASTI**

#### **5.1.7.1. Uzorkovanje**

Osim arheoloških uzoraka analizirano je i 16 uzoraka modernih životinjskih masti radi usporedbe vrijednosti izotopa s arheološkim uzorcima.

Uzorci su skupljeni iz prirodnog uzgoja iz različitih dijelova Hrvatske, od životinja koje su prema riječima vlasnika hranjene isključivo travom i sijenom, bez kukuruza ili je on činio samo vrlo mali, povremeni dodatak prehrani. Budući da ovo nije bilo moguće provjeriti, rezultate treba uzeti s rezervom.

Sakupljena su tri uzorka ovčjeg mesa iz Kamanja (okolica Ozlja), s otoka Cresa i iz okolice Zadra; dva uzorka goveđeg mesa iz Kupinečkog Kraljevca i Lipika; dva uzorka svinjskog mesa iz Slatine i okolice Osijeka; jedan uzorak mesa divlje svinje s otoka Cresa; jedan uzorak mesa ribe (lumbarak) iz Vele Luke; 1 uzorak ovčjeg sira s otoka Paga; dva uzorka ovčjeg mlijeka iz Kamanja i s otoka Cresa, dva uzorka kravljeg mlijeka iz Šibenika i Kupinečkog Kraljevca; dva uzorka kozjeg mlijeka iz okolice Varaždina i s otoka Korčule (Vela Luka).

Od svakog uzorka odvojen je i izvagan oko 1 g s preciznošću od 0,01 g.

#### **5.1.7.2. Ekstrakcija**

Metoda ekstrakcije korištena za uzorke modernih masti je prilagođena Folchova metoda (Folch i sur. 1957), kakvu koristi laboratorij Sveučilišta u Tübingenu.

##### **5.1.7.2.1. Ekstrakcija otapalom**

Prije ekstrakcije svakom je uzorku dodano oko 40 µg n-tetratriakontana kao unutarnji standard.

Svakom uzorku dodano je 5 ml otopine diklorometana i metanola u omjeru 2:1 (v/v)<sup>13</sup> i uzorci su zatim sonicirani 15 minuta na sobnoj temperaturi i centrifugirani 10 minuta na 3000 okretaja u minuti. Nakon toga je tekućina premještena u sterilne staklene posudice i dodano im je 2 ml 0.9% otopine NaCl. Uzorci su se protresli te je Pasteurovom pipetom skinut i bačen gornji sloj

---

<sup>13</sup> Omjer v/v znači da se radi o omjeru volumena

otopine s metanolom, vodom i polarnim molekulama. U donji sloj tekućine koji je ostao (sadrži diklorometan i lipide) dodano je 2 ml otopine metanola i ultračiste vode (1:1, v/v) i nakon što su uzorci protreseni i tekućina se opet razdvojila gornji sloj je bačen, a donji sloj se sačuvao. Donji sloj sadrži ukupni ekstrakt lipida (TLE). Ovdje su uzorci podijeljeni na dva dijela, posušeni pod blagom strujom dušika na oko 30 °C te spremljeni u zamrzivač na -20°C.

#### ***5.1.7.2.2. Saponifikacija***

Pola ukupnog ekstrakta lipida (TLE) je saponificirano, jedan od dva dijela ukupnog uzorka. Svakom uzorku dodano je 4 ml 1.25M otopine NaOH u metanolu te su zagrijavani 2 sata na 70°C. Nakon što su se uzorci ohladili, dodano im je 2 ml heksana te se dio sa heksanom premjestio u čiste staklene posudice. Ovaj postupak je ponovljen tri puta. Produkt ovog dijela saponifikacije je neutralna frakcija koja je posušena pod dušikom i pohranjena na -20°C.

Ostatku tekućine dodano je između 0.8 i 1 ml 6M klorovodične kiseline (HCl), dok pH otopine nije bio manji od 3. Nakon toga uzorci su ekstrahirani s 2 ml heksana u čiste epruvete tri puta, posušeni pod dušikom i spremljeni na -20°C. Ovo je kisela frakcija i ona je dalje korištena za derivatizaciju.

#### ***5.1.7.2.3. Metilacija***

Metilacija je izvedena na kiseloj frakciji saponificiranih ukupnih ekstrakta lipida. Također su pripremljeni izotopski izmjereni standardi palmitinske i stearinske kiseline koji su metilirani s uzorcima.

Svakom uzorku dodan je 1 ml otopine borovog trifluorida (14%) u metanolu te su zagrijani na 70°C jedan sat. Nakon toga reakcija je zaustavljena dvjema kapima ultračiste vode i uzorci su ohlađeni. Lipidi su opet ekstrahirani tri puta s 2 ml heksana u čiste staklene posudice te je tekućina posušena pod blagom strujom dušika i spremljeni su na -20°C.

### **5.1.7.3. Analiza GC-MS i GC-C-IRMS**

Prije analize na GC-FID i GC-MS svakom uzorku je dodan n-heksatriakontan.

Postavke instrumenata za GC-MS i GC-C-IRMS bile su iste kao i za arheološke uzorke i opisane su u poglavlju 5.1.4 i 5.1.5.

### **5.1.7.4. Obrada podataka**

Nakon analize GC-FID i GC-MS izračunate su koncentracije palmitinske i stearinske masne kiseline, te udjeli istih kiselina u tkivima za izračunavanje krivulja miješanja.

Vrijednosti izotopa korigirane su kao i kod arheoloških uzoraka i još su umanjene za -1.14 ‰ zbog promjena u atmosferi (Friedli i sur. 1986; Spangenberg i sur. 2006).

Ovi su podatci korišteni za usporedbu s arheološkim da bi se utvrdilo koje su supstance bile prisutne u arheološkim uzorcima.

## 5.2. REZULTATI

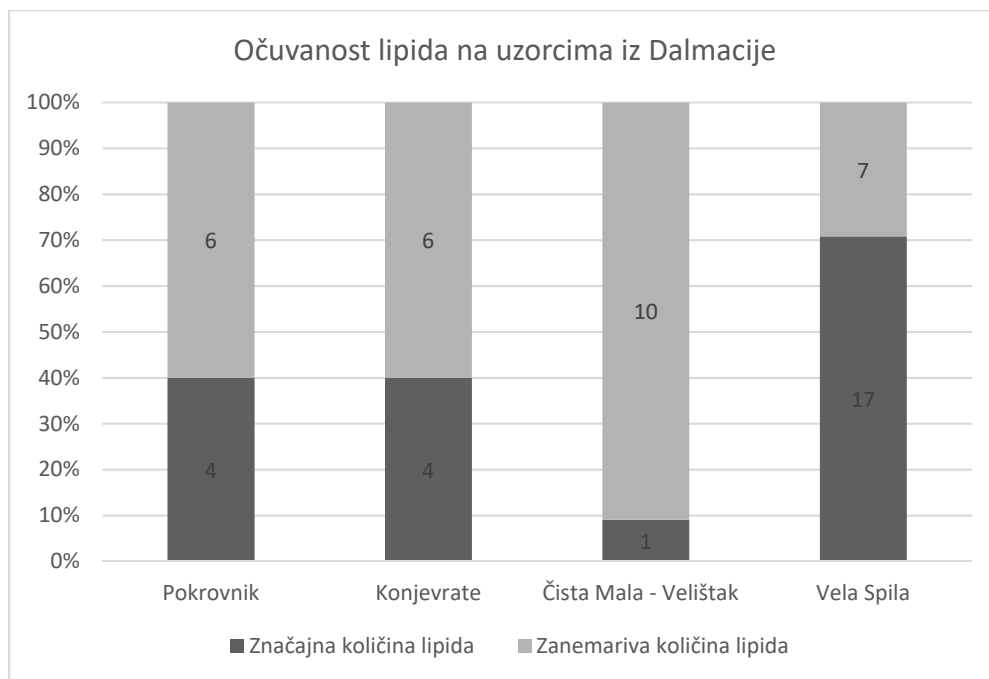
### 5.2.1. DALMACIJA

Analizirano je ukupno 55 uzoraka keramičkih posuda iz područja Dalmacije (Tablica 5.1). 26 uzoraka je iz vremena ranoga neolitika (kultura impreso-keramike: Pokrovnik, Konjevrate, Vela Spila), 6 iz vremena srednjega neolitika (danilska/velolučka kultura: Vela Spila) i 23 iz vremena kasnoga neolitika (hvarska kultura: Čista Mala – Velištak, Vela Spila).

Očuvanost lipida je vrlo dobra (Slika 5.1), pronađeni su u značajnim količinama (>5 µg/g) prilikom prve ekstrakcije u 40% ulomaka iz Pokrovnika i Konjevrate i 70% ulomaka iz Vele Spile, dok je u Čisti Maloj – Velištaku očuvanost prilično loša, samo 9%, odnosno u jednom ulomku.

Tablica 5.1. Uzorci keramičkih posuda iz dalmatinskih nalazišta

Nalazište	Šifra nalazišta	Razdoblje	Broj ulomaka	Uzorci posuda	Uzorci vanjske stijenke	Vidljivi ostatci	Značajna količina lipida	GC-C-IRMS
<b>Pokrovnik</b>	POK	Rani neolitik	10	10	-	-	4	1
<b>Konjevrate</b>	KONJ	Rani neolitik	10	10	2	-	4	3
<b>Čista Mala – Velištak</b>	VEL	Kasni neolitik	11	11	2	1	1	1
<b>Vela Spila</b>	VS	Rani, srednji, kasni neolitik	24 (6, 6, 12)	24	-	-	17	7



Slika 5.1. Očuvanost lipida na uzorcima iz Dalmacije

### 5.2.1.1. Pokrovnik

Analizirano je 10 ulomaka keramičkih posuda iz Pokrovnika (Tablica 5.2.). Budući da su svi ulomci drobljeni u tarioniku, nisu odvojene unutarnje i vanjske stijenke. Četiri su ulomka pripadala polukuglastim zdjelama, jedan žrtveniku, a ostali neodredivim oblicima. Svi ulomci osim žrtvenika bili su ukrašeni impreso-ukrasima. Lipidi u tragovima pronađeni su u svim uzorcima.

Tablica 5.2. Uzorci keramičkih posuda iz Pokrovnika s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
POK1	trbuh	-	Utisnute linije	Dosta kamenčića, neglačana	Ftalati
POK2	trbuh	Polukuglasta zdjela	Niz V motiva - otisci školjke	Tanke stijenke s kamenčićima, neglačana	Životinjska mast? + ftalati
POK3	obod	-	Obrnuti V motiv - otisci školjke	S kamenčićima, neglačana	Životinjska mast? + biljni ostatci?
POK4	obod	-	Kratki izduženi otisci	S kamenčićima, neglačana	Mlijeko
POK5	trbuh	-	Cardium cik-cak	S kamenčićima, neglačana	Ftalati
POK6	dno	-	Cardium linije	S kamenčićima, neglačana	Ftalati
POK7	obod	Žrtvenik	-	S kamenčićima, neglačana	Ftalati + životinjska mast?
POK8	trbuh	Polukuglasta zdjela	Obrnuti v - otisci školjke	S kamenčićima, neglačana	Životinjska mast?
POK9	trbuh	Polukuglasta zdjela	Polukružni otisci u nizu	S kamenčićima, neglačana	Ftalati + životinjska mast?
POK10	dno	Polukuglasta zdjela	Okomite linije s točkama (otisci školjke?)	S kamenčićima, neglačana	Ftalati

Najčešće ostatke čine palmitinska i stearinska kiselina, a u nekim su uzorcima zabilježeni i ostatci drugih masnih kiselina dugih lanaca i alkohola.

Sedam uzoraka bilo je kontaminirano ftalatima (spojevima iz plastike) u velikoj mjeri te su nakon prve ekstrakcije i analize GC-MS u Leipzigu odbačeni od daljnjih analiza. Ovi su uzorci prema ostacima masnih kiselina i alkohola moguće sadržavali i tragove životinjskih masti (posebno uzorak POK7 koji sadrže veće količine lipida, a u manje sigurno i uzorak POK9), no ftalati prevladavaju u kromatogramima.

Izabrani uzorci, s manje ftalata i ostalih kontaminacija analizirani su ponovno na GC-FID i GC-MS u Tübingenu i kvantificirani, no zbog sililacije te uzorke nije bilo moguće poslati na GC-C-IRMS analizu te su ponovo ekstrahirani (POK3, 4 i 8). Upotrijebljen je prah koji je stajao od 2014. godine te rezultati druge ekstrakcije nisu najbolji i samo je jedan uzorak sadržavao dovoljno lipida (POK4) za analizu izotopa.

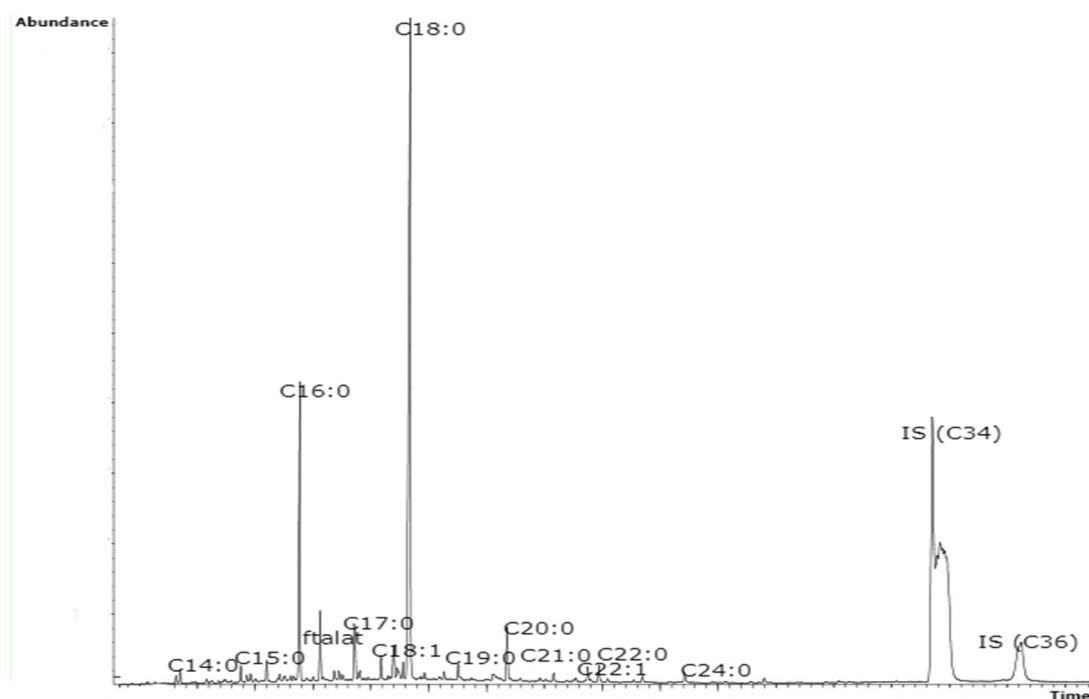
Kombinirani rezultati obje analize prikazani su u tablici 5.3. Vrijednosti količine lipida u tablici su one nakon posljednje ekstrakcije.

Uzorak POK3 sadrži zasićene masne kiseline i alkohole s 12 do 24 atoma ugljika, što ukazuje na masti životinjskog porijekla, a moguće i vosak, odnosno tvari biljnog porijekla, a uzorak POK8 sadrži masne kiseline C<sub>16:0</sub> do C<sub>24:0</sub> i vrlo malu količinu alkohola. Najvjerojatnije je sadržavao životinjske masti. Na slici 5.2. prikazan je djelomični kromatogram uzorka POK8 s ostacima masnih kiselina.

Tablica 5.3. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Pokrovnika

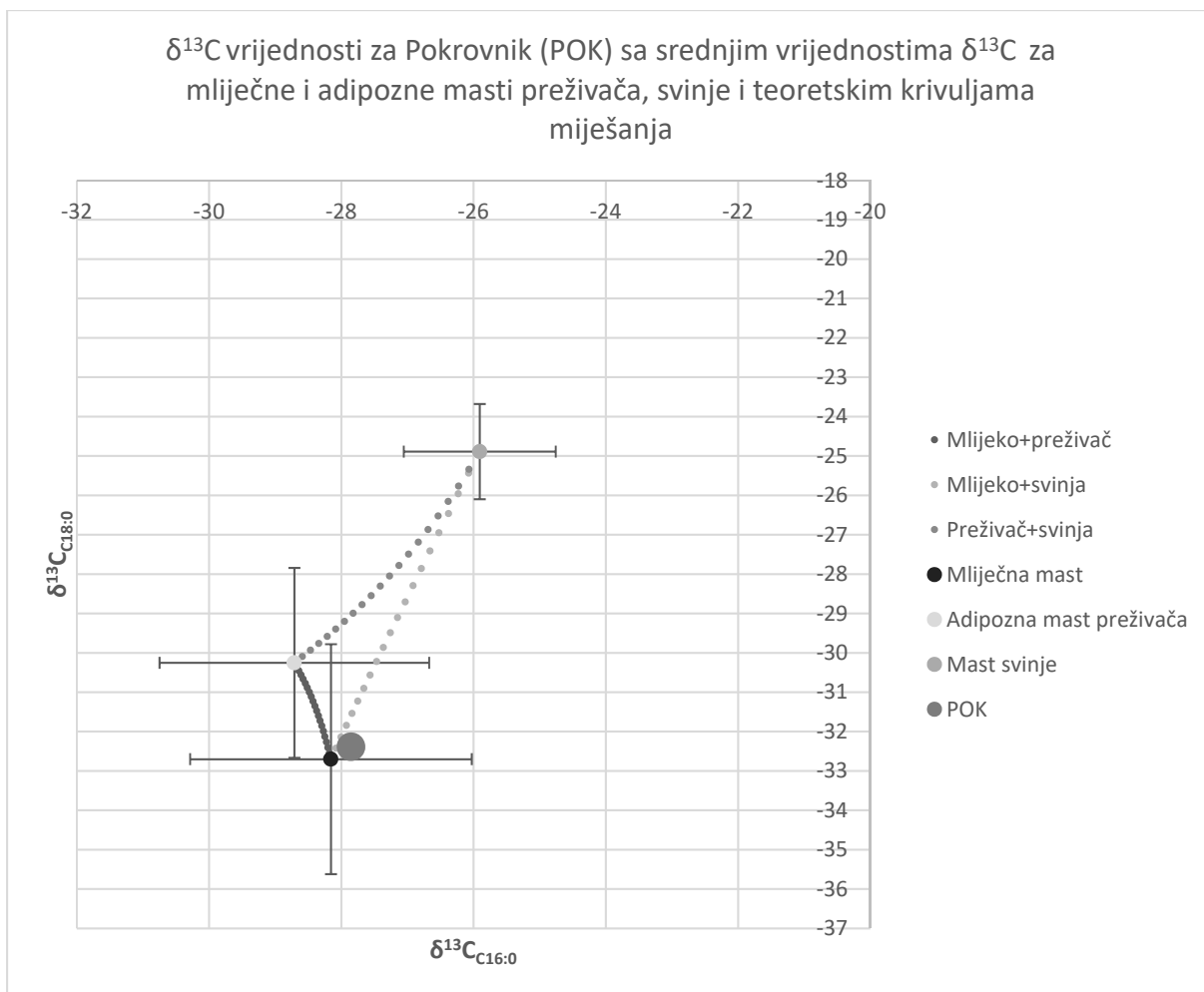
Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C- IRMS
POK1	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C12, C14; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi)	Ne
POK2	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C12-18; Ostalo: ftalati (veliki)	Ne
POK3	RN	3,02	Masne kiseline: C12:0-C24:0; Alkoholi: C12, C13, parni C16-C24; Ostalo: ftalat; degradacija kolone	Ne
POK4	RN	60,48	Masne kiseline: C14:0-C26:0, C18:1, C22:1, razgranata C17; Alkoholi: C12-C16, parni C18-26; Ostalo: ftalat	Da
POK5	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C24; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone	Ne
POK6	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C14; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone	Ne
POK7	RN	-	Masne kiseline: C12:0; C15:0; C16:0, C18:1 C18:0; Alkoholi: C14, C16, C18; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone	Ne
POK8	RN	4,89	Masne kiseline: C16:0-C24:0; Alkoholi: C12, C14; Ostalo: ftalati	Ne
POK9	RN	-	Masne kiseline: C12:0; C15:0; C16:0, C18:0; Alkoholi: C12, C20; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone	Ne
POK10	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C12, C14, C20; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone	Ne

Uzorak POK4 sadrži zasićene masne kiseline i alkohole srednjih i dugih lanaca te nezasićene masne kiseline C<sub>18:1</sub> i C<sub>22:1</sub> i jednu razgranatu masnu kiselinu. Ovakav profil lipida ukazuje na moguću mast preživača. Vrijednosti izotopa su  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0}) -4,53\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,85$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -32,39$ ) što odgovara vrijednostima za mliječne masti (npr. Evershed i sur. 2002b, 2008; Roffet-Salque i sur. 2013).

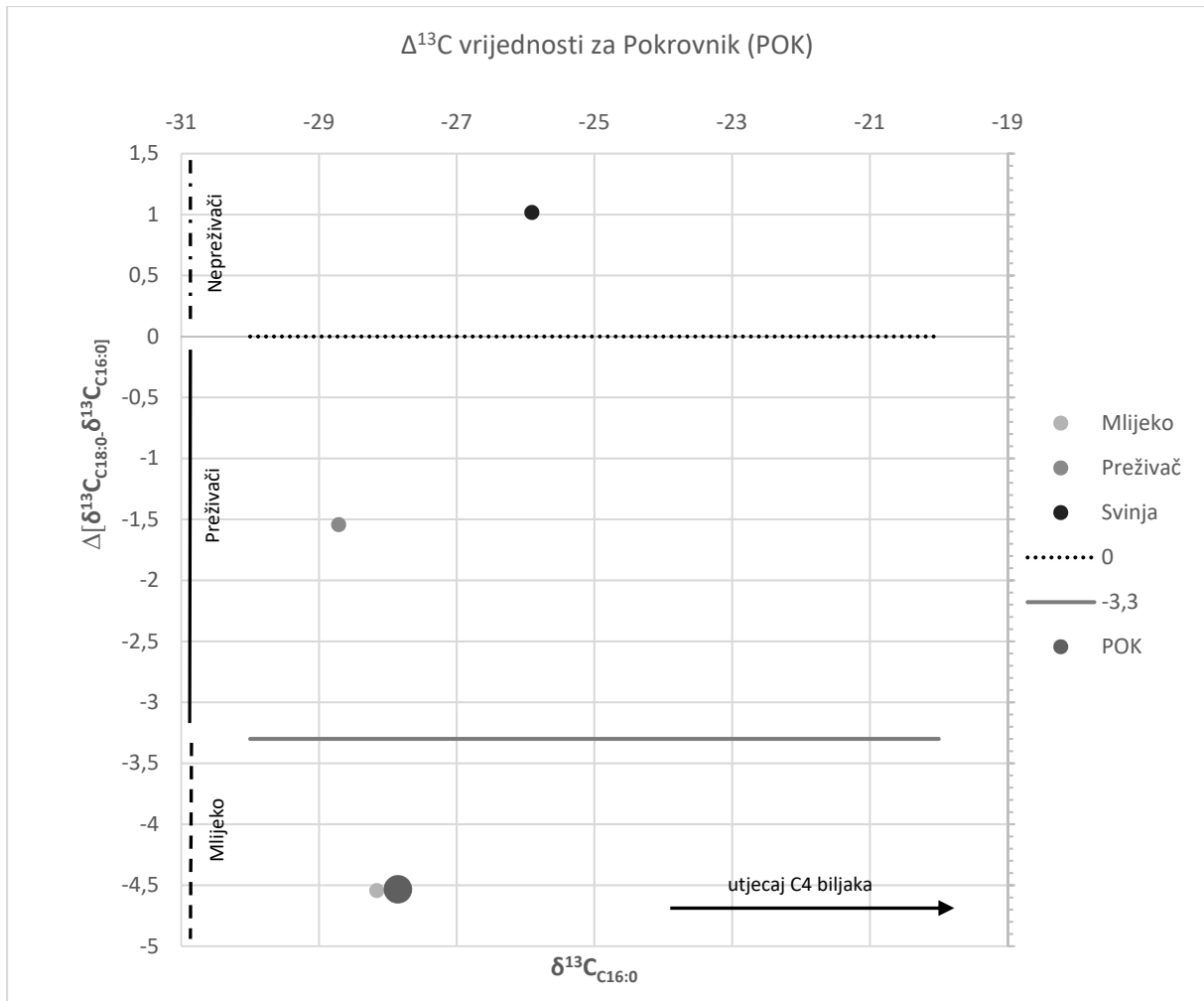


Slika 5.2. Djelomični kromatogram uzorka POK8





Slika 5.3. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Pokrovnika (POK) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.4.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Pokrovnik (POK) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.1.2. Konjevrata

Analizirano je 10 ulomaka keramičkih posuda iz Konjevrata (Tablica 5.4), a za dva uzorka (KONJ1 i KONJ2) analizirane su i vanjske stijenke posuda. Pet ulomaka pripada polukuglastim zdjelama, dok su ostali oblici neodredivi. Svi ulomci osim uzorka KONJ10 ukrašeni su utiskivanjem. Tragovi lipida pronađeni su u sedam ulomaka.

Tablica 5.4. Uzorci keramičkih posuda iz Konjevrata s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
KONJ1I	Obod	Polukuglasta zdjela	Otisci školjke? u linijama	Srednja do gruba s kamenčićima, neglačana	Ftalati
KONJ1E	Obod	-	Otisci školjke? u linijama	Srednja do gruba s kamenčićima, neglačana	Ftalati
KONJ2I	Obod	Polukuglasta zdjela	Kratki otisci (noka?) u nizovima	Gruba, crvena, neglačana	-
KONJ2E	Obod	Polukuglasta zdjela	Kratki otisci (noka?) u nizovima	Gruba, crvena, neglačana	-
KONJ3I	Trbuh	-	Stupci kratkih tankih linija	Gruba s kamenčićima, neglačana	Životinjska mast? i ftalati
KONJ4I	Trbuh	-	Otisci prsta?	Gruba, neglačana	Životinjska mast?
KONJ5I	Dno	-	Izduženi otisci	Srednja do gruba, neglačana	Ftalati i mast/ulje
KONJ6I	Obod	Polukuglasta zdjela	Duboki kvadratni ubodi	Srednja do gruba, neglačana	Adipozna mast preživača
KONJ7I	Trbuh	-	Cardium linije	Srednja do gruba, neglačana	-
KONJ8I	Trbuh	-	Gusti nizovi trokutastih uboda	Srednja, tanjih stjenki, neglačana	Mlijeko
KONJ9I	Trbuh	-	V motiv od otisaka školjke	Srednja, tanjih stjenki, neglačana	Adipozna mast preživača
KONJ10I	Obod	Polukuglasta zdjela	-	Srednja, tanjih stjenki, neglačana	-

Ostatci različitih ftalata (plastike) prevladavaju u 4 uzorka (3 ulomka), s time da su kod uzorka KONJ1 (I i E) pronađeni samo tragovi ftalata, dok su kod uzoraka KONJ3 i KONJ5 prisutne i masne kiseline i alkoholi u tragovima te su posude vjerojatno sadržavale i ostatke hrane (životinjskih ili biljnih masti/ulja) koju više nije moguće interpretirati na zadovoljavajući način.

Četiri uzorka sadrže značajne tragove lipida (Tablica 5.5). Prevladavaju ostatci palmitinske i stearinske kiseline, a stearinska kiselina je veća od palmitinske. Uzorak KONJ4I sadrži ostatke masnih kiselina C<sub>16:0</sub> do C<sub>24:0</sub>, što može ukazivati na ostatke najvjerojatnije životinjskog porijekla, no točnija interpretacija nije moguća. Zbog male količine lipida koja se s vremenom još dodatno smanjuje ovaj uzorak nije dalje analiziran na GC-C-IRMS-u.

Tablica 5.5. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Konjevrata

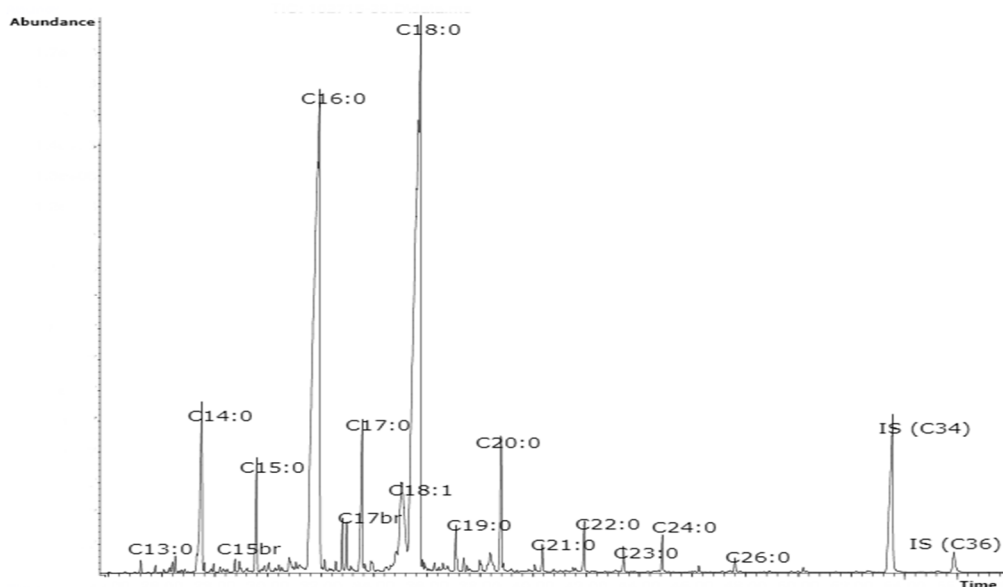
Uzorak	Razdoblje	Kol. ( $\mu\text{g/g}$ )	Lipidi	GC-C- IRMS
KONJ1I	RN	-	<i>Ostalo: ftalati</i>	Ne
KONJ1E	RN	-	<i>Ostalo: ftalati</i>	Ne
KONJ2I	RN	-	-	Ne
KONJ2E	RN	-	-	Ne
KONJ3I	RN	-	<i>Masne kiseline: C14:0-18:0; Alkoholi: C14, C16, C18, Ostalo: ftalati, degradacija kolone</i>	Ne
KONJ4I	RN	5,28	<i>Masne kiseline: C16:0-24:0</i>	Ne
KONJ5I	RN	-	<i>Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkohol: C14; Ostalo: ftalati (veliki vrhovi), degradacija kolone</i>	Ne
KONJ6I	RN	8,94	<i>Masne kiseline: C16:0, C18:0, C20:0, C21:0, C22:0, C24:0 (C17:0, C18:1, C19:0, C23:0, C26:0); Alkoholi: C18, C20, C24; MAG: 1-monoplamin; Alkani: C23, 25, 27; ostalo: ftalati</i>	Da
KONJ7I	RN	-	-	Ne
KONJ8I	RN	1956,72	<i>Masne kiseline: C12:0-C26:0, C18:1, razgranate C13, C15, C17, C11 dikiselina, C16 dikiselina; Ostalo: ftalati</i>	Da
KONJ9I	RN	185,70	<i>Masne kiseline: C14:0-C26:0, C18:1, razgranate C15, C17</i>	Da
KONJ10I	RN	-	-	Ne

Uzorci KONJ6I, 8I i 9I analizirani su na GC-c-IRMS-u (Slike 5.6. i 5.7.). Uzorak KONJ6I sadrži najviše palmitinske i stearinske kiseline, druge srednje i duge masne kiseline parnih brojeva atoma ugljika, te manje količine masnih kiselina neparnih brojeva atoma ugljika, nekoliko alkohola srednje dužine i alkana. Pronađeni su i monoacilglicerol i 1-monopalmitin. Ovakav profil lipida odgovara ostacima životinjske masti, moguće pomiješane i s biljnim ostacima zbog prisutnosti alkohola. Ovom uzorku moguće je odrediti oblik posude, a to je polukuglasta zdjela, uobičajen tip za razdoblje ranoga neolitika i gotovo je sigurno upotrebljavan kod pripreme hrane. Vrijednosti izotopa su  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0}) -2,59\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -28,16$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -30,76$ ) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača (npr.

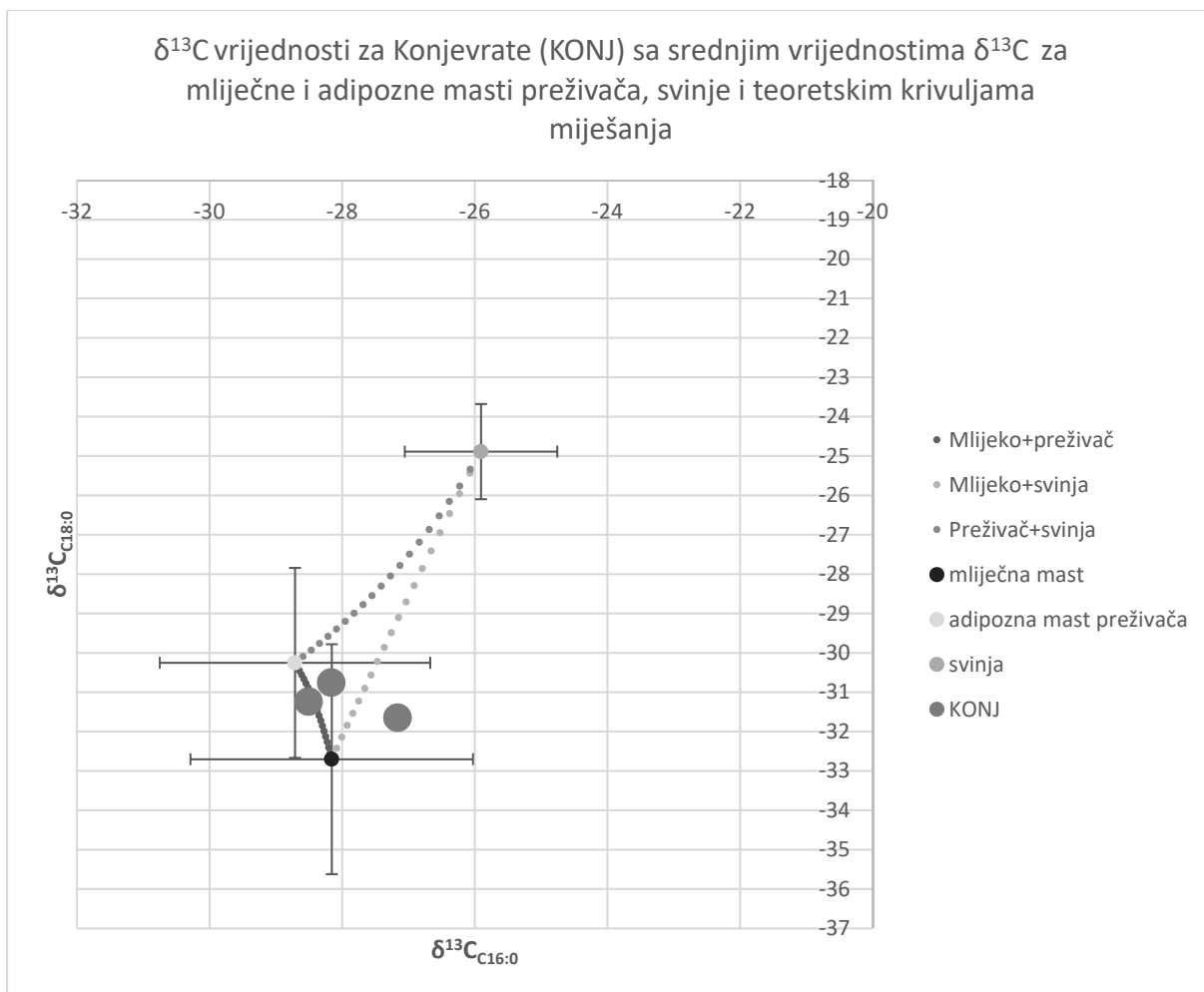
Evershed i sur. 2002b), no prisutnost alkohola i alkana ukazuje na moguću prisutnost tvari biljnog porijekla te bi u tom slučaju bilo moguće pretpostaviti miješanje mliječnih masti s biljnim materijalom (Hendy i sur. 2018). Ipak zbog vrlo malih količina alkohola i alkana i nedostatka sigurnih biljnih markera, ovakva je interpretacija malo vjerojatna.

Uzorak KONJ8I sadrži masne kiseline od C<sub>12:0</sub> do C<sub>26:0</sub>, nekoliko razgranatih masnih kiselina (C<sub>15:0</sub> i C<sub>17:0</sub>) i dikiselina. Ovakav profil lipida može ukazivati na životinjske masti, vjerojatno preživača zbog prisutnosti razgranatih neparnih masnih kiselina. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -4,48‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$ -27,16;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$ -31,65) što odgovara vrijednostima za mliječne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b).

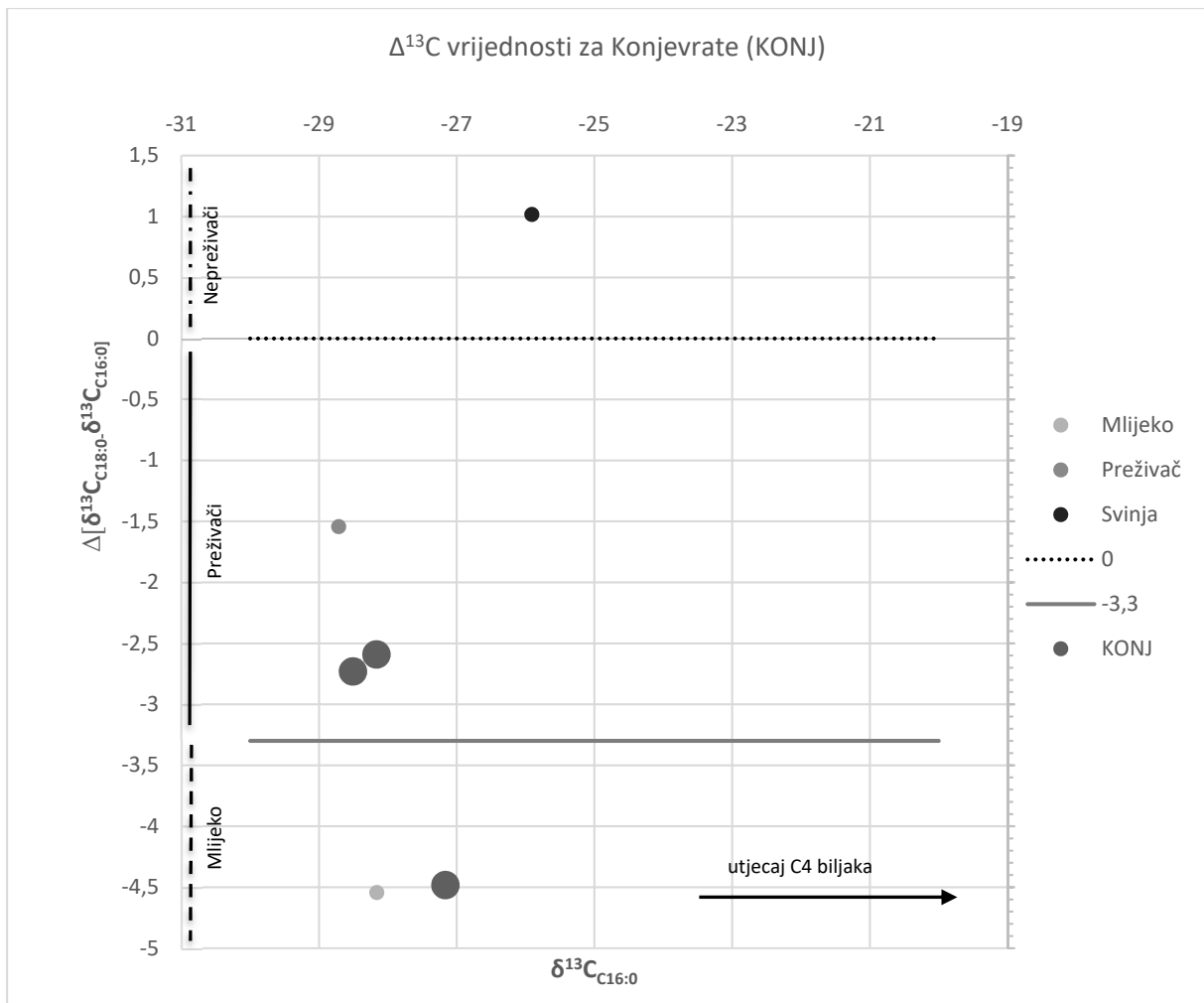
Uzorak KONJ9I sadrži masne kiseline C<sub>14:0</sub> do C<sub>26:0</sub> te razgranate neparne masne kiseline što također ukazuje na mast preživača. Na slici 5.5. prikazan je djelomični kromatogram uzorka KONJ9I. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2,73‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$ -28,51;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$ -31,24) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b).



Slika 5.5. Djelomični kromatogram uzorka KONJ9I.



Slika 5.6. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Konjevrate (KONJ) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se i relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.7.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Konjevrate (KONJ) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.1.3. Čista Mala – Velištak

Analizirano je 11 ulomaka keramičkih posuda iz Čiste Male – Velištaka (Tablica 5.6), kod dvije posude analizirane su unutarnja i vanjska stijenka (VEL3 i 10), a jedna je sadržavala i vidljivi zagoreni ostatak (VEL11C). Oblik posude bilo je moguće odrediti za 5 ulomaka, od kojih su 3 pripadali zdjelama s-profila, a dva polukuglastim zdjelama.

Tablica 5.6. Uzorci keramičkih posuda iz Čiste Male – Velištaka s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
VEL1I	Obod	Zdjela s-profila	Urezana linija ispod oboda	Puno kamenčića, neglačana	-
VEL2I	Trbuh	-	-	Srednja, neglačana	Adipozna mast preživača
VEL3I	Dno	-	-	S kamenčićima, neglačana	Masne kiseline?
VEL3E	Dno	-	-	S kamenčićima, neglačana	Masne kiseline?
VEL4I	Obod	Polukuglasta zdjela	Glačane trake i urezane linije	Fina, glačana	-
VEL5I	Trbuh	-	-	Gruba, metličasta površina	-
VEL6I	Dno	-	-	Srednja, debela, neglačana	Masne kiseline?
VEL7I	Trbuh	-	-	Debela, gruba s kamenčićima	-
VEL8I	Obod	Zdjela s-profila	Urezana linija ispod oboda + traka i kosa linija	Srednja do fina s kamenčićima	-
VEL9I	Obod	Dublja zdjela s-profila		Srednja	-
VEL10I	Obod	Polukuglasta zdjela	Urezane linije i trake	Srednja do fina s kamenčićima	-
VEL10E	Obod	Polukuglasta zdjela	Urezane linije i trake	Srednja do fina s kamenčićima	Masne kiseline?
VEL11I	Trbuh	-	Urezana linija ispod oboda	Gruba s kamenčićima, izgorena iznutra	-
VEL11C	Trbuh	-	-	-	Masne kiseline?

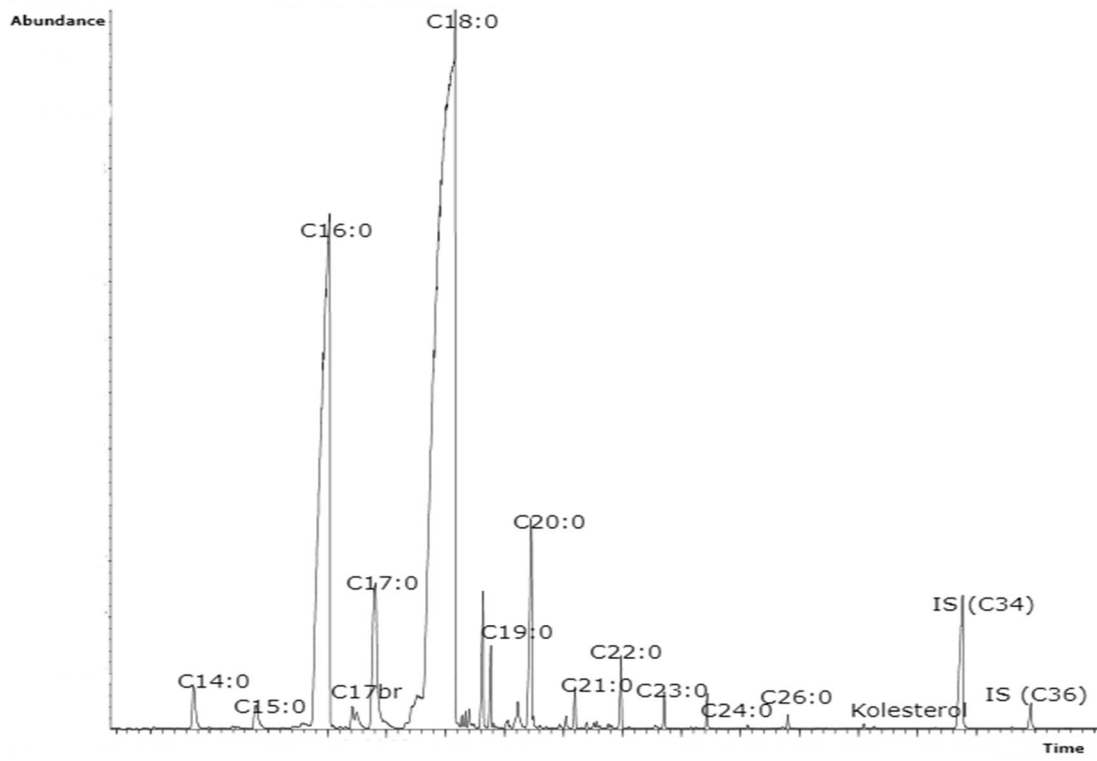


Tragovi lipida otkriveni su u 6 ulomaka (Tablica 5.7.), no u svima osim jednom (VEL2) bili su vrlo mali i sadržavali samo palmitinsku i stearinsku kiselinu (ili jednu od njih) ili kontaminacije nastale degradacijom kolone i ftalate.

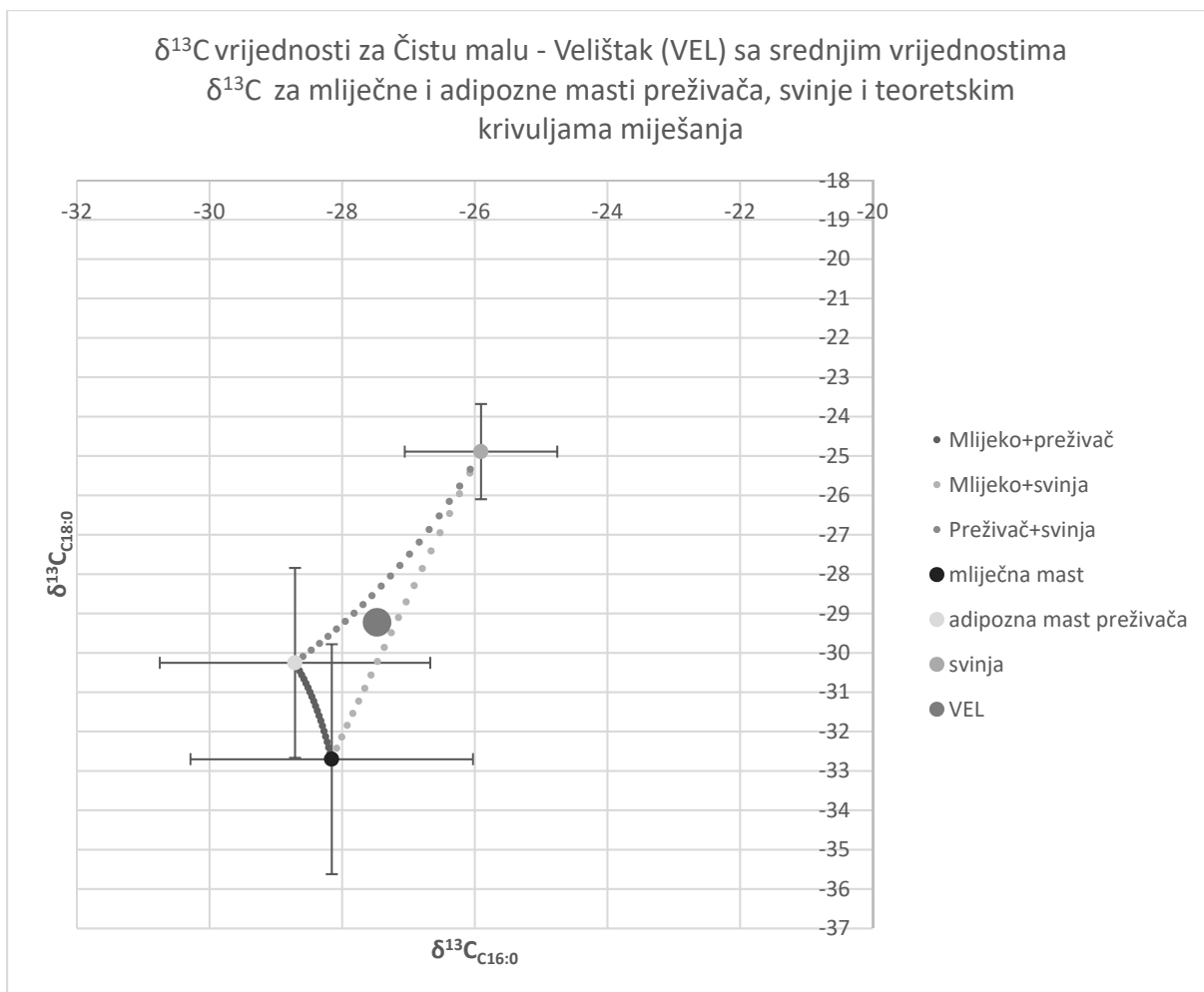
Tablica 5.7. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čiste Male - Velištaka

Uzorak	Razdoblje	Kol. ( $\mu\text{g/g}$ )	Lipidi	GC-C- IRMS
VEL1I	KN	-	-	Ne
VEL2I	KN	952,11	Masne kiseline: C14:0-C26:0; Steroli: kolesterol	Da
VEL3I	KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Ostalo: degradacija kolone	Ne
VEL3E	KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Ostalo: degradacija kolone	Ne
VEL4I	KN	-	Masne kiseline: C16:0	Ne
VEL5I	KN	-	-	Ne
VEL6I	KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0	Ne
VEL7I	KN	-	-	Ne
VEL8I	KN	-	-	Ne
VEL9I	KN	-	-	Ne
VEL10I	KN	-	Ostalo: degradacija kolone	Ne
VEL10E	KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0	Ne
VEL11I	KN	-	-	Ne
VEL11C	KN	-	Masne kiseline: C16:0	Ne

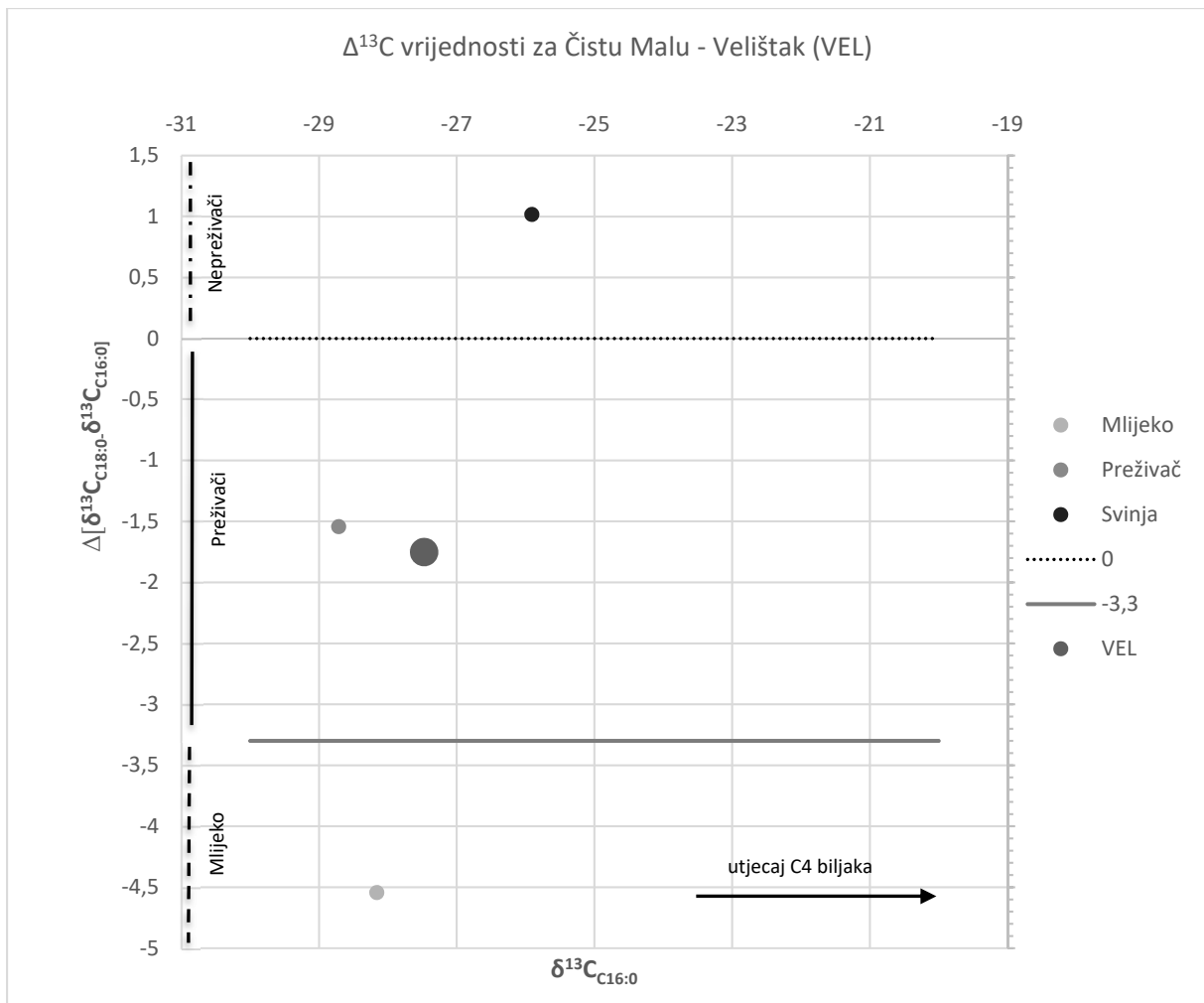
U uzroku VEL2 pronađeni su tragovi masnih kiselina i kolesterola (Slika 5.8) što ukazuje na prisutnost životinjskih masti. Taj je uzorak analiziran i na GC-C-IRMS-u. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-1,75\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$   $-27,47$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$   $-29,42$ ) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b, 2008).



Slika 5.8. Djelomični kromatogram uzorka VEL2I



Slika 5.9. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Čiste Male – Velištaka (VEL) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se i relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.10.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čistu Malu – Velištak (VEL) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.1.4. Vela Spila

Analizirana su 24 uzorka iz Vele Spile (Tablica 5.8), 6 iz ranoga neolitika (VS1-6), 6 iz srednjega neolitika (VS7-12) i 12 iz kasnoga neolitika (VS13-24). Oblik posude bilo je moguće odrediti za samo dvije posude iz kasnoga neolitika – polukuglastu zdjelu i kuglastu zdjelu cilindričnog vrata i samo su te dvije posude ukrašene urezanim linijama.

Tablica 5.8. Uzorci keramičkih posuda iz Vele spile s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
VS1	Trbuh	?	-	Glačana	Adipozna mast preživača
VS2	Trbuh	?	-	Glačana	Životinjska mast?
VS3	Trbuh	?	-	Glačana	Životinjska mast i vosak?
VS4	Trbuh	?	-	Glačana	?
VS5	Trbuh	?	-	Glačana	Mlijeko
VS6	Trbuh	?	-	Glačana	Pčelinji vosak i životinjska mast?
VS7	Trbuh	?	-	Glačana	-
VS8	Trbuh	?	-	Neglačana	Životinjska mast?
VS9	Trbuh	?	-	Neglačana	-
VS10	Trbuh	?	-	Fina, glaçana	Životinjska mast?
VS11	Trbuh	?	-	Fina, glaçana	Životinjska mast?
VS12	Trbuh	?	-	Neglačana	-
VS13	Trbuh	?	-	Fina, glaçana	Ftalati
VS14	Trbuh	?	-	Neglačana	Životinjska mast?
VS15	Trbuh	?	-	Neglačana	-
VS16	Trbuh	?	-	Neglačana	Životinjska mast – preživač?
VS17	Trbuh	?	-	Fina, glaçana	-
VS18	Trbuh	?	-	Fina, glaçana	-
VS19	Dno	?	-	Neglačana	Životinjska mast? Ftalati
VS20	Trbuh	?	-	Neglačana	-
VS21	Trbuh	?	-	Neglačana	Adipozna mast preživača
VS22	Trbuh	Polukuglasta zdjela	Urezana linija	Fina, glaçana	Mlijeko
VS23	Obod	Kuglasta zdjela cilindričnog vrata	Urezana linija	Fina, glaçana	Adipozna mast preživača (ili mlijeko + biljka)?
VS24	Trbuh		-	Neglačana	Adipozna mast preživača

Tragovi lipida pronađeni su u 20 ulomaka posuda, od toga značajni u 17 (Tablica 5.9).

**Rani neolitik:** Svih šest ulomaka rano-neolitičke keramike iz Vele spile sadrže ostatke lipida. Dva izabrana uzorka analizirana su GC-C-IRMS (VS1 i VS5) (Slika 5.12, 5.13). Još tri uzorka (VS2, 3 i 6) sadrže više od 5 µg/g lipida, no zbog profila lipida i nerazmjera u količini palmitinske i stearinske kiseline, odnosno vrlo malo palmitinske kiseline u odnosu na stearinsku, nisu izabrani za daljnju analizu.

Uzorak VS1 sadrži zasićene masne kiseline srednjih i dugih lanaca (C<sub>16:0</sub> do C<sub>28:0</sub>) uključujući i nezasićene oleinsku i eruičnu kiselinu, te razgranatu C<sub>15:0</sub>, alkohol te tragove monoacilglicerola. Ovo upućuje na masti najvjerojatnije životinjskog porijekla, a analizom izotopa dobivena je vrijednost  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -1.83 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -26.37 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,21 ‰), što svrstava ovaj uzorak među ostatke adipozne masti preživača, prema ostacima faune najvjerojatnije ovce/koze (npr. Evershed i sur. 2002b).

Uzorak VS5 sadrži masne kiseline od C<sub>14:0</sub> do C<sub>28:0</sub>, razgranate C<sub>15:0</sub> i C<sub>17:0</sub>, te nezasićene parne C<sub>16:1</sub> do C<sub>22:1</sub> što upućuje na ostatke najvjerojatnije životinjskih masti, posebno preživača, a vrijednosti izotopa od  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -4,17‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -26,45;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,61) odgovaraju vrijednostima za mliječne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b, 2008). Ova vrijednost potvrđuje upotrebu mlijeka u ranome neolitu.

U uzorcima VS2 i VS3 zabilježene su velike količine stearinske kiseline, te vrlo malo palmitinske, ostale dugolančane masne kiseline, zatim alkoholi, a u VS3 i tri monoacilglicerola i alkani koji ukazuju na moguću prisutnost voska (pčelinjeg ili biljnog). Također je moguće miješanje životinjskih masti i voska.

Uzorak VS4 sadrži vrlo male količine masnih kiselina i alkohola, pa je interpretacija vrlo nepouzdana.

Uzorak VS6 sadrži parne masne kiseline od C<sub>16:0</sub> do C<sub>24:0</sub>, nekoliko nezasićenih masnih kiselina, alkohole, nekoliko monoacilglicerola, alkan C<sub>29</sub> i kolesterol. Prisutnost alkana i dugolančanih masnih kiselina i alkohola ukazuje na pčelinji vosak, dok kolesterol ukazuje na životinjsku mast i moguće je da je došlo do miješanja ovih supstanci.

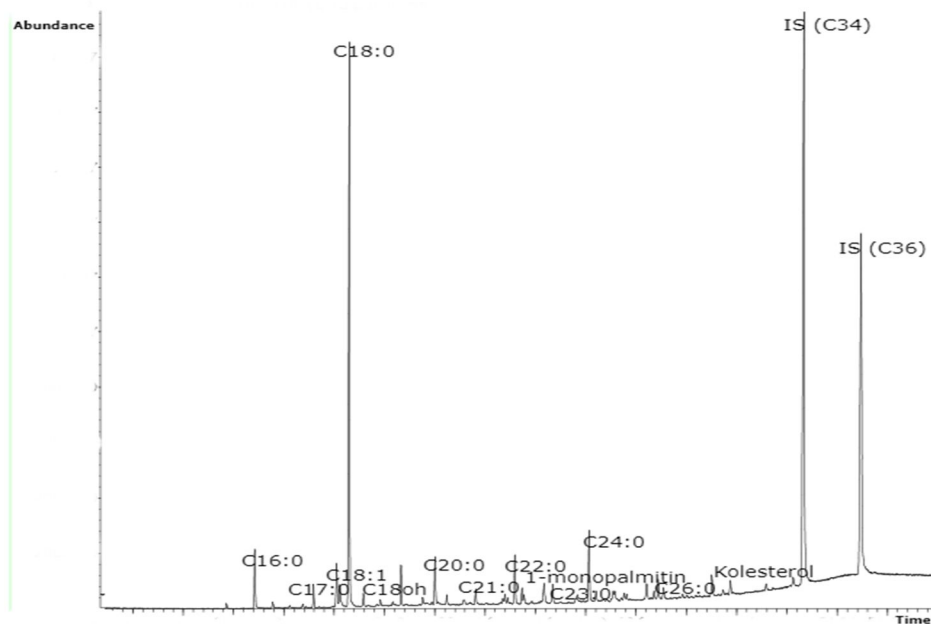
Tablica 5.9. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Vele spile

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C- IRMS
VS1	RN	316,49	Masne kiseline: C16:0-C28:0; C18:1 C22:1; razgranata C15; Alkoholi: C24, MAG: 1-monopalmitin, glicerol monostearat	Da
VS2	RN	8,59	Masne kiseline: <b>C18:0</b> , 18:1 (C16:0, 22:1, 22:0, C24:0, 26:0); Alkoholi: C16, C18; MAG: glicerol monostearat; ostalo: ftalati, kontaminacije	Ne
VS3	RN	7,36	Masne kiseline: <b>C18:0</b> (C16:0, C18:1, C22:1, C22:0, C23:0, 24:0, 26:0); Alkoholi: C18, C24, C26; MAG: 1-monoplamin, glicerol monostearat; Alkani: C27, 29	Ne
VS4	RN	7,67	Masne kiseline: C18:0, C26:0, C28:0; alkoholi: C26, C28, C30	Ne
VS5	RN	1481,21	Masne kiseline: parne C14:0-28:0, razgranate C15, C17, C16:1, C18:2, 18:1, 20:1, 22:1	Da
VS6	RN	17,63	Masne kiseline: parne C16:0-24:0; C18:1, C22:1; Alkoholi: C16-24; MAG: 2-monomistrin, 1-monopalmitin, glicerol stearat; Alkani: C29; Steroli: kolesterol	Ne
VS7	SN	-	-	Ne
VS8	SN	19,62	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0, C20:0, C21:0, C24:0 (C17:0, C22:1, C22:0, C23:0, C26:0); Alkoholi: C18, C20, C24; MAG: 1-monoplamin; Steroli: kolesterol	Ne
VS9	SN	-	-	Ne
VS10	SN	24,03	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0, (C17:0, C20:0, C21:0, C22:1, C22:0, C24:0, C26:0); Alkoholi: C18; Ostalo: ftalati	Ne
VS11	SN	7,64	Masne kiseline: C18:0, (C20:0, 22:0), Alkoholi: C18, C20, 22; MAG: glicerol monostearat, 1-monoplamin; Steroli: kolesterol	Ne
VS12	SN	4,49	Masne kiseline: C18:0	Ne
VS13	KN	20,35	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0; Ostalo: <b>ftalati</b> , kontaminacije	Ne
VS14	KN	83,52	Masne kiseline: C16:0-28:0, C18:1; MAG: 1-monoplamin	Ne
VS15	KN	1,46	Masne kiseline: C18:0	Ne
VS16	KN	222,32	Masne kiseline: parne C16:0-28:0; C18:1, razgranata C15, (C14:0, C15:0)	Da
VS17	KN	-	MAG: 1-monopalmitin	Ne
VS18	KN	-	-	Ne
VS19	KN	20,46	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0, 20:0, 24:0; MAG: 1-monopalmitin, ostalo: ftalati	Ne
VS20	KN	3,32	Masne kiseline: C18:0; Alkoholi: C18	Ne
VS21	KN	425,23	Masne kiseline: C14:0-28:0, C15br, C18:1, C16 dikiselina; Alkoholi: C26, C28; Ostalo: ftalat	Da

VS22	KN	49,97	Masne kiseline: C16:0-28:0, C18:1; <i>Alkoholi</i> : C26, C28; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin; <i>Alkani</i> : C27; <i>Steroli</i> : kolesterol	Da
VS23	KN	159,26	Masne kiseline: C14:0-28:0, C16:1, C18:1, razgranata C15, C16 dikiselina; <i>Alkoholi</i> : C18, 20, 24, 26; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin; <i>Alkani</i> : C29; <i>Steroli</i> : kolesterol; <i>Ostalo</i> : ftalat	Da
VS24	KN	26,69	Masne kiseline: C16:0; C18:1, C18:0, (razgranate C15, 17, C20:0, C22:1, 22:0, 24:0); <i>Alkoholi</i> : C18, C20; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin, glicerol monostearat; <i>Steroli</i> : kolesterol; <i>Ostalo</i> : ftalati	Da

**Srednji neolitik:** Od šest srednjoneolitičkih uzoraka, 4 sadrže ostatke lipida, no jedan samo stearinsku kiselinu (VS12) i zbog toga se ne može interpretirati.

Uzorak VS8 (Slika 5.11.) sadrži masne kiseline, najviše stearinske, zatim palmitinsku, te dugolančane kiseline do C<sub>26:0</sub> uključujući i nezasićene C<sub>18:1</sub> i C<sub>22:1</sub>, nekoliko alkohola, 1-monopalmitin te kolesterol koji ukazuje na životinjsko podrijetlo sadržaja posude.



Slika 5.11. Djelomični kromatogram uzorka VS8



Uzorak VS10 sadrži masne kiseline, najviše stearinske, zatim palmitinske i oleinske, te tragove masnih kiselina dugih lanaca, jedan alkohol i malo ftalata. Ovakav profil lipida odgovara životinjskim mastima, no ne može se sa sigurnošću utvrditi njihovo podrijetlo.

Uzorak VS11 sadrži stearinsku masnu kiselinu, no palmitinska nije pronađena i zbog toga nije bilo moguće napraviti analizu izotopa. Osim toga sadrži masne kiseline s 20 i 22 atoma ugljika i pripadajuće alkohole nekoliko monoacilglicerola i kolesterol. Ovakav profil lipida ukazuje na životinjsko podrijetlo sadržaja posude.

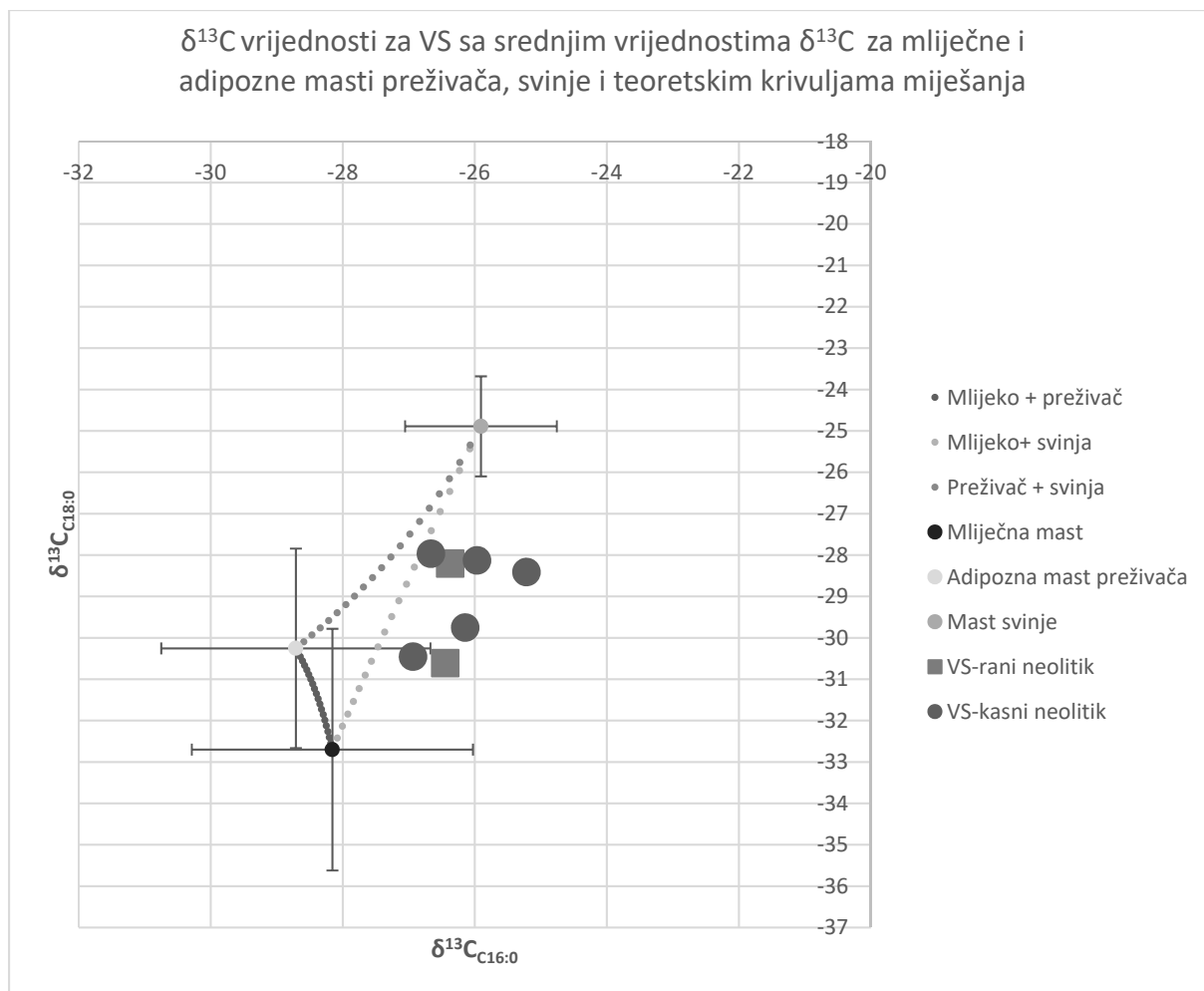
**Kasni neolitik:** Od 12 analiziranih kasnoneolitičkih ulomaka, 11 ih je sadržavalo tragove lipida, uključujući i posude kojima je određen oblik, polukuglasta zdjela i kuglasta zdjela cilindričnog vrata. Pet uzoraka analizirano je na GC-C-IRMS-u, a izabrani su jer su sadržavali dovoljne količine lipida ( $>5 \mu\text{g/g}$ ).

Uzorci VS13 i 19 nisu analizirani zbog nerazmjera u odnosu  $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$  i jer su sadržavali samo masne kiseline i velike količine kontaminacija ftalatima i zbog toga nisu bili zanimljivi, a zbog kontaminacije ni rezultati ne bi bili sasvim pouzdani. Ipak, sadržaj posuda najvjerojatnije je bio životinjskog podrijetla zbog ostataka masnih kiselina.

Uzorci VS15 i VS20 sadrže vrlo male količine lipida (stearinske kiseline) koji ne daju nikakvu informaciju o sadržaju posude.

Uzorak VS14 sadrži nezasićene masne kiseline srednjih i dugih lanaca te oleinsku kiselinu i 1-monopalmitin što ukazuje na moguće masti životinjskog porijekla, no analiza izotopa nije uspjela.

Uzorci VS16, 21, 22, 23 i 24 analizirani su na GC-C-IRMS-u (Slika 5.12, 5.13). Uzorak VS16 sadrži uglavnom parne zasićene masne kiseline od 14 do 28 atoma ugljika, te razgranatu masnu kiselinu s 15 atoma ugljika što ukazuje na moguću prisutnost masti preživača, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od  $-3,6 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -26,14 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -29,75 \text{ ‰}$ ) odgovaraju vrijednostima za mliječne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b).



Slika 5.12. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Vele spile (VS) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)

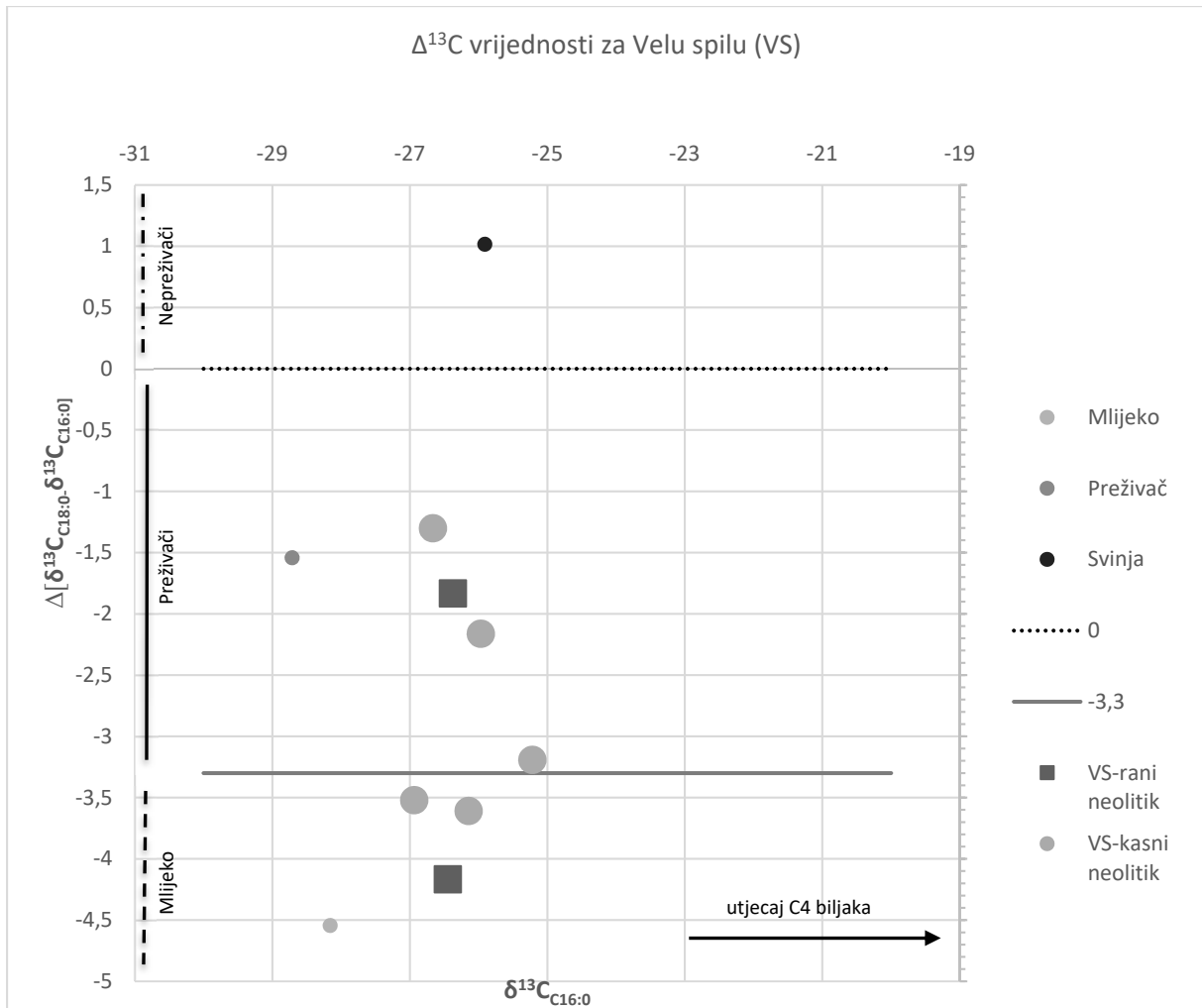
Uzorak VS21 sadrži zasićene masne kiseline srednjih i dugih lanaca ( $\text{C}_{14:0}$ - $\text{C}_{28:0}$ ), dikiselinu  $\text{C}_{16}$ , razgranatu  $\text{C}_{15}$  masnu kiselinu te oleinsku kiselinu i male količine alkohola. Ovakav profil lipida ukazuje na moguću životinjsku mast preživača što potvrđuju i vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0}) -1,3 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -26,66 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -27,97 \text{ ‰}$ ).

Uzorak VS22 sadrži zasićene masne kiseline srednjih i dugih lanaca, vrlo male količine alkohola  $\text{C}_{26}$  i  $\text{C}_{28}$ , monopalmitin i kolesterol. Prisutnost kolesterola potvrđuje da se radi o

životinjskim mastima, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -3,5 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -26,94 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,46 ‰) odgovara vrijednosti mliječnih masti preživača. Ova je posuda polukuglasta zdjela kakve su uobičajene tijekom čitavog neolitika u Dalmaciji i vjerojatno su imale niz različitih funkcija, a sudeći prema kvaliteti ove posude (fina, tanka, glačana, ukrašena) moguće je da nije služila za kuhanje nego posluživanje ili skladištenje ili neki drugi način pripreme hrane.

Uzorak VS23 sadrži zasićene masne kiseline srednjih i dugih lanaca, nezasićene  $\text{C}_{16:1}$  i  $\text{C}_{18:1}$ , razgranatu masnu kiselinu  $\text{C}_{15}$  i dikiselinu  $\text{C}_{16}$ , nekoliko alkohola dugih lanaca u malim količinama, monopalmitin, alkan  $\text{C}_{29}$  i kolesterol. Prisutnost masnih kiselina i kolesterol ukazuju na životinjsko podrijetlo sadržaja posude, dok dugolančane kiseline, alkoholi i alkan  $\text{C}_{29}$  ukazuju na mogućnost ostataka biljnog porijekla, no ovo je ipak manje vjerojatno i manje dokazivo jer se radi o vrlo malim, gotovo zanemarivim količinama spomenutih molekula. Dobivene vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -3,19 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -25,22 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,41 ‰) ukazuju najvjerojatnije na adipoznu mast preživača, no postoji mogućnost i miješanja s mliječnom masti, odnosno miješanja mliječne masti i biljnih tvari (Hendy i sur. 2018). Ova je posuda kuglasta zdjela cilindričnog vrata, kakve su uobičajene u vrijeme kasnog neolitika u Dalmaciji, a kao i kod prethodnog oblika može se pretpostaviti da nije služila za kuhanje nego posluživanje, skladištenje ili pripremu hrane koja nije zahtijevala velike temperature.

Uzorak VS24 sadrži masne kiseline, od kojih u značajnim količinama samo palmitinsku, oleinsku i stearinsku, male količine alkohola, monoacilglicerola i kolesterol. Ovakav profil lipida ukazuje na životinjske masti, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -2,2 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -25,97 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,13 ‰) odgovaraju vrijednostima za adipozne masti preživača.



Slika 5.13.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Velu spilu (VS) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

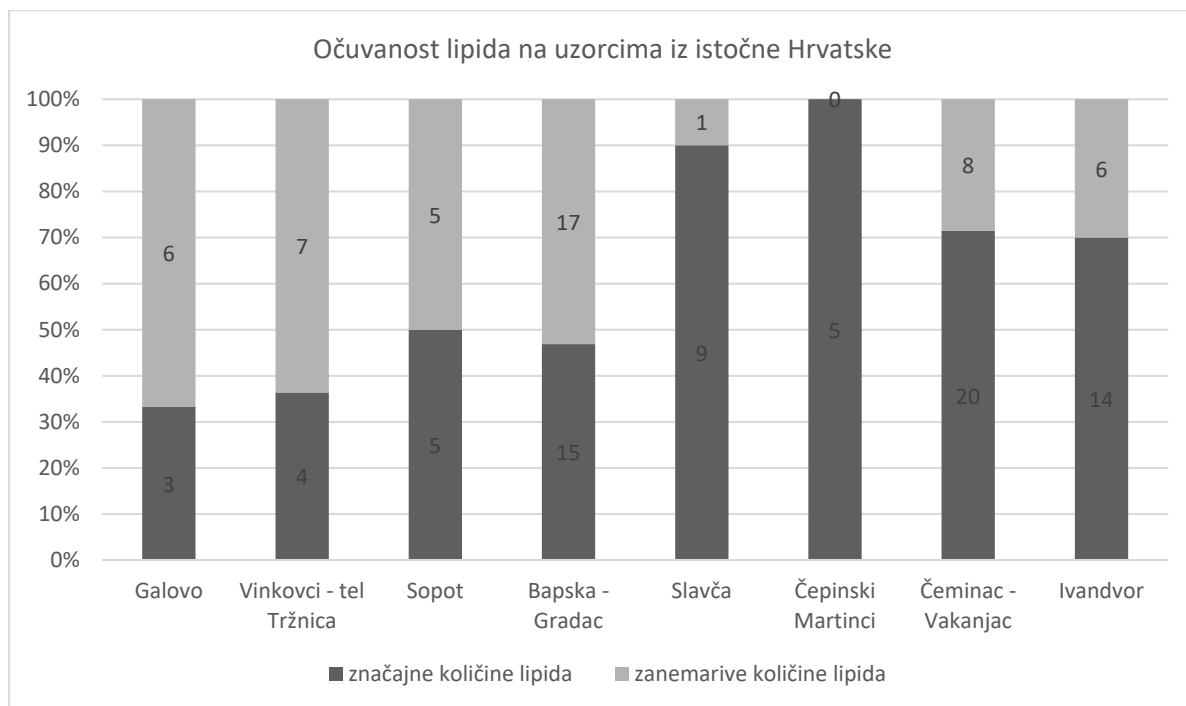
### 5.2.2. ISTOČNA HRVATSKA

Analizirano je ukupno 125 ulomaka keramike iz istočne Hrvatske (Tablice 5.10). 20 ulomaka je iz vremena ranoga neolitika (starčevačka kultura: Galovo 9, Vinkovci 11), 52 su iz vremena kasnoga neolitika (sopotska kultura; Sopot 10, Bapska-Gradac 32, Slavča 10), te 53 iz vremena eneolitika (lasinjska kultura: Čepinski Martinci 5; kultura Retz-Gajary: Čeminac-Vakanjac 29, Ivandvor 20).

Tablica 5.10. Uzorci keramičkih posuda iz nalazišta istočne Hrvatske

Nalazište	Šifra nalazišta	Razdoblje	Broj ulomaka	Uzorci posuda	Uzorci vanjske stjenke	Vidljivi ostatci	Značajna količina lipida	GC-C-IRMS
<b>Galovo</b>	GAL	Rani neolitik	9	9	2	-	3	1
<b>Vinkovci – tel Tržnica</b>	VK	Rani neolitik	11	11	2	-	4	3
<b>Sopot</b>	SOP	Srednji, kasni neolitik	10	10	2	-	5	1
<b>Bapska-Gradac</b>	BG	Kasni neolitik	32	32	6	1	15	10
<b>Slavča</b>	SLA	Srednji, kasni neolitik	10	10	-	-	9	6
<b>Čepinski Martinci</b>	CMD	Eneolitik	5	5	-	-	5	4
<b>Čeminac-Vakanjac</b>	CVAK	Srednji eneolitik	28	28	28	5	20	14
<b>Ivandvor</b>	ID	Srednji eneolitik	20	20	20	3	14	11

Očuvanost lipida na uzorcima iz istočne Hrvatske vrlo je dobra, bolja nego u Dalmaciji, a raste prema mlađim razdobljima. U Galovu su lipidi sačuvani u 33,3 % uzoraka, u Vinkovcima 42,9 %, u Sopotu 50%, u Bapskoj – Gradcu 46,9 %, u Slavči čak 90 %, u Čepinskim Martincima lipidi su sačuvani na svim uzorcima, no uzorak je jako malen, zatim u Čemincu – Vakanjcu 71,4 % i u Ivandvoru na 70 % uzoraka.



Slika 5.14. Očuvanost lipida na uzorcima iz istočne Hrvatske

### 5.2.2.1. Galovo

Analizirano je 9 uzoraka keramike starčevačke kulture iz Galova (Tablica 5.11). Kod dva uzorka (GAL3 i 5) analizirane su unutarnje i vanjske stijenke posuda. Tip posude bilo je moguće odrediti na četiri ulomaka, od kojih su tri polukuglaste zdjele s-profila i jedna je polukuglasta zdjela. Još je jedan ulomak određen kao zdjela neodređenog oblika. Dva su ulomka ukrašena – jedna polukuglasta zdjela s-profila (GAL1) ukrašena je crnim slikanjem te jedna posuda neodređenog oblika barbotinom i plastičnim naljepkom.

Tablica 5.11. Keramički ulomci iz Galova s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
GAL1I	Obod	Polukuglasta zdjela s-profila	Crno slikanje	Gruba s kamenčićima	Pčelinji vosak? Životinjska mast?
GAL2I	Obod	Polukuglasta zdjela	-	Gruba, tankih stijenki s kamenčićima	-
GAL3I	Trbuh	Zdjela?	-	Gruba s kamenčićima i barbotinom	Adipozne masti preživača
GAL3E	Trbuh	Zdjela?	-	Gruba s kamenčićima	?
GAL4I	Obod	Polukuglasta zdjela s-profila	-	Gruba s kamenčićima	-
GAL5I	Trbuh	-	barbotin i plastični naljepak	Gruba s kamenčićima	Ftalati
GAL5E	Trbuh	-	Barbotin i plastični naljepak	Gruba s kamenčićima	-
GAL6I	Trbuh	-	-	Gruba s kamenčićima	Životinjska mast?
GAL7I	Dno	-	-	Gruba s kamenčićima	Ftalati
GAL8I	Dno	-	-	Gruba s kamenčićima	-
GAL9I	Obod	Polukuglasta zdjela s- profila	-	Gruba s kamenčićima	-

Tragovi lipida otkriveni su na 5 ulomaka (Tablica 5.12.), no samo je jedan sadržavao dovoljnu količinu lipida bez previše kontaminacije za analizu izotopa nakon druge ekstrakcije (GAL 3I), dok su još dva (GAL1 i 6) sadržavala dovoljnu količinu nakon prve ekstrakcije.

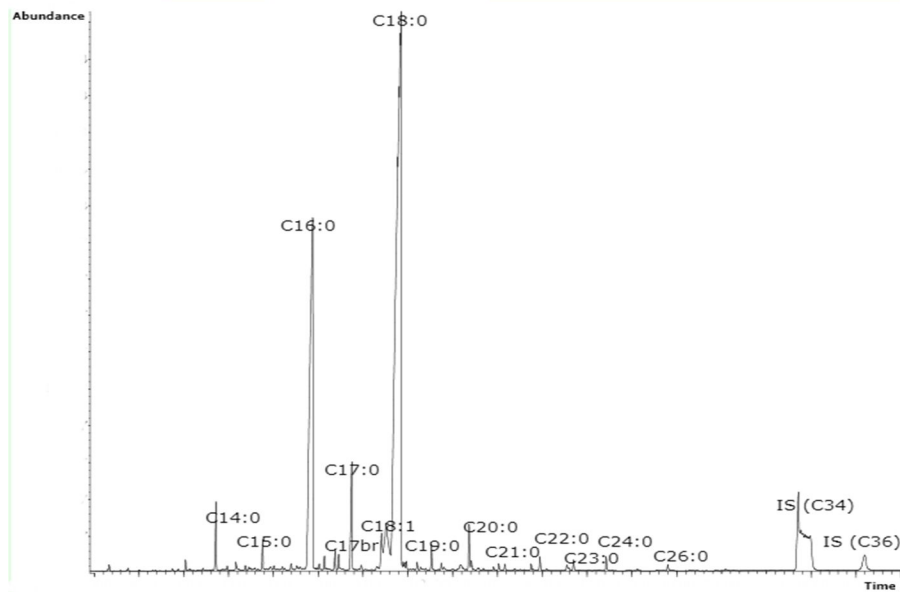
Tablica 5.12. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Galova

Uzorak	Razdoblje	Kol. ( $\mu\text{g/g}$ )	Lipidi	GC-C-IRMS
GAL1I	RN	-	Masne kiseline: C16:0-C28:0; Alkoholi: parni C14-C20; Ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne
GAL2I	RN	-	-	Ne
GAL3I	RN	163,09	Masne kiseline: C15:0-C28:0, C18:1, C22:1; C12, C13, C16 dikiselina, razgranate C15, C17; Alkoholi: parni C14-C24, C28, C30; MAG: 1-monopalmitin; Ostalo: ftalat, degradacija kolone	Da
GAL3E	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C16, C18; Ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne
GAL4I	RN	-	-	Ne
GAL5I	RN	-	Masne kiseline: C16:0; Alkoholi: C14, C16; Ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne
GAL5E	RN	-	-	Ne
GAL6I*	RN	15,34/-	Masne kiseline: parne C16:0-C24:0; Alkoholi: parni C14-C20; Ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne
GAL7I	RN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0, C24:0; Alkoholi: C14, C16, C18; Ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne
GAL8I	RN	-	-	Ne
GAL9I	RN	-	-	Ne

Uzorak GAL1I sadrži masne kiseline i nekoliko alkohola, uz dosta kontaminacije ftalatima, a najvjerojatnije se radi o ostatku životinjskih masti, a moguće i voska.

Uzorak GAL3I (Slika 5.15) sadrži ostatke masnih kiseline, uključujući i zasićene, razgranatih masnih kiselina C<sub>15</sub> i C<sub>17</sub> koje mogu ukazivati na ostatke masti preživača, dikiselina i alkohola koji mogu ukazivati na masti biljnog podrijetla, no nema sterola koji bi to dokazali. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}$ (C<sub>18:0</sub>-C<sub>16:0</sub>) je -1,1‰ ( $\delta^{13}\text{C}$  (C<sub>16:0</sub>) -28,06;  $\delta^{13}\text{C}$  (C<sub>18:0</sub>) -29,16) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača (Slika 5.16, 17) (npr. Evershed i sur. 2002b).

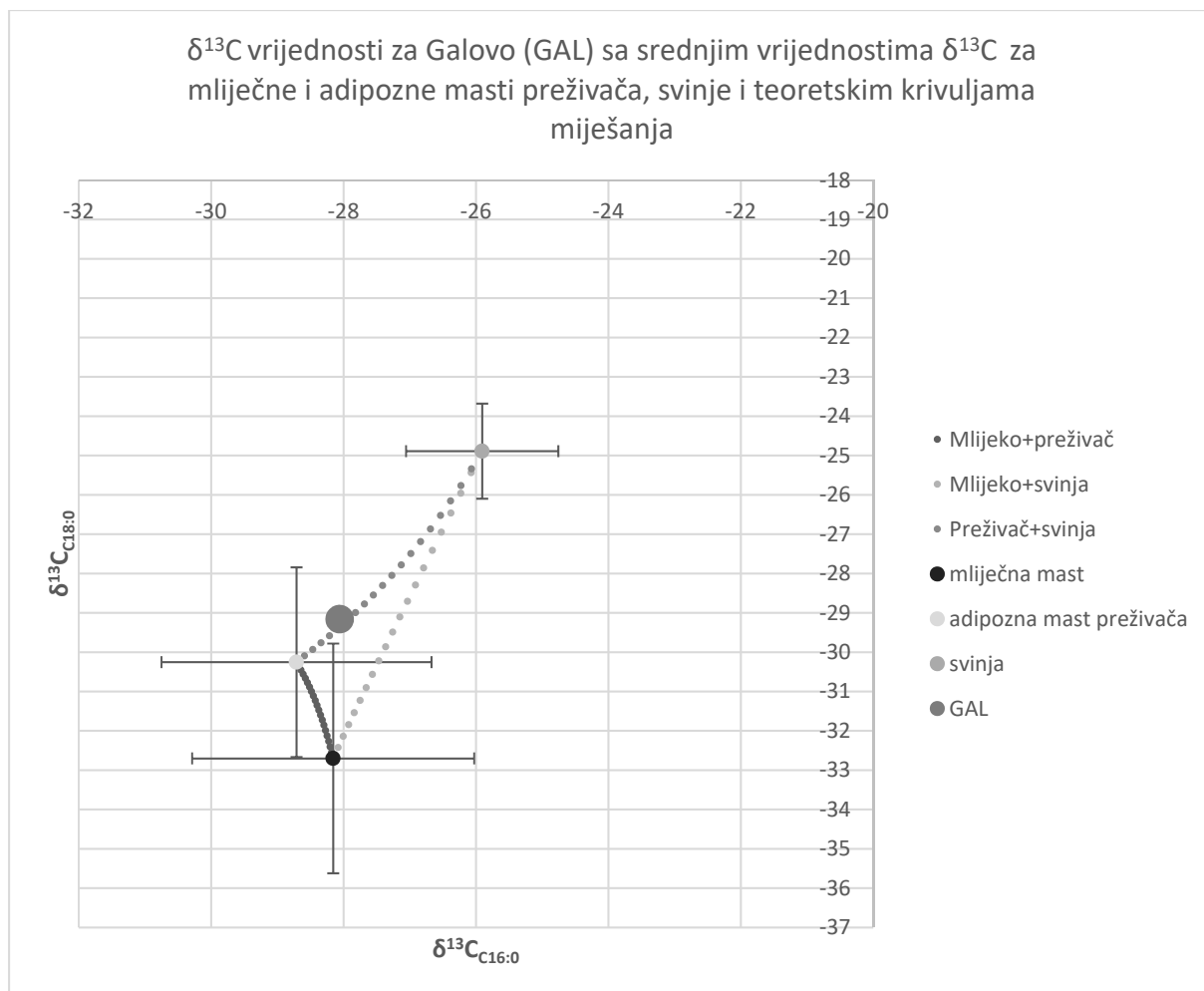




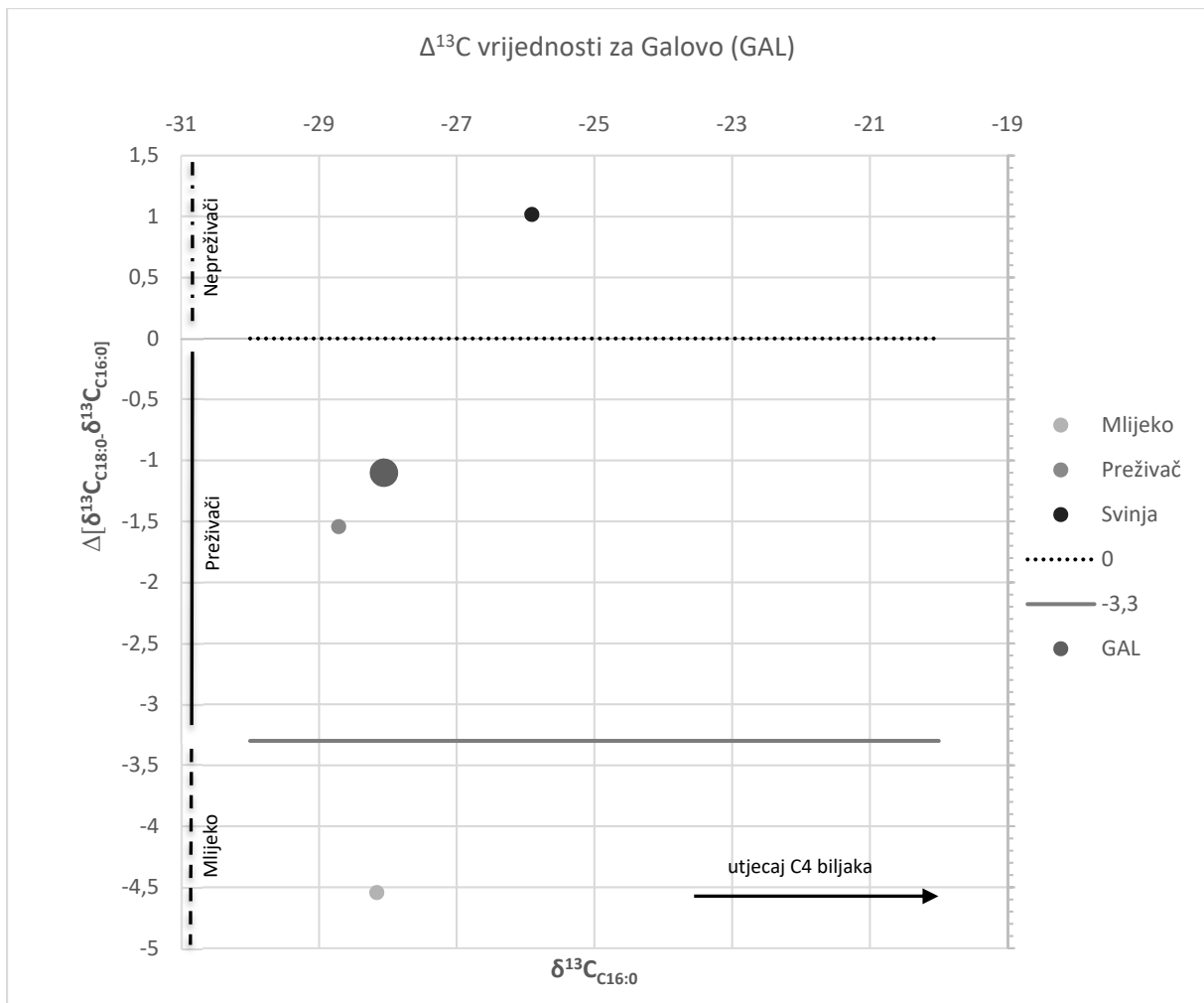
Slika 5.15. Djelomični kromatogram uzorka GAL3I

Uzorak GAL6I prilikom prve ekstrakcije pokazao je dobru sačuvanost masnih kiselina i nešto alkohola te je moguće da se radilo o ostacima životinjskih masti, no prilikom druge ekstrakcije ostataka je bilo u zanemarivoj količini te se to ne može potvrditi sa sigurnošću.

Uzorci GAL5I i GAL7I sadržavali su male količine alkohola i masnih kiselina, no prevladavaju tragovi ftalata. U ovim je slučajevima došlo do kontaminacije koja onemogućuje interpretaciju arheoloških ostataka.



Slika 5.16. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uroke iz Galova (GAL) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.17.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Galovo (GAL) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.2.2. Vinkovci – tel Tržnica

Analizirano je 11 uzoraka keramike starčevačke kulture iz Vinkovaca (Tablica 5.13). Tip posude bilo je moguće odrediti za 4 ulomka, dvije su polukuglaste zdjele s-profila, jedna ukrašena crno slikanim spiralama, a druga crno slikanim linijama i dvije su bikonične zdjele. Još su tri ulomka ukrašena barbotinom i dva imaju drške. Kod dva ulomka analizirane su unutarnja i vanjska stijenka posude.

Tablica 5.13. Keramički lonci iz Vinkovaca – Tel tržnice s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
VK1I	Trbuh	Zdjela s-profila	Crno slikanje - spirale	Fina	-
VK2I	Trbuh	Zdjela s-profila	Crno slikanje -linije	Fina	Mlijeko?
VK3I	Trbuh s ručkom	Bikonična zdjela	?	Srednja	-
VK4I	Trbuh s ručkom	Bikonična zdjela	Mala drška s udubinom	Fina	Adipozna mast preživača
VK5I	Trbuh		-	Srednja do gruba	-
VK6I	Trbuh		Barbotin	Gruba	-
VK7I	Trbuh		-	Srednja	Životinjska mast?
VK8I	Trbuh		Barbotin	Gruba	Biljni ostatci?
VK8E	Trbuh		Barbotin	Gruba	-
VK9I	Trbuh		-	Srednja do gruba	-
VK10I	Trbuh		Barbotin	Gruba	-
VK11I	Trbuh s drškom		-	Srednja do gruba	Ftalati
VK11E	Trbuh s drškom		-	Srednja do gruba	Ftalati

Tragovi lipida zabilježeni su kod 5 ulomaka, no u jednom slučaju (VK11) to su zanemarive količine masnih kiselina i ftalata.

Dva ulomka sadrže dovoljne količine lipida za analizu izotopa – VK2 i 4, dok su još dva ulomka (VK7 i 8) nakon prve ekstrakcije sadržavali veće količine lipida, no nakon druge ekstrakcije te količine pokazale su se zanemarivima.

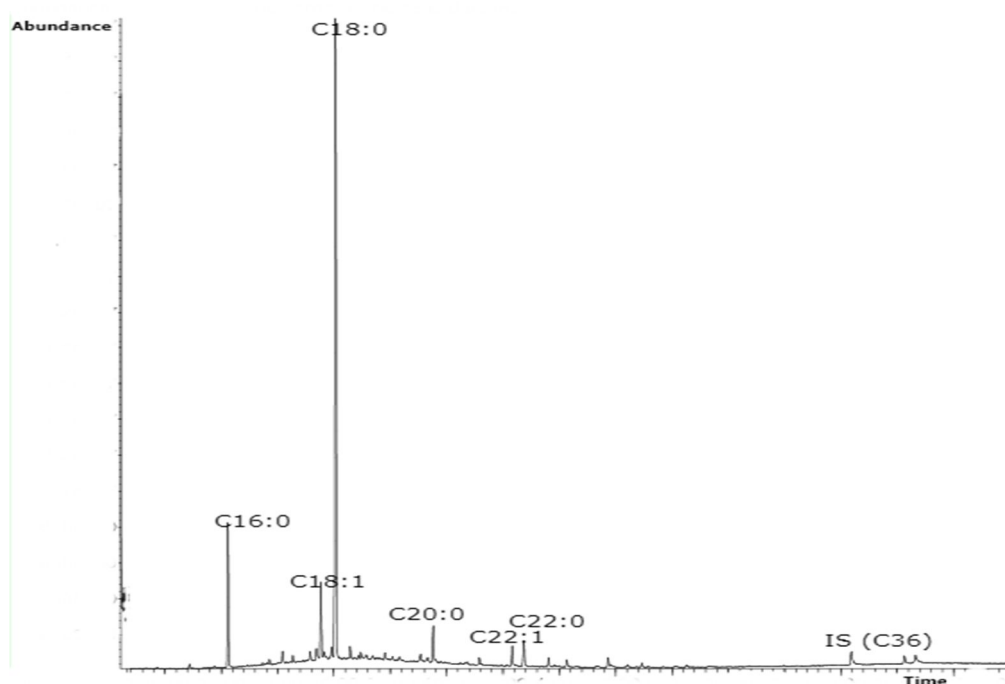
Uzorak VK7I sadrži ostatke masnih kiselina srednjih i dugih lanaca, alkohola dugih lanaca i nešto ftalata što ukazuje na vjerojatnu životinjsku mast, dok uzorak VK8I osim masnih kiselina sadrži i  $\beta$ -sitosterol koji ukazuje na prisutnost biljnih ostataka.

Tablica 5.14. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Vinkovaca

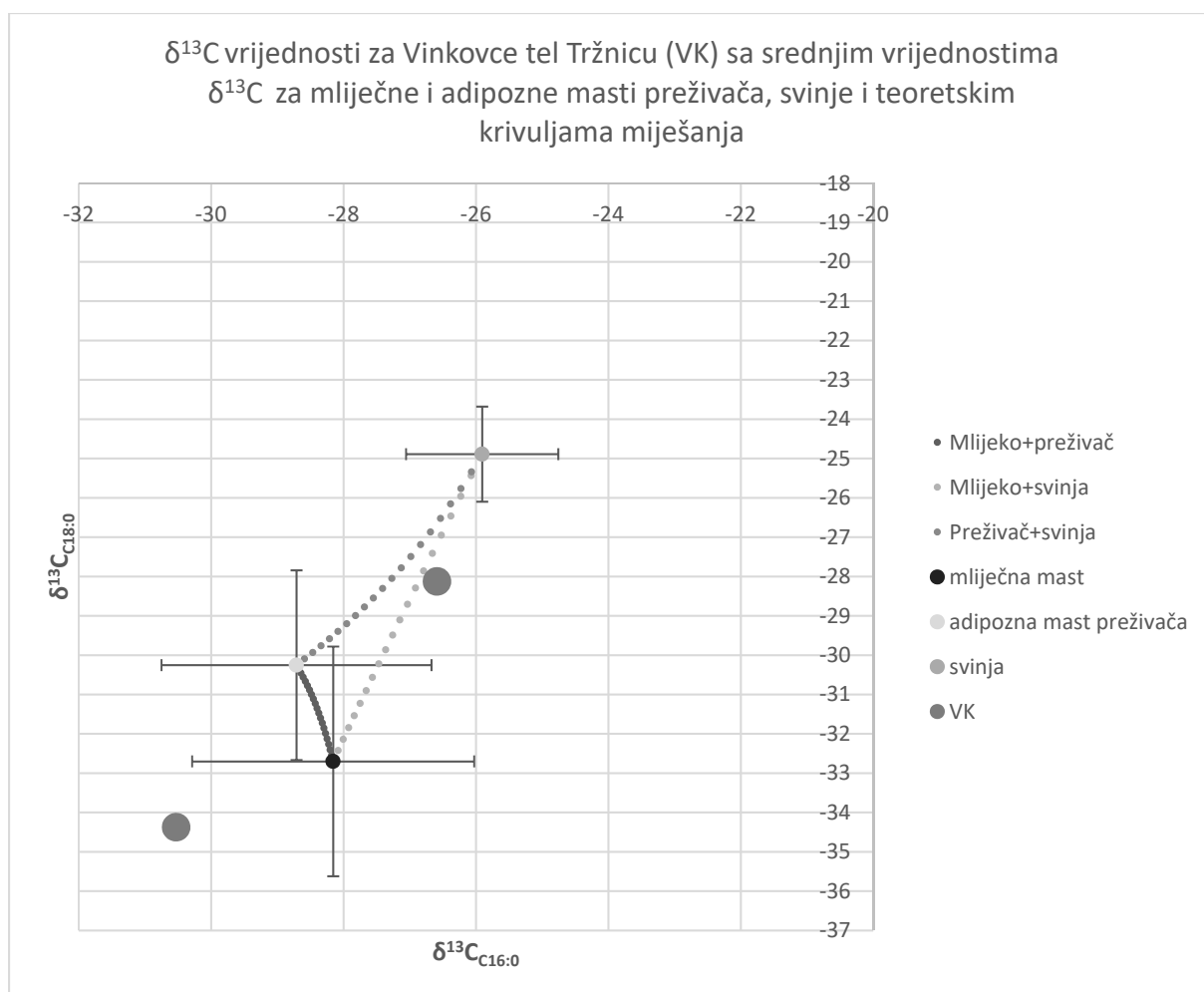
Uzorak	Razdoblje	Kol. ( $\mu\text{g/g}$ )	Lipidi	GC-C-IRMS
VK1I	RN	-	-	Ne
VK2I	RN	5,48	<i>Masne kiseline:</i> parne C14:0-C20:0, C17:0, C18:1, C21:0-C24:0, C22:1; <i>Alkoholi:</i> C18; <i>MAG:</i> 1-monopalmitin; <i>Ostalo:</i> ftalati	Da
VK3I	RN	-	-	Ne
VK4I	RN	21,92	<i>Masne kiseline:</i> C16:0-C26:0, C18:1; <i>Alkoholi:</i> C16, C18-C20, C22-C26, C28, C30; <i>MAG:</i> 1-monopalmitin; <i>Alkani:</i> C22, 27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
VK5I	RN	-	-	Ne
VK6I	RN	-	-	Ne
VK7I	RN	93,99/-	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0-C20:0, C22-26:0; <i>Alkoholi:</i> C18, C22, C26, C28; <i>Ostalo:</i> ftalati, degradacija kolone	Ne
VK8I	RN	11,20/-	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C17:0, C18:1, C18:0; <i>Alkoholi:</i> C18; <i>Steroli:</i> $\beta$ -sitosterol; <i>Ostalo:</i> ftalati	Ne
VK8E	RN	-	-	Ne
VK9I	RN	-	-	Ne
VK10I	RN	-	-	Ne
VK11I	RN	-	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0; <i>Alkohol:</i> C16; <i>Ostalo:</i> ftalati	Ne
VK11E	RN	-	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0; <i>Ostalo:</i> ftalati	Ne

Uzorak VK2I (Slika 5.18) sadrži ostatke masnih kiselina srednjih i dugih lanaca, uključujući i nezasićene s 18 i 22 atoma ugljika, vrlo male količine C<sub>18</sub> alkohola i 1-monopalmitin, što ukazuje na životinjsko porijeklo sadržaja posude. Ova je posuda zdjela s-profila. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je -3,85‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -30,53;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -34,37) što odgovara vrijednostima za mliječne masti (npr. Evershed i sur. 2002b, 2008), no rezultat treba uzeti s rezervom jer je bilo nešto kontaminacija u uzorku.

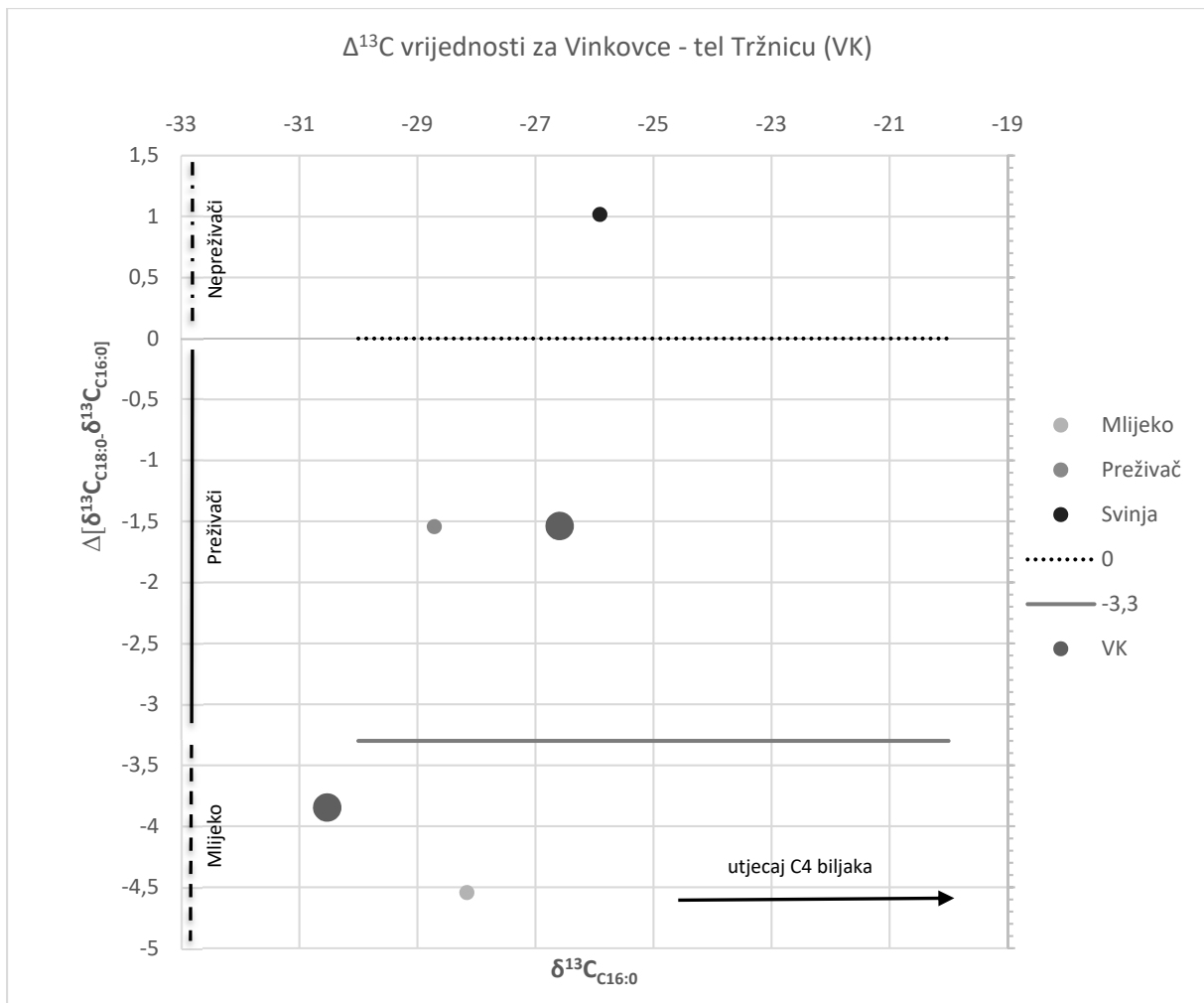
Uzorak VK4I sadrži masne kiseline i alkohole i monopalmitin što također ukazuje na životinjske masti i moguće miješanje s biljnim uljima, odnosno voskom. Ova je posuda bikonična zdjela. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-1,54\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -26,59$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -28,13$ ) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača, no zbog prisutnosti velike količine alkohola i nešto alkana, moguće je i da se radi o miješanju s biljkama ili voskom, pa se s obzirom na vrijednost izotopa ne može isključiti ni prisutnost mliječnih masti (Hendy i sur. 2018). No kao i prethodi, ovaj rezultat treba uzeti s rezervom zbog kontaminacija i nerazdvajanja vrhova masnih kiselina.



Slika 5.18. Djelomični kromatogram uzorka VK2I



Slika 5.19. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Vinkovaca tel Tržnice (VK) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.20.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Vinkovce – tel Tržnicu (VK) s mliječnim mastima, adipoznim mastima preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))



### 5.2.2.3. Sopot

Analizirano je deset ulomaka keramike sopotske kulture iz Sopota (Tablica 5.15). U dva slučaja analizirane su unutarnja i vanjska stijenka posude (SOP3 i 6). Za tri posude određen je tip, jedna je definirana kao posuda za zalihe, jedna kao buta i jedna kao zdjelica ili šalica.

Tablica 5.15. Keramički ulomci iz Sopota s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
SOP1I	Trbuh	-	-	Srednja do gruba	Životinjska mast?
SOP2I	Trbuh	-	-	Fina glačana	Životinjska mast?
SOP3I	Trbuh	-	-	Srednja do gruba glačana	Biljni ostatci?
SOP3E	Trbuh	-	-	Fina glačana	-
SOP4I	Trbuh	-	-	Fina glačana	Vosak?
SOP5I	Trbuh	Posuda za zalihe	-	Gruba s kamenčićima	Adipozna mast preživača
SOP6I	Trbuh	Buta	-	Srednja do gruba s kamenčićima	-
SOP6E	Trbuh	Buta	-	Srednja do gruba s kamenčićima	-
SOP7I	Trbuh	-	-	Srednja do gruba s kamenčićima	-
SOP8I	Trbuh	-	-	Fina glačana	Masne kiseline?
SOP9I	Trbuh	-	-	Fina s pijeskom	-
SOP10I	Trbuh	Šalica/zdjela	-	Fina s pijeskom	-

Šest ulomaka sadrži tragove lipida (Tablica 5.16), no samo je u jednom bilo moguće napraviti analizu izotopa, nakon druge ekstrakcije.

Uzorak SOP2I sadrži vrlo male količine masnih kiselina i alkohola, a radi se o mogućim ostacima životinjske masti. Uzorak SOP8I sadrži premalu količinu lipida za bilo kakvu interpretaciju.

Uzorci SOP1I, 3I i 4I nakon prve ekstrakcije sadržavali su dovoljne količine lipida, no nakon ponovne ekstrakcije količine su zanemarive.

Tablica 5.16. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Sopota

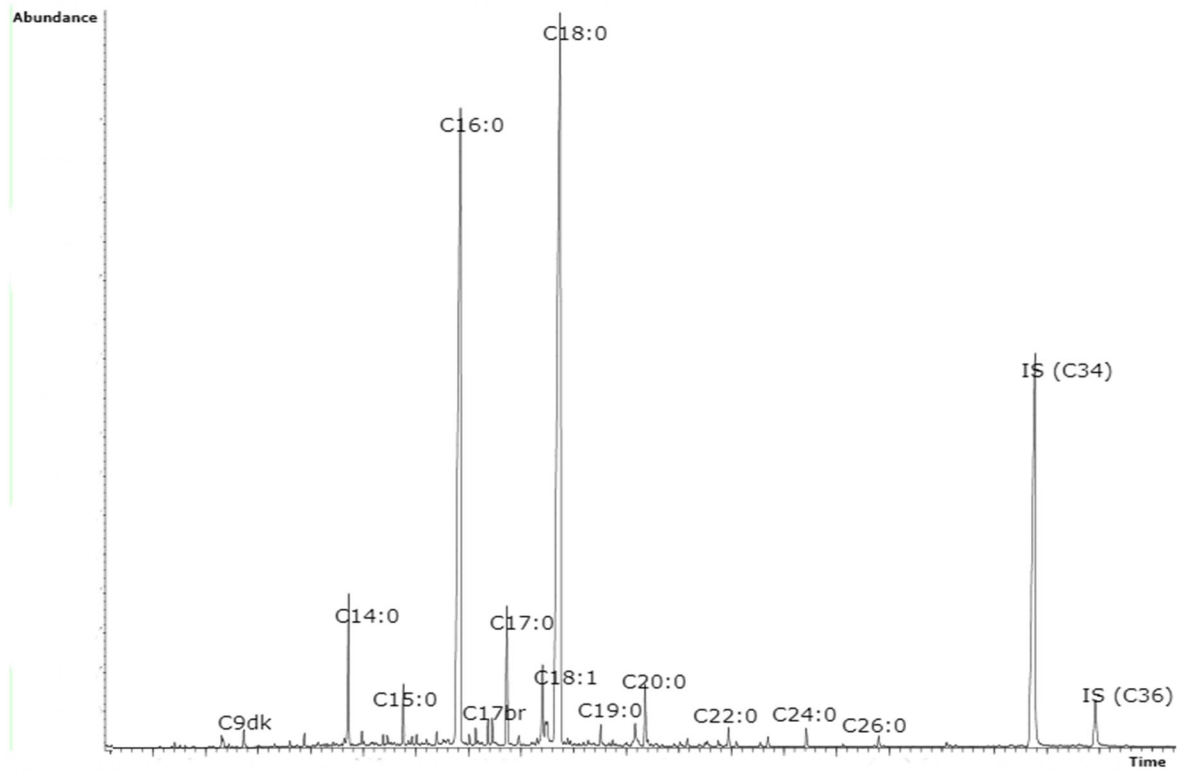
Uzorak	Razdoblje	Kol. ( $\mu\text{g/g}$ )	Lipidi	GC-C-IRMS
SOP1I	S/KN	7,92	Masne kiseline: C14:0, C16:0, C17:0, C18:1, C18:0; C24:0, C26:0; Ostalo: ftalati	Da
SOP2I	S/KN	3,28	Masne kiseline: C16:0; C18:1, C18:0, C20:0, C24:0; Alkoholi: C16, C18, C24; Ostalo: Ftalati	Ne
SOP3I	S/KN	19,36/-	Masne kiseline: parne C14:0-C22:0, C18:1, C22:1, C23:0-C28:0, C30:0; Alkoholi: parni C24-C30	Ne
SOP3E	S/KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkoholi: C20, C24, C32; Ostalo: ftalati	Ne
SOP4I	S/KN	13,17/-	Masne kiseline: parne C14:0-C22:0, C18:1; Alkoholi: parni C14-C28; Alkani: C23, C27, 13-metilpentakosan; Ostalo: ftalati	Ne
SOP5I	S/KN	33,24	Masne kiseline: C14:0-C26:0, C18:1, C28:0; razgranata C17; dikiselina C9; Ostalo: ftalat	Da
SOP6I	S/KN	-	-	Ne
SOP6E	S/KN	-	-	Ne
SOP7I	S/KN	-	-	Ne
SOP8I	S/KN	-	Masne kiseline: C16:0, C18:0; Alkohol: C24; ostalo: ftalati	Ne
SOP9I	S/KN	-	-	Ne
SOP10I	S/KN	-	-	Ne

Uzorak SOP1I sadrži masne kiseline i moguće je da predstavlja ostatke životinjskog porijekla.

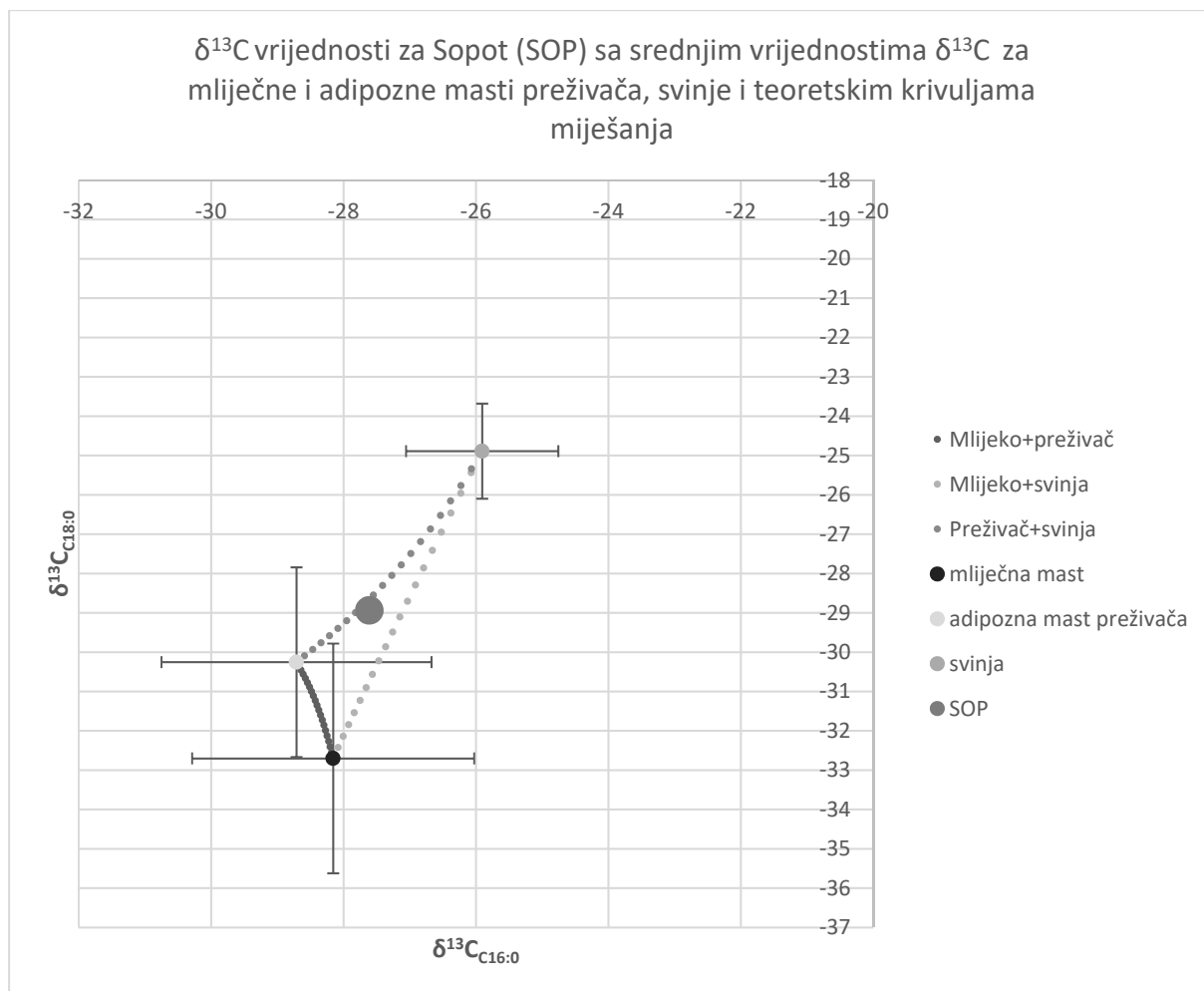
Uzorak SOP3I sadrži masne kiseline srednjih i dugih lanaca, te nekoliko alkohola u manjim količinama. Količina palmitinske kiseline je značajno veća od stearinske i to može biti indikacija biljnih ostataka (Copley i sur. 2001).

Uzorak SOP4I sadrži ostatke masnih kiselina i alkohola te alkana koji mogu ukazivati na vosak, odnosno biljnu komponentu, a može se raditi i o miješanju biljnih i životinjskih tvari. I ovdje je palmitinska kiselina prisutna u većoj količini od stearinske, no ne značajno.

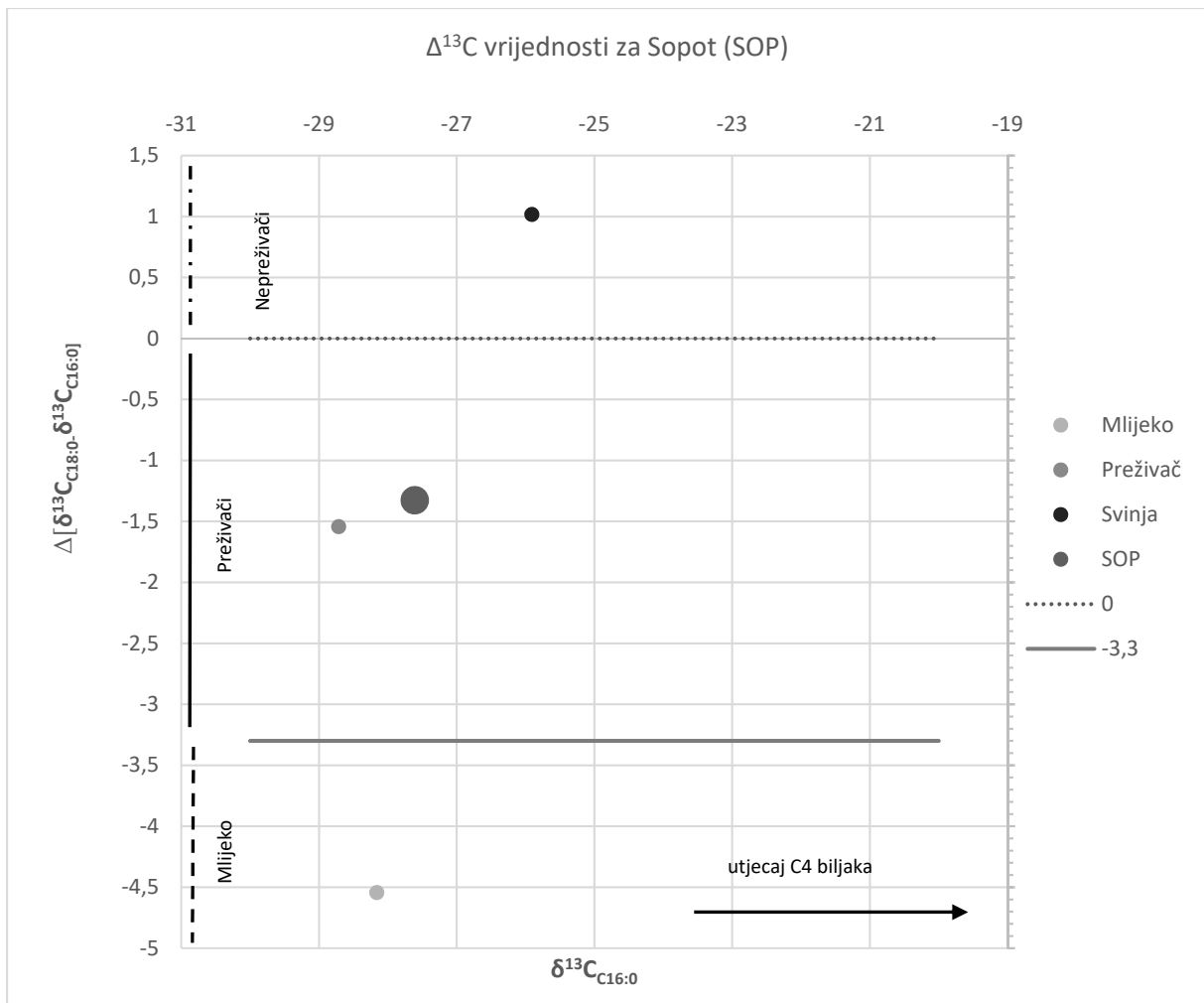
Analiza izotopa napravljena je na uzorku SOP5I (Slika 5.21, 5.22, 5.23) koji sadrži masne kiseline, uključujući razgranate, koje ukazuju na prisutnost tvari najvjerojatnije životinjskog podrijetla. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-1,33\text{‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,61$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -28,94$ ) što odgovara vrijednostima za adipozne masti preživača (npr. Evershed i sur. 2002b).



Slika 5.21. Djelomični kromatogram uzorka SOP5I



Slika 5.22. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Sopot (SOP) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.23.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Sopot (SOP) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

#### 5.2.2.4. Bapska-Gradac

Analizirana su 32 ulomka keramike vinčanske kulture iz Bapske-Gradca (Tablica 5.17). Za većinu posuda bilo je moguće odrediti tip, a radi se o različitim tipovima zdjela, lonaca i tava tipičnim za kasni neolitik. Nekoliko je posuda ukrašeno otiskivanjem, glačanim ukrasom (*politurmuster*) i kaneliranjem. Za pet ulomka analizirane su unutarnje i vanjske stijenke posuda (B-G1, 8, 12, 13, 15), dok je jedan ulomak kugle imao samo vanjsku stijenku (B-G4E). Jedan ulomak sadržavao je spaljeni organski ostatak (B-G16C)

Tablica 5.17. Keramički ulomci iz Bapske – Gradca s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Tip posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
B-G 1I	Obod	Cjedilo		Srednja do fina	Životinjska mast + vosak?
B-G 1E	Obod	Cjedilo		Srednja do fina	-
B-G 2I	Obod	Lonac izvučenog oboda		Srednja do fina	-
B-G 3I	Trbuh	?		Debela, srednja	Ftalati
B-G 4E	Trbuh	Keramička kugla		Izgorena	-
B-G 5I	Obod	Polukuglasta zdjela	Glačani ukras („ <i>politurmuster</i> “) iznutra	Fina, glačana	Pčelinji vosak? Životinjska mast?
B-G 6I	Obod	Duboka bikonična zdjela		Srednja, glačana	-
B-G 7I	Trbuh	?		Gruba	Biljni ostatci?
B-G 8I	Trbuh+ dno + ručka	Posuda ravnih stijenki		Srednja do gruba, neglačana	-
B-G 8E	Trbuh+ dno + ručka	Posuda ravnih stijenki		Srednja do gruba, nije glačana	-
B-G 9I	Obod	Polukuglasta zdjela		Srednja, neglačana	-
B-G 10I	Obod	Duboka posuda		Srednja, glačana	Mast nepreživača (svinje)
B-G 11*	Trbuh	Zdjela		Srednja, izgorena	-
B-G 12*	Trbuh	Zdjela		Srednja, izgorena	-
B-G 11I	Obod + trbuh	Lonac cilindričnog vrata	Kanelure	Fina, glačana	Adipozna mast preživača
B-G 12I	Obod + trbuh	Polukuglasta zdjela s izljevom	Otisci ispod oboda	Srednja	Mast nepreživača

B-G 12E	Obod + izljev	Polukuglasta zdjela s izljevom	Otisci ispod oboda	Srednja	-
B-G 13I	Obod	Cjedilo		Srednja	-
B-G 13E	Obod	Cjedilo		Srednja	Životinjska mast? + kontaminacija
B-G 14I	Trbuh	?		Srednja	Životinjska mast – mješavina preživača i nepreživača?
B-G 15I	sve	Tava		Srednja	Adipozna mast preživača?
B-G 15E	sve	Tava		Gruba	-
B-G 16I	sve	Tava		Gruba	Adipozna mast preživača ili miješanje
B-G 16C	sve	Tava		Gruba	Adipozna mast preživača?
B-G 17I	Obod	Duboka polukuglasta zdjela		Srednja do gruba	-
B-G 18I	Obod + ručka	Lonac stegnutog vrata s ručkom	Glačanje	Fina, glačana	-
B-G 19I	Obod	Bikonična zdjela		Gruba	-
B-G 20I	Obod	Duboka polukuglasta zdjela	Glačani ukras („politurmuster“) iznutra	Fina, glačana	-
B-G 21I	Obod + izljev	Polukuglasta zdjela s izljevom	Otisci ispod oboda	Srednja	-
B-G 22I	Obod	Polukuglasta zdjela	Otisci ispod oboda	Srednja	-
B-G 23I	Obod + ručka	Otvorena zdjela		Gruba	-
B-G 24I	Trbuh	?	Kanelure unutra ispod oboda	Fina	Adipozna mast preživača
B-G 25I	Trbuh	?	Traka s otiscima	Gruba	Životinjska mast + biljni ostatci/smola?
B-G 26I	Dno	Velika posuda/lonac		Gruba	Životinjska mast + biljni ostatci?
B-G 27I	Trbuh	?		Gruba	Adipozna mast preživača
B-G 28I	Dno	Zdjela na nozi	Bukl	Gruba	-
B-G 29I	sve	Tava		Fina, glačana	Mast nepreživača
B-G 30I	Trbuh	?		Srednja	Adipozna mast preživača

27 ulomaka sadržavalo je tragove lipida, no samo 15 od njih više od 5 µg/g, a 10 ih je pokazalo profile lipida pogodne i zanimljive za analizu izotopa. Kao i na drugim lokalitetima uvijek prevladavaju stearinska i palmitinska kiselina, a vrh stearinske je gotovo uvijek veći od palmitinske. Rezultati analiza prikazani su u tablici 5.18. Četiri uzorka nisu sadržavala tragove lipida.

Uzorci B-G 11\* i B-G 12\*<sup>14</sup> su sekundarno spaljene posude iz peći i u njima nisu pronađeni tragovi lipida, što je zbog visokih temperatura gorenja bilo i za očekivati (Evershed i sur. 1995).

Tablica 5.18. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Bapske – Gradca

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C-IRMS
<b>B-G 1I</b>	KN	15,01/-	<i>Masne kiseline:</i> C14:0, C15:0, , C15:0, C16:1, C16:0, C18:2, C18:1, C18:0, C20:0, C22:1, C24:0, razgranata C15, C20 2-hidroksi; <i>Alkoholi:</i> C12-C16, C18, C20; <i>Steroli:</i> kolesterol; <i>Ostalo:</i> ftalati, degradacija kolone	Ne
<b>B-G 1E</b>	KN	-	<i>Masne kiseline:</i> C18:1; <i>Alkoholi:</i> C 16, C18; <i>Steroli:</i> kolesterol; <i>Ostalo:</i> ftalati	Ne
<b>B-G 2I</b>	KN	-	<i>Ostalo:</i> ftalati	Ne
<b>B-G 3I</b>	KN	-	<i>Masne kiseline:</i> C18:1; <i>Ostalo:</i> ftalati (veliki)	Ne
<b>B-G 4E</b>	KN	-	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0; <i>Alkoholi:</i> C16, C18; <i>Ostalo:</i> ftalat, degradacija kolone	Ne
<b>B-G 5I</b>	KN	4,71	<i>Masne kiseline:</i> C14:0, C16:1, C16:0-C26:0, C18:1, C22:1, C28:0, C24 2-hidroksi, razgranata C15, C17; <i>Alkoholi:</i> parni C14-C28; <i>Alkani:</i> C22, C23, C25, C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>B-G 6I</b>	KN	0,56	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>B-G 7I</b>	KN	2,61	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C24:0, C16:1, C18:1, C20:1, C22:1, C26:0, razgranata C17, C24 2-hidroksi; <i>Alkoholi:</i> C14, C18, C20, C25; <i>Alkani:</i> C18, C23-C25, C27, C31; <i>Steroli:</i> β-sitosterol, stigmastanol; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>B-G 8I</b>	KN	-	-	Ne
<b>B-G 8E</b>	KN	-	-	Ne
<b>B-G 9I</b>	KN	-	-	Ne
<b>B-G 10I</b>	KN	18,35	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C16:0; C16:1, C18:1, C18:0-C22:0, C20:1, C20:0, C22:1, C24:0,	Da

<sup>14</sup> Označeni su tako zbog greške u označavanju, pa su uzorci B-G11 i 12 postojali u grupi uzoraka analiziranih u Leipzigu i kasnije opet kod grupe uzoraka analiziranih u Tübingenu.



			razgranate C15br, C17br; <i>Alkoholi</i> : C16; <i>Alkani</i> : C23; <i>Ostalo</i> : ftalati	
<b>B-G 11*</b>	KN	-	-	Ne
<b>B-G 12*</b>	KN	-	-	Ne
<b>B-G 11I</b>	KN	131,67	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C24:0; C18:1, C26:0, razgranate C15, C17	Da
<b>B-G 12I</b>	KN	40,09	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C22:0, C16:1, C26:0, razgranate C15, C17; <i>Ostalo</i> : ftalat	Da
<b>B-G 12E</b>	KN	3,69	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C18:0	Ne
<b>B-G 13I</b>	KN	3,31	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C18:0	Ne
<b>B-G 13E</b>	KN	8,57	<i>Masne kiseline</i> : parne C14:0-C24:0, C16:1, 18:1, C22:1; <i>Ostalo</i> : ftalat, degradacija kolone	Ne
<b>B-G 14I</b>	KN	6,53	<i>Masne kiseline</i> : parne C16:0-C26:0, C18:1, C22:1; <i>Ostalo</i> : ftalat	Da
<b>B-G 15I</b>	KN	81,23	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C24:0, C16:1, C18:1, C22:1; dikiseline C9-C13, razgranata C17, C18 4-hidroksi	Da
<b>B-G 15E</b>	KN	32,77	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C20:0, C16:1, C22:1, C22:0, C17br; <i>Ostalo</i> : degradacija kolone	Ne
<b>B-G 16I</b>	KN	93,49	<i>Masne kiseline</i> : C12:0-C24:0; C26:0, C18:1, C22:1, neparne C13-19br, dikiseline C8-C12, C16; C14 2-hidroksi, c24 2-hidroksi; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin; <i>Alkan</i> : C17; <i>Ketoni</i> : C14; <i>Ostalo</i> : ftalat	Da
<b>B-G 16C</b>	KN	32,27	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C17:0, C18:1, C18:0; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin	Ne
<b>B-G 17I</b>	KN	0,85	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C18:0	Ne
<b>B-G 18I</b>	KN	4,12	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C18:0, C20:0, C22:1	Ne
<b>B-G 19I</b>	KN	0,91	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C22:1	Ne
<b>B-G 20I</b>	KN	3,03	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, C18:0, C22:1	Ne
<b>B-G 21I</b>	KN	0,96	<i>Masne kiseline</i> : C18:0, C22:1	Ne
<b>B-G 22I</b>	KN	1,43	<i>Masne kiseline</i> : C18:0, C22:1	Ne
<b>B-G 23I</b>	KN	-	<i>Masne kiseline</i> : C16:0, 18:0; <i>Ostalo</i> : ftalati, degradacija kolone	Ne
<b>B-G 24I</b>	KN	8,51	<i>Masne kiseline</i> : C15:0-C18:0, C18:1, C20:0, C22:1, C22:0	Da
<b>B-G 25I</b>	KN	5,46	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C20:0, C20:0-C24:0, C18:1, C22:1, C12 dikiselina; <i>Alkoholi</i> : C14; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin; <i>Ostalo</i> : dehidroabietična kiseline, ftalat	Ne
<b>B-G 26I</b>	KN	3,41	<i>Masne kiseline</i> : C16:0-C18:0, C18:1, C22:1, C22:0, C24:0, C26:0; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin, glicerol monostearat; <i>Alkani</i> : C27, C29; <i>Ostalo</i> : ftalat	Ne
<b>B-G 27I</b>	KN	14,12	<i>Masne kiseline</i> : C14:0-C26:0; C28:0, 16:1, C18:1, C17br; <i>Alkoholi</i> : C26, C28; <i>Alkani</i> : C27, C29; <i>MAG</i> : 1-monopalmitin, glicerol monostearat; <i>Ostalo</i> : dehidroabietična kiseline, ftalat	Da

<b>B-G 28I</b>	KN	0,86	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:0, C22:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>B-G 29I</b>	KN	63,68	<i>Masne kiseline:</i> C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:1, C18:0, C20:1, C20:0-C26:0, C22:1, 24:1; razgranate C15, C17, C11 dikiselina; <i>Ostalo:</i> dehidroabietčna kiseline, ftalat	Da
<b>B-G 30I</b>	KN	77,44	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0, C28:0, C30:0, C16:1, C18:1, C22:1, dikiseline C11, C12, razgranate C15, C17, C19; <i>Alkoholi:</i> C12, C14, C18, C28, C30; <i>MAG:</i> 1-monopalmitin; <i>Ketoni:</i> 16-hentriakontan, 18-pentatriakontan	Da

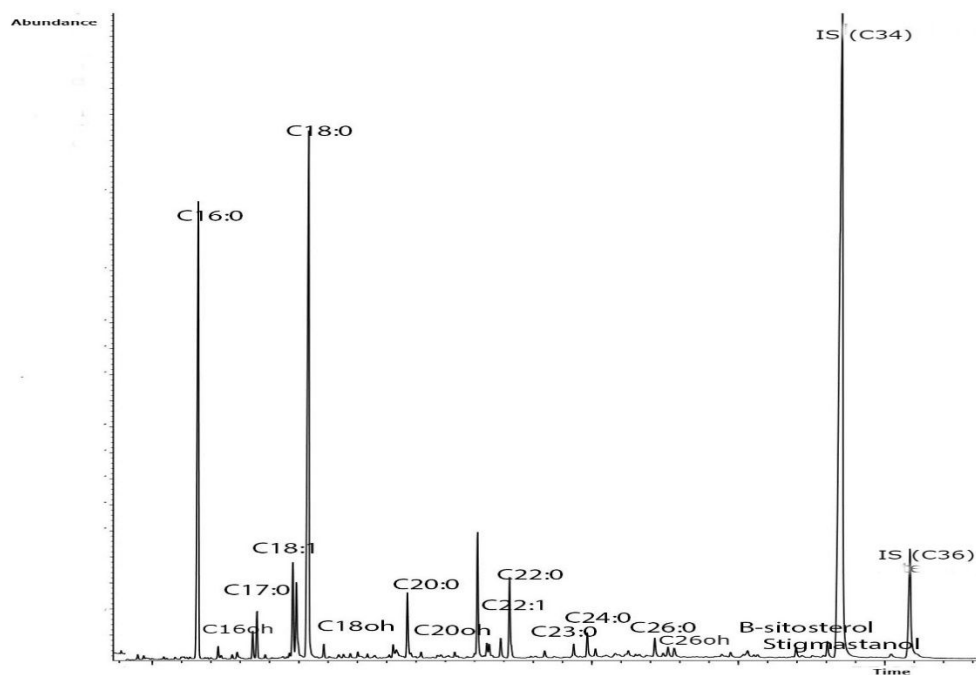
15 uzoraka sadržavalo je lipide u tragovima, uglavnom masne kiseline (palmitinsku i/ili stearinsku, eruičnu), a u nekoliko slučajeva i neke druge masne kiseline. Na primjer, uzorak B-G5I (polukuglasta zdjela ukrašena glačanim ukrasom) sadržavao je masne kiseline srednjih i dugih lanaca, razgranate masne kiseline, alkohole i alkane, što upućuje na moguće miješanje masti preživača i pčelinjeg voska.

Uzorak B-G7I (Slika 5.24) također sadrži masne kiseline uključujući nezasićene (C<sub>18:1</sub>, C<sub>22:1</sub>), hidroksi-tetrakosanoičnu i razgranatu C<sub>17</sub>, alkohole i alkane, te sterole stigmastanol i β-sitosterol koji potvrđuju da se radilo o biljnom ostatku, najvjerojatnije neke lisnate biljke. Ovaj je uzorak nakon prve ekstrakcije sadržavao mnogo veću količinu lipida.

Uzorak B-G26I sadržavao je masne kiseline srednjih i dugih lanaca, alkane i monoacilglicerole, a vjerojatno se radi o ostacima životinjskih masti, moguće pomiješanih s biljnimima.

Uzorak B-G13I sadržavao je veću količinu lipida (masnih kiselina) s vanjske strane, no nije analiziran na GC-C-IRMS-u jer se ne može isključiti kontaminacija.

Uzorak B-G1I (cjedilo) sadržavao je dovoljnu količinu lipida prilikom prve ekstrakcije, no drugi put količina je bila zanemariva. Sadrži masne kiseline srednjih i dugih lanaca, uključujući i nezasićene, hidroksi-ekosanoičnu i razgranatu C<sub>15</sub> masnu kiselinu, alkohole, kolesterol, no također sadrži i dosta kontaminanata – ftalata i tvari nastalih raspadanjem i oštećenjem kolone. Profil lipida ukazuje na najvjerojatnije životinjsko podrijetlo (adipozne masti preživača) ili eventualno miješanje životinjskih i biljnih tvari ili pčelinjeg voska s obzirom na prisutnost dosta alkohola i nešto veću količinu palmitinske kiseline u odnosu na stearinsku.



Slika 5.24. Djelomični kromatogram uzorka B-G 7I

Od uzoraka koji su sadržavali dovoljnu količinu lipida za analizu izotopa, ona nije provedena ako se radilo o vanjskoj stijenci posude (B-G13E i 15E) i na izgorenom ostatku za koji se pretpostavlja da je sadržavao istu supstancu kao i stijenka posude (životinjska mast), no u manjoj količini.

Uzorak B-G25I sadrži malo više od 5  $\mu\text{g/g}$  lipida, no zbog još uvijek male količine nije poslan na analizu izotopa. Sadrži masne kiseline srednjih i dugih lanaca, uključujući zasićene C<sub>18:1</sub> i C<sub>22:1</sub>, C<sub>12</sub> dikiselinu, vrlo malu količinu alkohola i monoacilglicerola te dehidroabietičnu kiselinu. Prisutnost posljednje ukazuje na smolu ili biljno podrijetlo tvari, no ne može se sa sigurnošću utvrditi da nije došlo i do miješanja sa životinjskim mastima.

10 uzoraka analizirano je na GC-C-IRMS-u, izabrani su zbog zanimljivih profila lipida koji su puni masnih kiselina, a u nekim slučajevima sadržavaju i male količine alkohola ili monoacilglicerola. Slike 5.25 i 5.26 prikazuju vrijednosti izotopa za uzorke iz Bapske-Gradca.

Uzorak B-G10I sadrži masne kiseline od 14 do 24 atoma ugljika, uključujući i neparne razgranate C<sub>15</sub> i C<sub>17</sub> masne kiseline što može ukazivati na masti preživača, no vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 1,69‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$ -25,94;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$ -24,25) odgovara vrijednostima za adipoznu mast nepreživača, odnosno svinje (npr. Evershed i sur. 2002b).

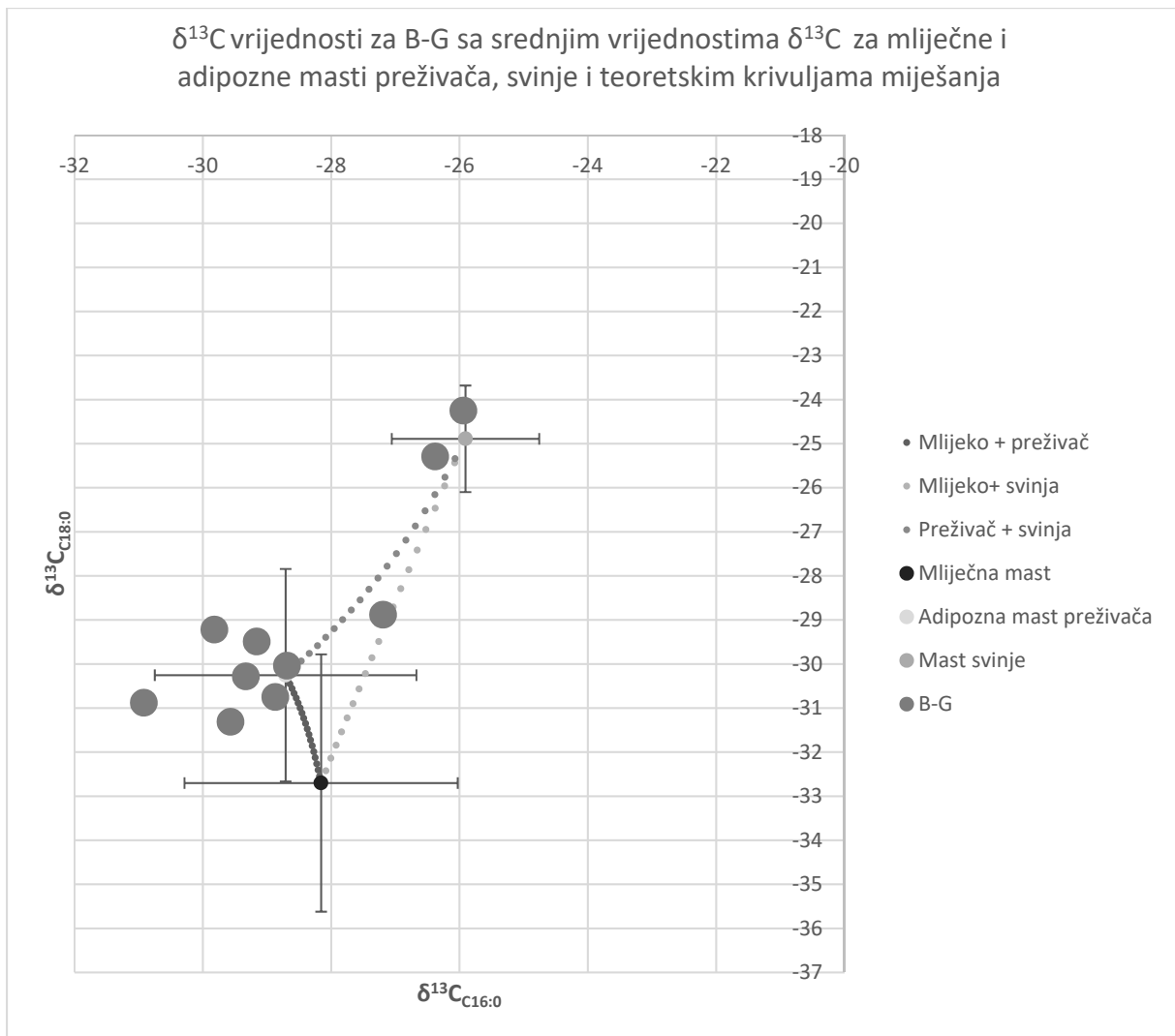
Uzorak B-G11I, lonac cilindričnog vrata, sadrži nezasićene masne kiseline, oleinsku kiselinu i razgranate C<sub>15:0</sub> i C<sub>17:0</sub> kiseline što ukazuje na adipozne masti preživača. Analiza izotopa s vrijednostima  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -1,88 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,87 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,75 ‰) to potvrđuje.

Iako ima vrlo sličan profil lipida, osim odsutne oleinske kiseline i prisutne nezasićene C<sub>16:1</sub> kiseline, vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 0,6 ‰ za uzorak B-G12I, polukuglastu zdjelu s izljevom, odgovaraju masti nepreživača (svinje). No, vrijednosti  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,82 ‰ i  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,22 ‰ stavljaju je na grafu (Slika 5.25) u okvir adipoznih masti preživača, a postoji i mogućnost da se radi o miješanju iz više izvora životinjskog (i/ili biljnog) podrijetla. Tu se radi o posudi s izljevom pa bi bilo za očekivati da će biti prisutna tekućina.

Uzorak B-G14I, posuda neodređenog oblika, sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 0,04 ‰ (od  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -30,92 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,88 ‰) odgovara vrijednosti između adipozne masti preživača i svinja, pa je moguće da se radi o njihovom miješanju.

Uzorak B-G15I, tava, sadrži masne kiseline, uključujući dikiseline i razgranate kiseline što može ukazivati na adipozne masti preživača, a to potvrđuju i vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -1,35 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,69 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,04 ‰). Budući da se radi o tavi može se pretpostaviti da je služila za pečenje mesa.

Uzorak B-G16I, također tava, sadrži masne kiseline, uključujući razgranate, dikiseline i hidroksi kiseline, zatim vrlo male količine monopalmitina, alkana i ketona, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -0,33 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,16 ‰ i  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,43 ‰), odgovara gornjoj granici za vrijednosti adipoznih masti preživača, moguće je i da se radi o miješanju preživača s primjerice nekim nepreživačem ili biljnim materijalom. Kao i kod prethodnog uzorka radi se o tavi i najvjerojatnije pečenju mesa, odnosno sadržaja posude. U ovoj je posudi pronađen i zagoreni ostatak koji je sadržavao masne kiseline.



Slika 5.25. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Bapsku-Gradac (B-G) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)

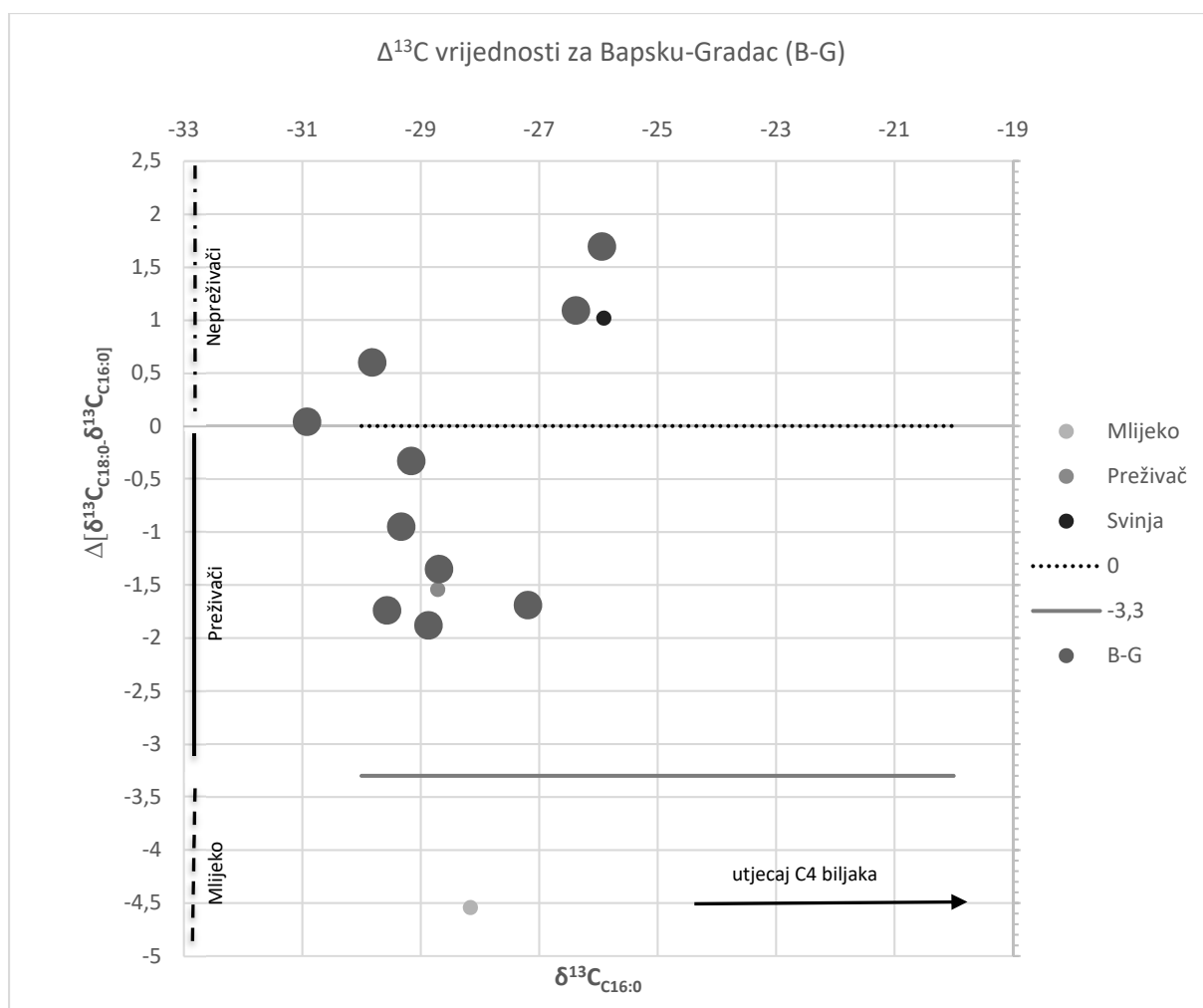
Uzorak B-G24I sadrži masne kiseline, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -1,69 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,19 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,88 ‰) odgovaraju adipoznoj masti preživača (Evershed i sur. 2002b).

Uzorak B-G27I, sadrži masne kiseline, male količine alkohola i alkana, monoacilglicerole i dehidroabietičnu kiselinu, što može ukazivati na prisutnost životinjskih, ali i biljnih masti. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -0,95 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,33 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,28 ‰) odgovaraju adipoznoj masti preživača.

Uzorak B-G29I, tava, sadrži masne kiseline uključujući zasićene i razgranate, te dehidroabietičnu kiselinu. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 1,09 ‰ odgovara masti nepreživača (svinja), a vrijednosti za palmitinsku i starinsku kiselinu od  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -26,38 ‰ i  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -25,29 ‰ pokazuju moguć utjecaj C4 biljaka.

Uzorak B-G30I sadrži masne kiseline, dikiseline i razgranate masne kiseline, nešto alkohola, monopalmitin i ketone. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -1,74 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,57 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -31,31 ‰) odgovara adipoznoj masti preživača. Prisutnost ketona daje naslutiti da se posuda zagrijavala na visokoj temperaturi, odnosno da se sadržaj posude kuhao.

Rezultati analize lipida na posudama iz Bapske-Gradca pokazuju adipozne masti preživača i nepreživača (svinje) što se slaže s rezultatima analize faune (Krištofić 2014). Dokazi o upotrebi mlijeka nisu pronađeni.



Slika 5.26.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Bapsku-Gradac (B-G) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.2.5. Slavča

Analizirano je 10 ulomaka posuda sopotske kulture sa Slavče (Tablica 5.19). Tip posude određen je za sve osim 2 ulomka. Dva su lonca stegnutog vrata, tri polukuglaste zdjele, jedna blago bikonična zdjela i jedna posuda ravnog profila.

Tablica 5.19. Keramički ulomci sa Slavče s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
SLA1	Vrat	Lonac stegnutog? vrata	-	Neglačana	Adipozna mast preživača
SLA2	Trbuh	Ravna posuda	-	Neglačana	Ftalati
SLA3	Trbuh	Polukuglasta zdjela	-	Neglačana	Životinjska mast – preživač?
SLA4	Obod	Polukuglasta zdjela	-	Zaglačena	Mješavina masti preživača i/ili nepreživačaa i biljke
SLA5	Obod	Polukuglasta zdjela	-	Neglačana, gruba	Životinjska mast?
SLA6	Dno	Ravno dno	-	Neglačana	Životinjska mast – preživač?
SLA7	Obod	Lonac stegnutog ravnog vrata	-	Neglačana	Adipozna mast preživača
SLA8	Obod	Blago bikonična zdjela	-	Neglačana	Adipozna mast nepreživača (svinje)
SLA9	Trbuh	?	-	Neglačana	Adipozna mast preživača
SLA10	Trbuh	?	-	Neglačana	Adipozna mast preživača

Tragovi lipida pronađeni su na svim ulomcima (Tablica 5.20), no u jednom slučaju to su bili samo ftalati (SLA2). Svi ostali sadržavali su dovoljne količine lipida za GC-C-IRMS analizu, no izabrano ih je 6 koji nisu imali veće količine kontaminacija ftalatima.

Uzorak SLA2 sadrži samo ftalate bez arheoloških organskih ostataka.



Tablica 5.20. Rezultati analize GC-MS uzoraka sa Slavče

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C-IRMS
SLA1	S/KN	231,83	<i>Masne kiseline:</i> parne C16:0-26:0, C18:1, 22:1, metil 2-hidroksitetrakosanoat; <i>Alkoholi:</i> C24, 26, 28; <i>Alkan:</i> C29; <i>Ketoni:</i> 16-hentriakontanon; <i>Ostalo:</i> ftalati	Da
SLA2	S/KN	-	<i>Ostalo:</i> ftalati	Ne
SLA3	S/KN	190,89	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-20:0, C18:1, 22:1 (C21:0, 22:0, 24:0, 26:0, 28:0, 16 dikiselina, razgranata C13, C15, C17), dehidroabietična kiselina; <i>MAG:</i> 2-palmitiolglicerol, 2-monomistrin; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
SLA4	S/KN	26,80	<i>Masne kiseline:</i> parne C16:0-C24:0; C18:1, 22:1, (razgranata C15, 18:2, 19:0, 21:0), 5,9,13 trimetil C14; <i>Alkoholi:</i> C18, C21, C22, C23; <i>Alkani:</i> C27; <i>MAG:</i> 1-monopalmitin; 2-monocaprin; glicerol monostearat; <i>Steroli:</i> stigmastanol?	Da
SLA5	S/KN	1219,77	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-20:0, C18:1, C20:1, C16 dikiselina, (C13:0); <i>Alkoholi:</i> C12; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
SLA6	S/KN	19,92	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:1, C18:0, C22:1 (20:0, 22:0, 24:0, razgranate C15, C17); <i>Ostalo:</i> ftalati, degradacija kolone	Ne
SLA7	S/KN	220,44	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-19:0, razgranate C15, C17, C18:1, C22:1, (C12 dikiselina, C24:0, 26:0); <i>Alkoholi:</i> C14; <i>MAG:</i> 1-monoplamin; <i>Steroli:</i> kolesterol	Da
SLA8	S/KN	700,22	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-26:0, C18:1, C22:1, razgranata C15; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
SLA9	S/KN	1041,74	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-28:0, C18:2, 18:1, 20:1, 22:1, C11-14 i 16 dikiseline, razgranata C15, (C13:0); <i>Alkoholi:</i> C12; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
SLA10	S/KN	90,23	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, 17:0, 18:1, C18:0, (C14:0, 15:0, 20:0, 24:0); <i>Alkoholi:</i> C26; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da

Uzorci SLA3, 5 i 6 sadrže dosta lipida, no nisu izabrani za analizu na GC-C-IRMS-u. Uzorak SLA3, polukuglasta zdjela, sadrži tragove masnih kiselina uključujući dikiseline i razgranate masne kiseline neparnih lanaca i tragove monoacilglicerola te dehidroabietičnu kiselinu, ovakav profil lipida ukazuje na moguću prisutnost životinjskih masti, posebno preživača, a dehidroabietična kiselina je i jedan od markera za materijal biljnog porijekla, odnosno smolu. Uzorak SLA5, polukuglasta zdjela, sadrži masne kiseline, moguće ostatke životinjskih masti, a

uzorak SLA6 sadrži masne kiseline uključujući i razgranate neparne masne kiseline koje ukazuju na moguću prisutnost adipoznih masti preživača.

Ostalih 6 uzoraka je analizirano na GC-C-IRMS-u. Grafovi s vrijednostima izotopa prikazani su na slikama 5.27 i 5.28. Uzorak SLA1, lonac stegnutog vrata, sadrži ostatke masnih kiselina, malo alkohola i jedan mali alkan te keton koji ukazuje na moguće zagrijavanje. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -0,98 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,95 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -25,97 ‰) odgovaraju adipoznim mastima preživača.

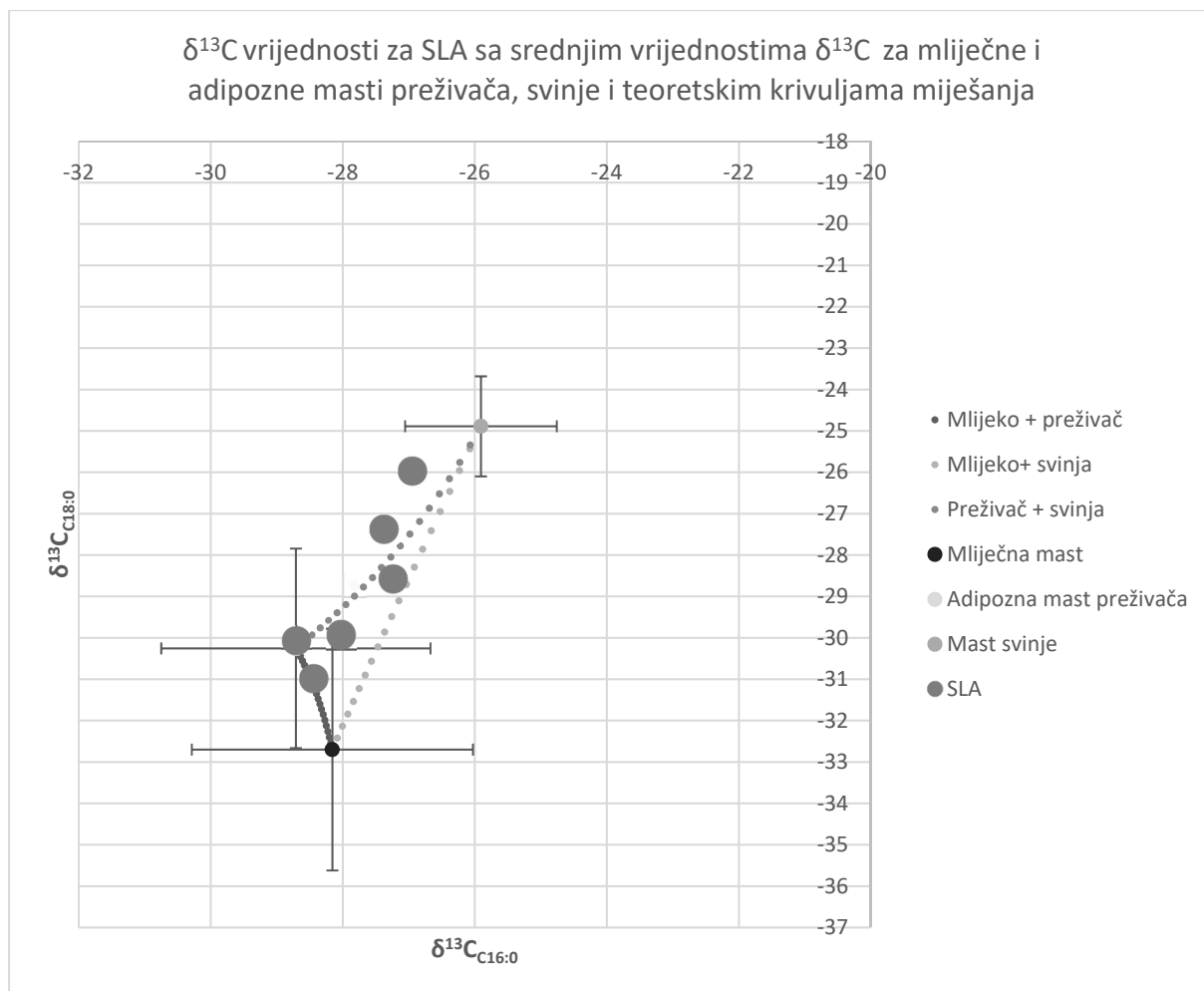
Uzorak SLA4, polukuglasta zdjela, sadrži masne kiseline, uključujući razgranate, nešto alkohola i monoacilglicerola, te stigmastanol što ukazuje na moguće biljno podrijetlo tvari. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 0,0 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,4 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -27,4 ‰) odgovara najvjerojatnije masti nepreživača, no moguće i miješanju preživača i biljnih masti (npr. Evershed i sur. 2002b; Hendy i sur. 2018).

Uzorak SLA7 (Slika 5.29), lonac stegnutog vrata, sadrži masne kiseline, uključujući i razgranate kiseline neparne lanaca koje ukazuju na mast preživača i kolesterol. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od -1,9 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,00 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,9 ‰) potvrđuju da se radi o adipoznim mastima preživača (npr. Regert 2011; Evershed i sur. 2002b).

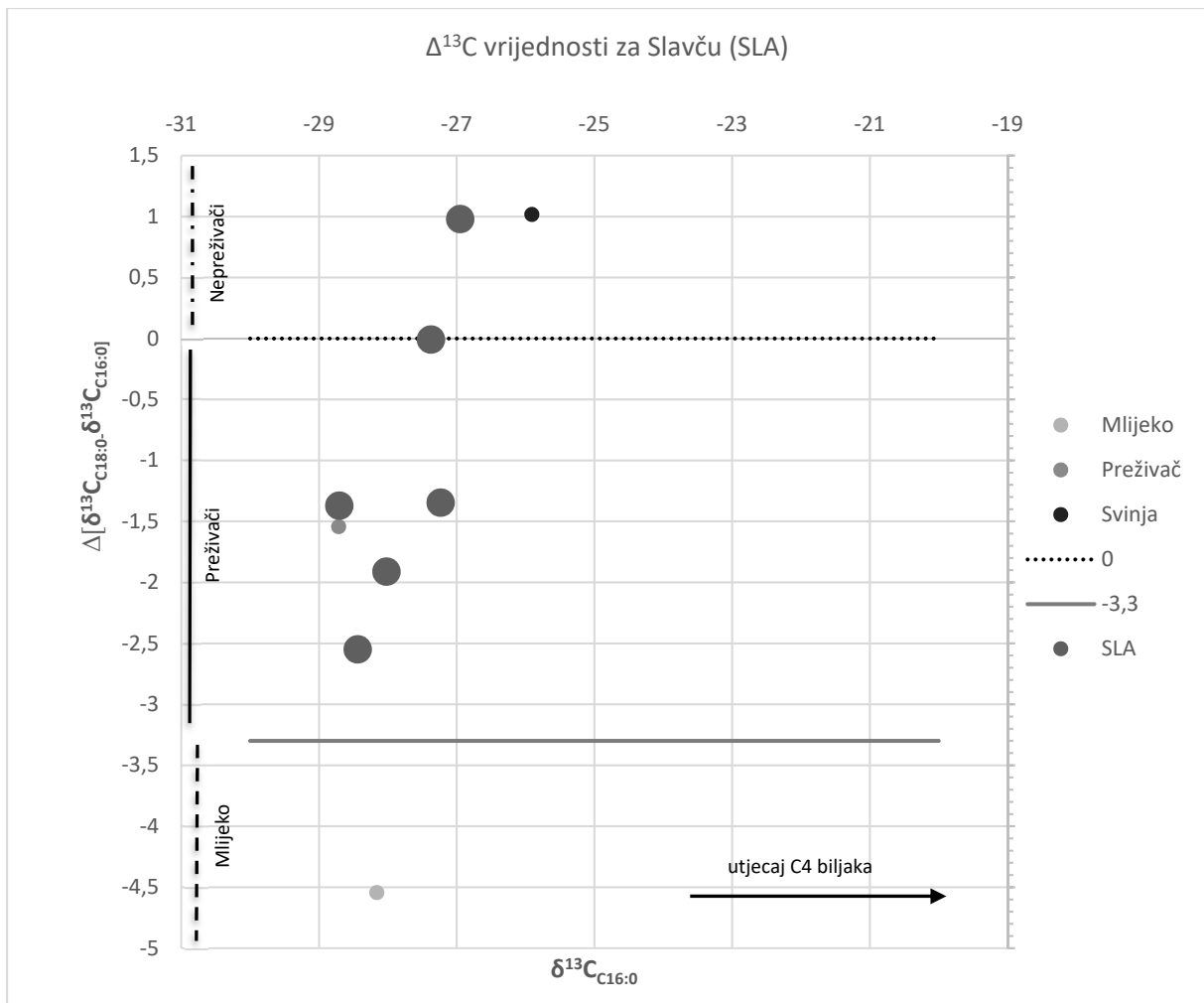
Uzorak SLA8, blago bikonična zdjela, sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od 1,38 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,70 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,08 ‰) odgovara vrijednostima za nepreživače, odnosno svinje.

Uzorci SLA9 i 10, obje posude neodređenog tipa, sadrže masne kiseline i male količine alkohola, a u oba uzorka vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -2,5 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,4 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -31,0 ‰) za SLA9 i  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -1,3 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,2 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,6 ‰) za SLA10 odgovaraju adipoznim mastima preživača.

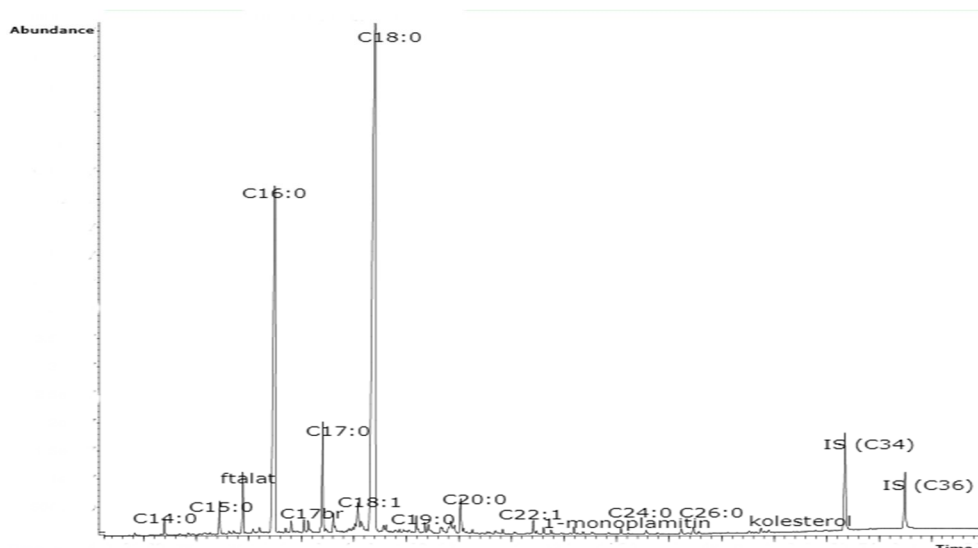
U svim uzorcima pronađene su uglavnom masti preživača i nepreživača, a nisu dokazane mliječne masti. Prisutna su i biljna ulja, najvjerojatnije u kombinaciji sa životinjskim mastima.



Slika 5.27. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Slavču (SLA) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.28.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Slavču (SLA) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))



Slika 5.29. Djelomični kromatogram uzorka SLA7

### 5.2.2.6. Čepinski Martinci Dubrava

Analizirano je pet ulomaka žlica lasinjske kulture iz Čepinskih Martinaca (Tablica 5.21). Svi su uzorci sadržavali dovoljnu količinu masnih kiselina, no četiri su analizirana na GC-C-IRMS (Tablica 5.22) jer su sadržavali manje kontaminacija, no svi su dosta kontaminirani ftalatima, te rezultate treba uzeti s rezervom.

Tablica 5.21. Keramički ulomci iz Čepinskih Martinaca s vjerojatnim sadržajem

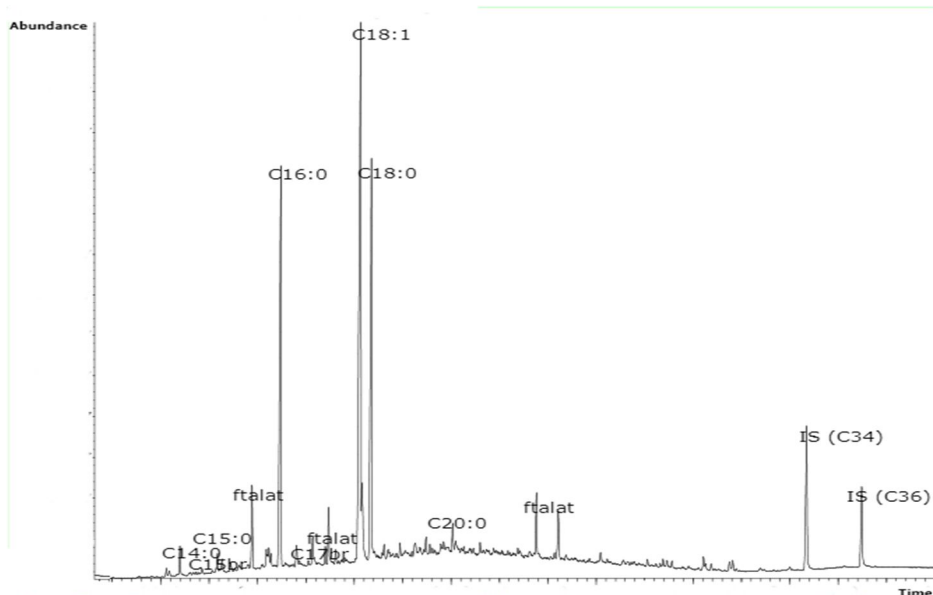
Uzorak	Dio posude	Oblik posude +	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
CMD1	Cijela	Žlica	-	Neglačana, srednja	Mast nepreživača (svinje)
CMD2	Cijela	Žlica	-	Neglačana, srednja	Mast nepreživača (svinje)
CMD3	Cijela	Žlica	-	Neglačana, srednja	Adipozna mast preživača + biljni ostatci?
CMD4	Cijela	Žlica	-	Neglačana, srednja	Mast nepreživača (svinje)
CMD5	Cijela	Žlica	-	Neglačana, srednja	Životinjska mast? kontaminacije

Uzorak CMD5 nije analiziran na GC-C-IRMS-u jer sadrži samo palmitinsku, oleinsku i stearinsku kiselinu u većim količinama, dok je sve ostalo u gotovo zanemarivim tragovima. Ipak, zbog prisutnosti masnih kiselina i to mnogo više stearinske od palmitinske kiseline vjerojatno se radi o životinjskoj masti.

Uzorak CMD1 (Slika 5.30) sadrži masne kiseline, uključujući razgranate i nekoliko alkana, koji mogu ukazivati na zagrijavanje, odnosno kuhanje (C<sub>17</sub>) (Evershed i sur. 1995). Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  0,58 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -26,24 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -26,82 ‰) odgovara mastima nepreživača (svinja).

Tablica 5.22. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čepinskih Martinaca

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C-IRMS
CMD1	RE	140,25	Masne kiseline: parne C14:0-20:0, C15:0, C18:1; razgranate C15, C17; Alkani: C17, C25, C27; Ostalo: ftalati	Da
CMD2	RE	48,97	Masne kiseline: C16:1, C16:0, C18:2, C18:1, C18:0, C20:0, C22:1; Alkoholi: C16, C18	Da
CMD3	RE	116,19	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0, C20:0; Alkoholi: C16, C18; Alkani: C17, C23, C27, 29, 31??; Steroli: β-sitosterol; Ostalo: ftalat	Da
CMD4	RE	26,29	Masne kiseline: parne C16:0-C24:0, C18:2, C18:1, C22:1, dehidroabietična kiselina; Alkoholi: C14; MAG: 1-monopalmitin; Alkani: C16, C17; Ostalo: ftalat	Da
CMD5	RE	25,93	Masne kiseline: C16:0, C18:1, C18:0, (C15:0, C17:0 C22:0, C22:1, C24:0, C26:0); Alkoholi: C14, C18; MAG: 1-monopalmitin; Alkani: C17; ostalo: ftalati, degradacija kolone	Ne



Slika 5.30. Djelomični kromatogram uzorka CMD1

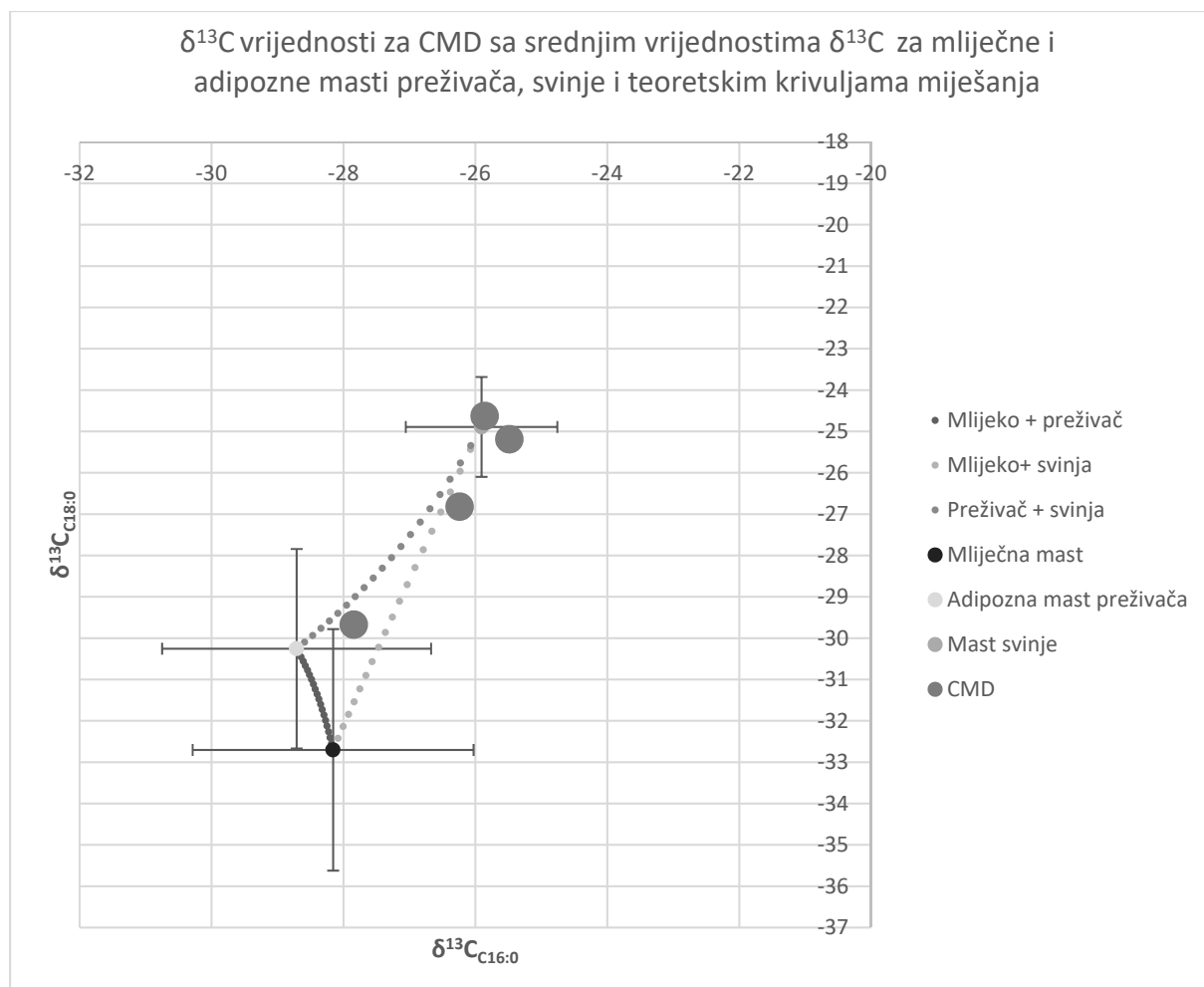
Uzorak CMD2 sadrži masne kiseline i male količine alkohola, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  od 1,2 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -25,9 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -24,6 ‰) također odgovara mastima nepreživača (svinja).

Uzorak CMD3 sadrži masne kiseline, nešto alkohola i alkana te  $\beta$ -sitosterol što ukazuje na prisutnost biljnih ostataka, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  -1,8 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,8 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,7 ‰) odgovara adipoznoj masti preživača, no zbog prisutnosti biljnog sterola može se pretpostaviti da se radi o miješanju životinjske masti, moguće i mlijeka i biljaka (Hendy i sur. 2018).

Uzorak CMD4 sadrži masne kiseline, nešto malo alkohola i alkana i monopalmitin te dehidroabietičnu kiselinu. Ovakav profil lipida može ukazivati na životinjske masti, ali i na tvari biljnog podrijetla. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  0,3 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -25,5 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -25,2 ‰) odgovara mastima nepreživača (svinja) (Regert 2011; Evershed i sur. 2002), a moguće je i miješanja biljnih i životinjskih tvari.

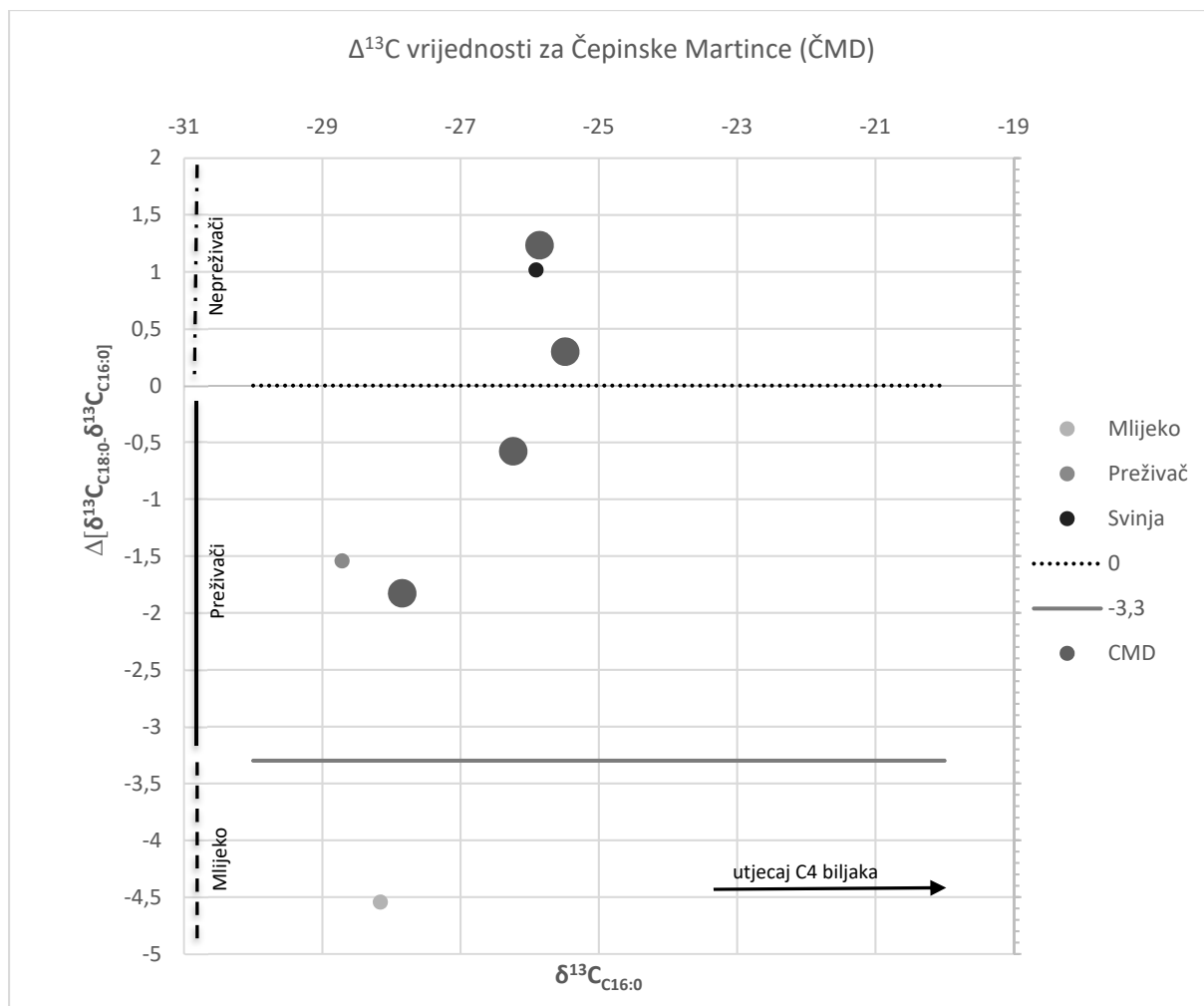
Prema očekivanjima sve su žlice sadržavale ostatke lipida (Tablica 5.22), no s dosta kontaminacija te rezultate treba uzeti s rezervom. Gotovo su sigurno služile za konzumaciju kuhane hrane koja se sastojala od mesa preživača i češće nepreživača, ponekad s biljnim dodatcima.

Slike 5.31. i 5.32. prikazuju vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline iz uzoraka CMD u odnosu na vrijednosti za masti preživača, nepreživača i mliječne masti.



Slika 5.31. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Čepinske Martince (CMD) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)





Slika 5.32.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čepinske Martince (CMD) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

### 5.2.2.7. Čeminac-Vakanjac

Analizirano je 28 uzoraka keramike kulture Retz-Gajary iz Čeminca-Vakanjca (Tablica 5.23). Kod 5 uzoraka analizirane su unutarnja i vanjska stijenka posude. Za 20 ulomaka moguće je približno odrediti tip posude. Radi se o 9 lonaca - 7 dubokih posuda (vjerojatno lonaca), 1 loncu stegnutog vrata, 1 trbušastom loncu, 3 vrča - trbušastom, malom trbušastom i s ručkom na obodu, 4 zdjele - 2 bikonične, 1 cilindričnog vrata, 1 polukuglastoj, 1 posudi s drškom, 1 šalici, 1 minijaturnoj trokutastoj posudi i 1 minijaturnom tanjuru. 5 posuda imaju drške, ručke ili ušice i 5 posuda su ukrašene: 1 urezivanjem, 2 barbotinom, 1 plastičnim bradavicama i 1 buklom.

Tablica 5.23. Keramički ulomci iz Čeminca – Vakanjca s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura i površina	Sadržaj
CVAK 1I	Trbuh	Duboka posuda/lonac	-	Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 2I	Obod	Lonac stegnutog vrata	Ušica	Srednja	Mlijeko
CVAK 2E	Obod	Lonac stegnutog vrata		Srednja	-
CVAK 3I	Obod	Bikonična zdjela		Fina, zaglađena	Životinjska mast? Smola? Biljni ostatci?
CVAK 4I	Dno	?		Fina	Adipozna mast preživača
CVAK 5I	Obod	Duboka posuda/lonac?		Srednja	Životinjska mast? Smola? Biljni ostatci?
CVAK 6I	Sve	Trbušasti lonac		Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 6E	Sve	Trbušasti lonac		srednja	Adipozna mast preživača? Smola?
CVAK 7I	Sve	Minijaturna trokutasta posuda		Fina	-
CVAK 8I	Sve	Minijaturni tanjur	Urezi na obodu	Fina	-
CVAK 9I	Sve	Trbušasti vrč	Ušica	Srednja	Mlijeko
CVAK 9E	Sve	Trbušasti vrč		Srednja	Mlijeko?
CVAK 10I	Obod	Zdjela cilindričnog vrata		Fina	Adipozna mast preživača (ili mlijeko + biljka?)
CVAK 11I	Obod	Polukuglasta zdjela	Držak	Srednja	Adipozna mast preživača

CVAK 12I	Obod	Posuda s drškom	Ušica, bradavice na obodu	srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 13I	Trbuh	Šalica		Fina, glačana	-
CVAK 14I	Obod i ručka	Lonac/vrč s ručkom na obodu		Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 15I	Trbuh i ručka	?		Srednja	-
CVAK 16I	Trbuh	?	Bukl	Srednja	-
CVAK 17I	Dno	Duboka posuda/lonac?	Barbotin	Gruba	-
CVAK 18I	Obod	Bikonična zdjela		Fina	-
CVAK 19I	Dno	?		Fina, zaglađena	Mlijeko
CVAK 20I	Dno	?		Gruba	-
CVAK 21I	Trbuh	?	Barbotin	Gruba	Životinjske masti?
CVAK 22I	Obod	Duboka posuda/zdjela?		Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 22E	Obod	Duboka posuda/zdjela?		Srednja	-
CVAK 23I	Obod	Duboka posuda/lonac?	Držak	Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 23E	Obod	Duboka posuda/lonac?	Držak	Srednja	Vosak, životinjska mast?
CVAK 24I	Obod + ručka	Duboka posuda/lonac?		Srednja	(Pčelinji) vosak?
CVAK 25I	Dno	?		Srednja	Adipozna mast preživača (ili Biljka + mlijeko?)
CVAK 26I	Trbuh + ručka	?		Srednja	Životinjska mast preživača (+ Vosak/ biljka?)
CVAK 27I	Trbuh	Duboka posuda/lonac		Srednja	Adipozna mast preživača
CVAK 28I	Obod + ručka	Mali vrč		Srednja	Životinjska mast?

Svi ulomci su sadržavali tragove lipida, a 20 više od 5 µg/g. 15 ih je izabrano za analizu izotopa, no za 14 uzoraka analiza je uspjela. Samo u jednom slučaju i na unutarnjoj i na vanjskoj stijenci bilo je više od 5 µg/g lipida. Rezultati analiza prikazani su u Tablici 5.24.

Tablica 5.24. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čeminca – Vakanjca

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C-IRMS
<b>CVAK 1I</b>	SE	95,69	<i>Masna kiselina:</i> C14:0-C26:0, C28:0, C30:0; C16:1, C18:1; <i>Alkoholi:</i> C18, C24, 26, 28, 30; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 2I</b>	SE	61,59	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0; C16:1, C18:1; <i>Alkohol:</i> C28; <i>Alkan:</i> C29; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 2E</b>	SE	1,76	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, 18:0	Ne
<b>CVAK 3I</b>	SE	7,13	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C20:0, C22:0-24:0, 16:1; 18:2, 18:1, 18:0; <i>Ostalo:</i> dehidroabietična kiselina, ftalat	Ne
<b>CVAK 4I</b>	SE	155,96	<i>Masne kiseline:</i> C12:0-C26:0, C28:0, C18:1, C16 hidroksi;; <i>Alkoholi:</i> C12, C24, C26, 28; <i>Alkani:</i> C17, C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 5I</b>	SE	6,63	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C18:0, C20:0, C22:0. C23:0, C24:0; 16:1, 18:1, 22:1; <i>Alkoholi:</i> C14, 18, 20, 24; <i>Ostalo:</i> dehidroksiabietična kiselina, ftalat	Ne
<b>CVAK 6I</b>	SE	50,54	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C24:0 C18:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 6E</b>	SE	3,62	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C18:0; 18:1, 20:0; 22:1; <i>Ostalo:</i> dehidroabietična kiselina, ftalat	Ne
<b>CVAK 7I</b>	SE	0,69	<i>Masne kiseline:</i> C14:0; 15:0; 16:0; C18:0; <i>ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>CVAK 8I</b>	SE	2,24	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C18:0, 18:1, C20:0; <i>ostalo:</i> dehidroabietična kiselina, ftalat	Ne
<b>CVAK 9I</b>	SE	727,57	<i>Masne kiseline:</i> C12:0-C26:0, C28:0; <i>Alkoholi:</i> parni C24-30; <i>Alkani:</i> C20, C27	Da
<b>CVAK 9E</b>	SE	395,41	<i>Masne kiseline:</i> C12:0-C24:0, C18:1, C22:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>CVAK 10I</b>	SE	15,68	<i>Masne kiseline:</i> C14:0, 15:0, C16:0; 18:1, 18:0-C26:0; 28:0; C22:1; <i>Alkoholi:</i> C16; C18; C20-C24, C26, C28; <i>Alkani:</i> C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 11I</b>	SE	24,79	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-C20:0, C18:1, C22:1, 22:0-24:0; <i>Alkohol:</i> C18; <i>ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 12I</b>	SE	583,76	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C25:0, C18:1, C22:1; <i>Alkoholi:</i> C24	Da
<b>CVAK 13I</b>	SE	4,22	<i>Masne kiseline:</i> parne C14:0-C20:0, C18:1; <i>Alkoholi:</i> C14, C16; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>CVAK 14I</b>	SE	173,27	<i>Masne kiseline:</i> C12:0-26:0, C28:0; C18:1, C22:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>CVAK 15I</b>	SE	2,88	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-C18:0, 16:1, 18:1, 20:0, 22:1, 22:0, 24:0; <i>Alkoholi:</i> C18; <i>ostalo:</i> ftalati	Ne
<b>CVAK 16I</b>	SE	0,86	<i>Masne kiseline:</i> C18:0, 22:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>CVAK 17I</b>	SE	3,35	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-C22:0, 22:1; <i>Alkohol:</i> C18; <i>ostalo:</i> ftalat	Ne

<b>CVAK 18I</b>	SE	0,67	<i>Masne kiseline: C18:0, 22:1</i>	Ne
<b>CVAK 19I</b>	SE	162,37	<i>Masne kiseline: C14:0-C26:0, C28:0, 15:0, C18:1, C20:1, C22:1; ostalo: ftalati</i>	Da
<b>CVAK 20I</b>	SE	3,26	<i>Masne kiseline: C16:0, 17:0, 18:1, 18:0, 20:0; Alkoholi: C18</i>	Ne
<b>CVAK 21I</b>	SE	15,77	<i>Masne kiseline: C16:0-C24:0, 18:1, C22:1; Ostalo: ftalat</i>	Ne
<b>CVAK 22I</b>	SE	148,12	<i>Masne kiseline: C14:0-C26:0, C18:1, C22:1, C28:0, C30:0; Alkani: C27</i>	Da
<b>CVAK 22E</b>	SE	2,01	<i>Masne kiseline: C16:0, 18:0, 20:0, 22:1, 23:0, 24:0; Ostalo: ftalat</i>	Ne
<b>CVAK 23I</b>	SE	61,09	<i>Masne kiseline: C12:0, 15:0-C26:0, C28:0, C30:0, C18:1, C22:1; Alkoholi: C12, parni C24-C30; MAG: 1-monoplamin, glicerol monostearat; Alkani: C17, C20?; Ostalo: ftalat</i>	Da
<b>CVAK 23E</b>	SE	2,63	<i>Masne kiseline: C16:0, 18:1, 18:0, 22:1; Alkoholi: C12, C14, C18; MAG: 1-monopalmitin; Ostalo: ftalat</i>	Ne
<b>CVAK 24I</b>	SE	132,69	<i>Masne kiseline: C12:0, C14:0-C26:0, 18:1, 22:1, 15-hidroksi C16; Alkoholi: C12, C14, C18-C30; Alkani: 17, 19, 25, 27, 31; Ostalo: glicerol</i>	Ne
<b>CVAK 25I</b>	SE	87,09	<i>Masne kiseline: C12:0, C14:0-C26:0, C28:0, C30:0, 16:1, 18:1, 22:1; Alkoholi: C12, C20, parni C24-32; Alkani: 17, 18, 19, 25, 27, 29, 31; Ostalo: ftalat</i>	Da
<b>CVAK 26I</b>	SE	89,24	<i>Masne kiseline: C12:0, C14:0, 16:1, 16:0,- C26:0; C28:0, C30:0, C18:1, C22:1; Alkoholi: C12, 14, C20-C24, C26, C28, C30; Alkani: C27; Ostalo: ftalat</i>	Da
<b>CVAK 27I</b>	SE	49,02	<i>Masne kiseline: C12:0, C14:0-C26:0, C18:1, C22:1, C28:0, C30:0, razgranata C17; Alkoholi: parni C24-30; Ostalo: ftalat</i>	Da
<b>CVAK 28I</b>	SE	11,15	<i>Masne kiseline: C14:0-C24:0, C16:1, C18:1, C26:0, C28:0; Alkan: C27; Ostalo: ftalat</i>	Ne

Dvanaest uzoraka (CVAK2E, 6E, 7I, 8I, 13I, 15I, 16I, 17I, 18I, 20I, 22E, 23E), odnosno 8 ulomaka keramike i četiri vanjske stijenske ulomaka sadrže vrlo male količine lipida. To su uglavnom samo masne kiseline, vrlo rijetko male količine alkohola. Ovakvi nalazi ukazuju na mogućnost postojanja organskog ostatka u keramici, no teško je suvislo interpretirati rezultate. Kod veće količine različitih masnih kiselina moguće je pretpostaviti da je u nekom trenutku uporabe posude u njoj bila hrana najvjerojatnije životinjskog podrijetla. Uzorci koji sadrže alkohole i dehidroabietičnu kiselinu (CVAK6E, 8I) moguće su sadržavali i smolu.

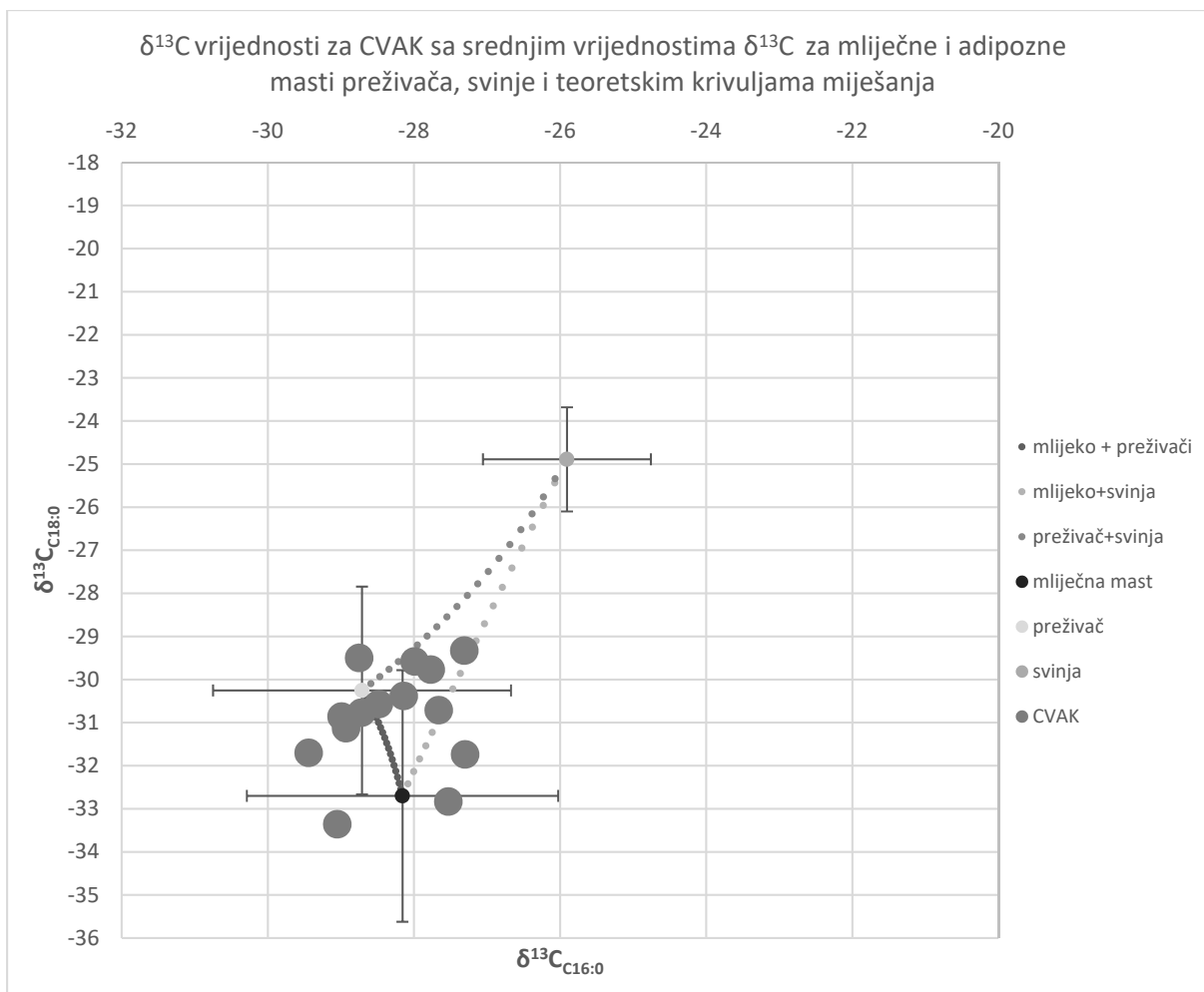
Nadalje, 6 uzoraka sadržavali su značajne količine lipida, no nisu analizirani na GC-C-IRMS-u. Uzorci CVAK3I, bikonična zdjela i CVA5I, duboka posuda (lonac), sadrže masne kiseline i

dehidroabietičnu kiselinu koja ukazuje na moguću prisutnost smole, odnosno biljnih ostataka, no moguće je da su ostatci bili i životinjskog podrijetla. Uzorak CVAK9E vanjska je stijenka vrča koji sadrži mliječne masti. Ulomci CVAK21I i 28I sadržavali su masne kiseline i moglo bi se pretpostaviti ostatke životinjske masti, a ulomak CVAK24I, duboka posuda (lonac) ostatke masnih kiselina srednjih i dugih lanaca, odgovarajuće alkohole i dosta alkana što ukazuje na moguću prisutnost pčelinjeg voska (Charters i sur. 1995).

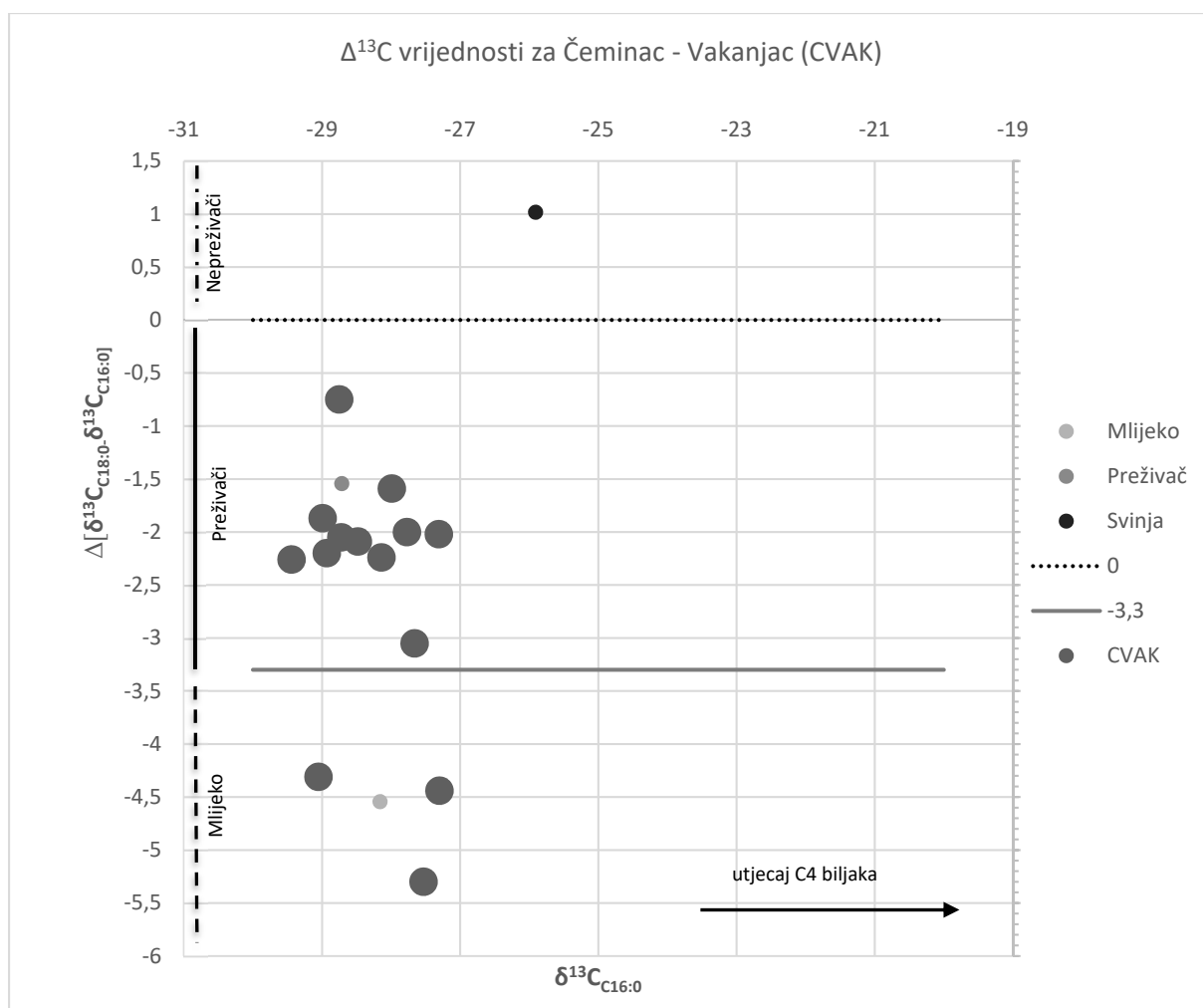
Uzorak CVAK26I poslan je na analizu izotopa, no analiza nije uspjela, duplikati su se previše razlikovali, pa je rezultat odbačen, no najvjerojatnije se radi o životinjskoj masti, vosku ili njihovom miješanju.

Četnaest uzoraka analizirani su na GC-C-IRMS-u (Slika 5.33; Slika 5.34).

Vrijednosti izotopa za tri uzorka odgovaraju vrijednostima za mliječne masti preživača. To su uzorci CVAK2I, lonac stegnutog vrata, koji sadrži uglavnom masne kiseline i vrlo male količine alkohola, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-5,3 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,53 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -32,83 \text{ ‰}$ ). Slijedi uzorak CVAK9I (Slika 5.35), trbušasti vrč, koji sadrži masne kiseline i nekoliko malih alkohola i alkana, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-4,44 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,3 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -31,74 \text{ ‰}$ ). Na kraju CVAK19I, dno posude nepoznatog oblika, sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je  $-4,31 \text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -29,95 \text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -33,36 \text{ ‰}$ ). Prva dva tipa posuda odgovaraju i svojim oblikom – vrč i lonac, posudama za koje je očekivano da su služile za manipulaciju tekućinama.

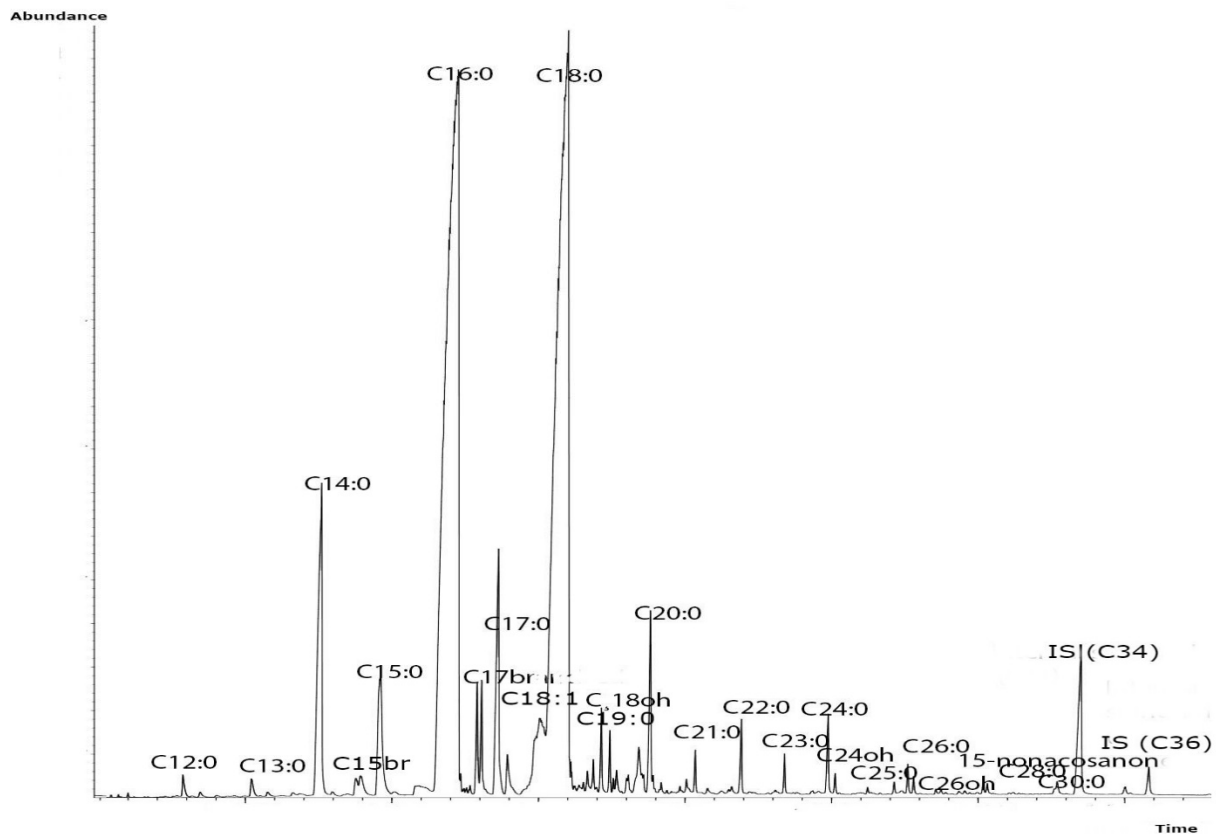


Slika 5.33. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za (Čeminac-Vakanjac) CVAK sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se i relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.34.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čeminac-Vakanjac (CVAK) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))





Slika 5.35. Djelomičan kromatogram uzorka CVAK 9I

Jedan uzorak, CVAK25I, dno posude nepoznatog oblika, sadrži masne kiseline, alkohole i alkane te može ukazivati na sadržaj masti životinjskog podrijetla i/ili voska lisnatih biljaka, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  od  $-3,05\text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,66\text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -30,71\text{ ‰}$ ) pada na donju granicu vrijednosti za adipozne masti preživača (npr. Regert 2011; Evershed i sur. 2002b), a moguće je da predstavlja miješanje mliječne masti i biljnih ostataka (Hendy i sur. 2018).

Vrijednosti izotopa ostalih deset uzoraka odgovaraju vrijednostima za adipozne masti preživača. To su uzorak CVAK 1I, duboka posuda (lonac) koja sadrži masne kiseline i malo alkohola, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je  $-2,02\text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -27,31\text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -29,33\text{ ‰}$ ), CVAK 4I, dno posude, koje sadrži masne kiseline i nešto alkohola i alkana, uključujući C<sub>17</sub> koji može pokazivati zagrijavanje, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je  $-0,75\text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -28,75\text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -29,5\text{ ‰}$ ), zatim CVAK 6I, trbušasti lonac, koji sadrži samo masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je  $-2,2\text{ ‰}$  ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0}) -28,93\text{ ‰}$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}) -31,13\text{ ‰}$ ).

Uzorak CVAK 11I, polukuglasta zdjela, sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2,09 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,48 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,77 ‰). Slijedi uzorak CVAK 12I, posuda s drškom, koji također sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2,22 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -29,44 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -31,70 ‰), zatim CVAK 14I, lonac ili vrč s ručkom na obodu koji sadrži masne kiseline, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -1,87 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,99 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,86 ‰). Posljednja tri uzorka svi su duboke posude (lonci). CVAK 22I sadrži masne kiseline i vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -1,59 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,99 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,58 ‰), zatim CVAK 23I sadrži masne kiseline i nešto alkohola, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,77 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -29,77 ‰) i na kraju CVAK 27I koji sadrži masne kiseline, uključujući i razgranate, te malo alkohola, a vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2,24 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,14 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,38 ‰).

Uzorak CVAK 10I, zdjela cilindričnog vrata, sadrži masne kiseline, malo alkohola i tragove alkana, a vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  je -2,05 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,72 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,77 ‰). Vrijednosti ovo uzorka u kombinaciji s prisutnošću alkohola i alkana mogle bi ukazivati i na određeno miješanje masti preživača s tvarima biljnog porijekla (Hendy i sur. 2018).

Većina je uzoraka dakle sadržavala najvjerojatnije adipoznu mast preživača i ona je prisutna u različitim tipovima posuda, dok su ostatci mlijeka pronađeni u tri posude, čiji oblici (lonac i vrč) odgovaraju posudama za držanje tekućine. Zabilježeni su i mogući biljni ostatci ili njihovo miješanje s mastima preživača, te mogući ostatci smole.

Ovakva slika odgovara nalazima faune, u kojoj prevladavaju goveda (Radović, Kalafatić, usmeno priopćenje).

### 5.2.1.8. Ivandvor

Analizirano je 20 ulomaka keramičkih posuda kulture Retz-Gajary iz Ivandvora (Tablica 5.25). Kod tri ulomka (ID4, 14, 17) analizirane su unutarnje i vanjske stijenke posude. Za 14 ulomaka moguće je odrediti približan tip posude. Dva ulomka pripadala su cjedilima, 1 je tava, 2 šalice, 6 duboki lonci ili vrčevi (2 trbušasta, 1 ravnih stijenki, 1 malih dimenzija, 2 neodređenog oblika) i 3 zdjele (bikonična, cilindričnog vrata i polukuglasta s ručkom). Četiri su posude ukrašene: 2 barbotinom, jedna otiscima na obodu i jedna buklom.

Tablica 5.25. Keramički ulomci iz Ivandvora s vjerojatnim sadržajem

Uzorak	Dio posude	Oblik posude	Ukras	Faktura	Sadržaj
ID 1I	Dno	Cjedilo	-	Gruba	-
ID 2I	Dno	Cjedilo	-	Gruba	Pčelinji vosak + životinjska mast? (nepreživač?)
ID 3I	Obod	Bikonična zdjela s profila	-	Fina	Adipozna mast preživača
ID 4I	Obod + ručka	Lonac/vrč	-	Srednja	Adipozna mast preživača
ID 4E	Obod + ručka	Lonac/vrč	-	Srednja	-
ID 5I	Dno	Tava	-	Gruba	Adipozna mast preživača + biljni ostatci?
ID 6I	Obod	Lonac/zdjela ravnih stijenki	-	Fina	Mlijeko
ID 7I	Dno	Trbušasti lonac?	-	Fina	Biljni ostatci (miješanje)?
ID 8I	Trbuh	?	-	Fina	Adipozna mast preživača?
ID 9I	Obod	Trbušasta zdjela cilindričnog vrata	-	Fina, glačana	Adipozna mast preživača
ID 10I	Trbuh	?	-	Srednja	-
ID 11I	Trbuh	?	barbotin	Gruba	Adipozna mast preživača?
ID 12I	Obod + ručka	Polukuglasta zdjela s ručkom	-	Fina	Životinjska mast?
ID 13I	Dno	?	-	Srednja	-
ID 14I	Obod + ručka	Trbušasti vrč/lonac	-	Srednja	Adipozna mast preživača
ID 14E	Obod + ručka	Trbušasti vrč/lonac	-	Srednja	-
ID 15I	Obod	Manji trbušasti lončić	Bukl	Srednja	Adipozna mast preživača?

ID 16I	Trbuh	?	Bukl	Srednja	-
ID 17I	Obod + ručka	Šalica		Srednja	Životinjska mast + biljka?
ID 17E	Obod + ručka	Šalica		Srednja	Životinjska mast + biljka?
ID 18I	Obod + ručka	Šalica		Fina	Mlijeko
ID 19I	Obod	Duboki lonac?	Otisci na obodu	Srednja	-
ID 20I	Dno	?	barbotin	Srednja	Životinjska mast?

Svi osim jednog ulomka sadrže tragove lipida (Tablica 5.26), a četrnaest ulomaka u značajnoj količini, odnosno ukupno 17 uzoraka jer sve vanjske stijenke također sadrže ostatke lipida. 11 ulomaka izabrano je za analizu izotopa.

Tablica 5.26. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Ivandvora

Uzorak	Razdoblje	Kol. (µg/g)	Lipidi	GC-C-IRMS
<b>ID 1I</b>	SE	1,79	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C18:0; C18:1; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 2I</b>	SE	438,46	<i>Masne kiseline:</i> C10:0-C16:0; C16:1, C18:1, C18:0, C20:0-C26:0; C28:0, <i>dikiseline</i> C10-C14; <i>Alkoholi:</i> parni C12-C30, C21, C23; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 3I</b>	SE	344,34	<i>Masne kiseline:</i> C12:0, C14:0-C26:0; C18:1, C22:1, C28:0, razgranata C17, hidroksi C16, <i>dikiseline</i> C12-C14; <i>Alkoholi:</i> parni C22-C30; <i>Alkani:</i> C23, C25, C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 4I</b>	SE	68,65	<i>Masne kiseline:</i> C12:0-C28:0; C18:1, C22:1, <i>dikiseline</i> C10-C14, C16, razgranate C15, C17, pitanična kiselina; <i>Alkoholi:</i> C12, parni C24-C30; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 4E</b>	SE	1,79	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, C18:1, C18:0, C22:1, C22:0	Ne
<b>ID 5I</b>	SE	16,51	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C24:0, 16:1; C18:1, C22:1, 26:0, 28:0; <i>Alkoholi:</i> C12, parni C24-C30; <i>Alkani:</i> C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 6I</b>	SE	444,11	<i>Masne kiseline:</i> C11:0-C26:0, C18:1, 22:1, 28:0, razgranate C13, C15, C17, <i>dikiseline</i> C9, C13, C16; <i>Alkoholi:</i> C12, C26; <i>Ostalo:</i> dehidroabietična kiselina, ftalat	Da
<b>ID 7I</b>	SE	7,03	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C18:0; C18:1, C22:1, C22:0, C24:0; <i>Alkani:</i> C17, 18; <i>Ostalo:</i> dehidroabietična kiselina, ftalat	Ne

<b>ID 8I</b>	SE	203,31	<i>Masne kiseline:</i> C12:0, 14:0-C24:0, C18:1, C22:1, C26:0, C28:0, dikiseline C10-C15, C16, razgranate C15, C17; <i>Alkoholi:</i> parni C24-30; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 9I</b>	SE	400,14	<i>Masne kiseline:</i> C13:0-C24:0, C18:1, C26:0, dikiseline C8-11, C13, C16, razgranata C15, hidroksi C18; <i>Alkoholi:</i> C24, C26; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 10I</b>	SE	-	-	Ne
<b>ID 11I</b>	SE	17,76	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-C18:0, 18:1, C20:0; 22:1, C22:0, C24:0; 26:0; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 12I</b>	SE	17,26	<i>Masne kiseline:</i> C16:0-C24:0, C18:1, C22:1, 26:0; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 13I</b>	SE	1,34	<i>Masne kiseline:</i> C18:0, C22:1	Ne
<b>ID 14I</b>	SE	30,64	<i>Masne kiseline:</i> C15:0-C24:0; C26:0; C18:1, C22:1, C26:0; <i>Alkohol:</i> C18; <i>ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 14E</b>	SE	-	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0, C18:1, C22:1, 28:0; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 15I</b>	SE	163,95	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0, 18:1, 22:1, razgranate C15, C17, hidroksi C24; <i>Alkoholi:</i> C18, C24, C26; <i>Alkani:</i> C29, C31	Da
<b>ID 16I</b>	SE	0,83	<i>Masne kiseline:</i> C16:0, 17:0, 18:1, 20:0, 22:1, 22:0, 24:0; <i>Alkoholi:</i> C16, 18, 20, 24; <i>MAG:</i> glicerol monostearat, 1-monopalmitin; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 17I</b>	SE	?	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0, 18:1, 22:1, 28:0; 16-hidroksi C16, 2-hidroksi C24; dikiseline C12, C13, C14, C16; razgranate C17; <i>Alkoholi:</i> parni C18-C30; <i>Alkani:</i> C23, C25; <i>Ostalo:</i> ftalat, degradacija kolone	Ne
<b>ID 17E</b>	SE	32,99	<i>Masne kiseline:</i> 15:0-C26:0, C16:1, C18:1, C22:1, 28:0; <i>Alkoholi:</i> C12, C16, C20, C24, C26, C28; <i>Alkani:</i> 17, 23, 25, C27, 29, 31; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 18I</b>	SE	11,35	<i>Masne kiseline:</i> C14:0-C26:0; C18:1, C22:1; <i>MAG:</i> 1-monopalmitin; <i>Ostalo:</i> ftalat	Da
<b>ID 19I</b>	SE	3,67	<i>Masne kiseline:</i> C16:0-C26:0; C18:1, 18:0, C22:1; <i>Alkoholi:</i> C18, C24, C26; <i>Alkan:</i> C27; <i>Ostalo:</i> ftalat	Ne
<b>ID 20I</b>	SE	7,76	<i>Masne kiseline:</i> C16:0-C26:0, C28:0, C18:1, C22:1; <i>Alkoholi:</i> C16, C18	Ne

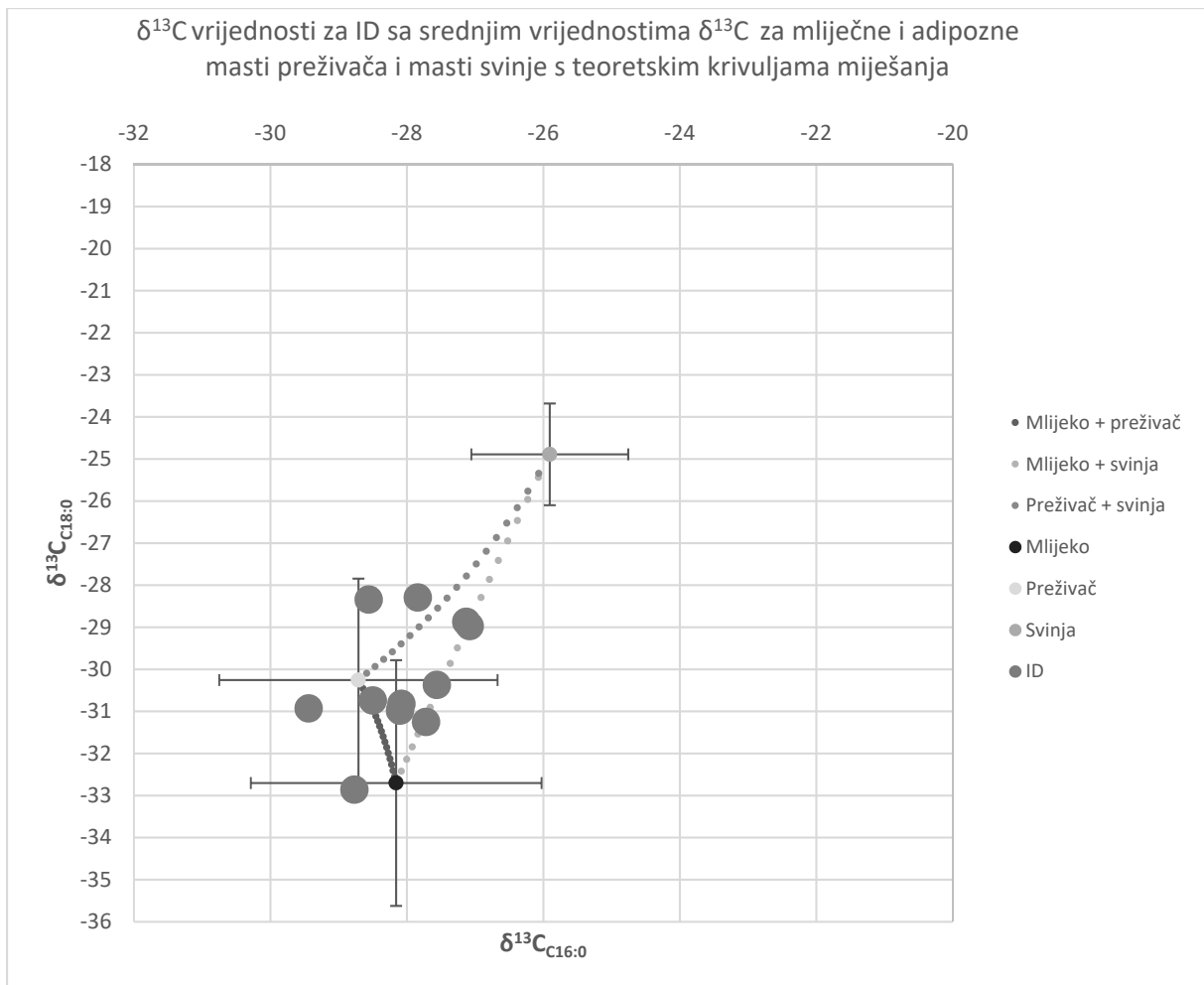
Uzorak ID10I ne sadrži ostatke lipida, a četiri ulomka (ID1, 13, 16, 19) i dva uzorka vanjskih stijenki (ID4E i 14E) sadrže količinu manju od 5 µg/g. Ovi uzorci sadrže vrlo male količine masnih kiselina, a neki od njih i alkohola, no količine su premale za interpretaciju, osim spekulacije da se u posudama u nekom trenutku njihove upotrebe vjerojatno čuvala i/ili kuhala hrana, najvjerojatnije životinjskog podrijetla jer se životinjske masti bolje sačuvaju. Uzorci

ID16 i 19 sadrže i alkohola i alkane koji mogu ukazivati i na biljno podrijetlo, primjerice vosak lisnatih biljaka koji bi ostavio vrlo slab ostatak (npr. Charters i Evershed 1997).

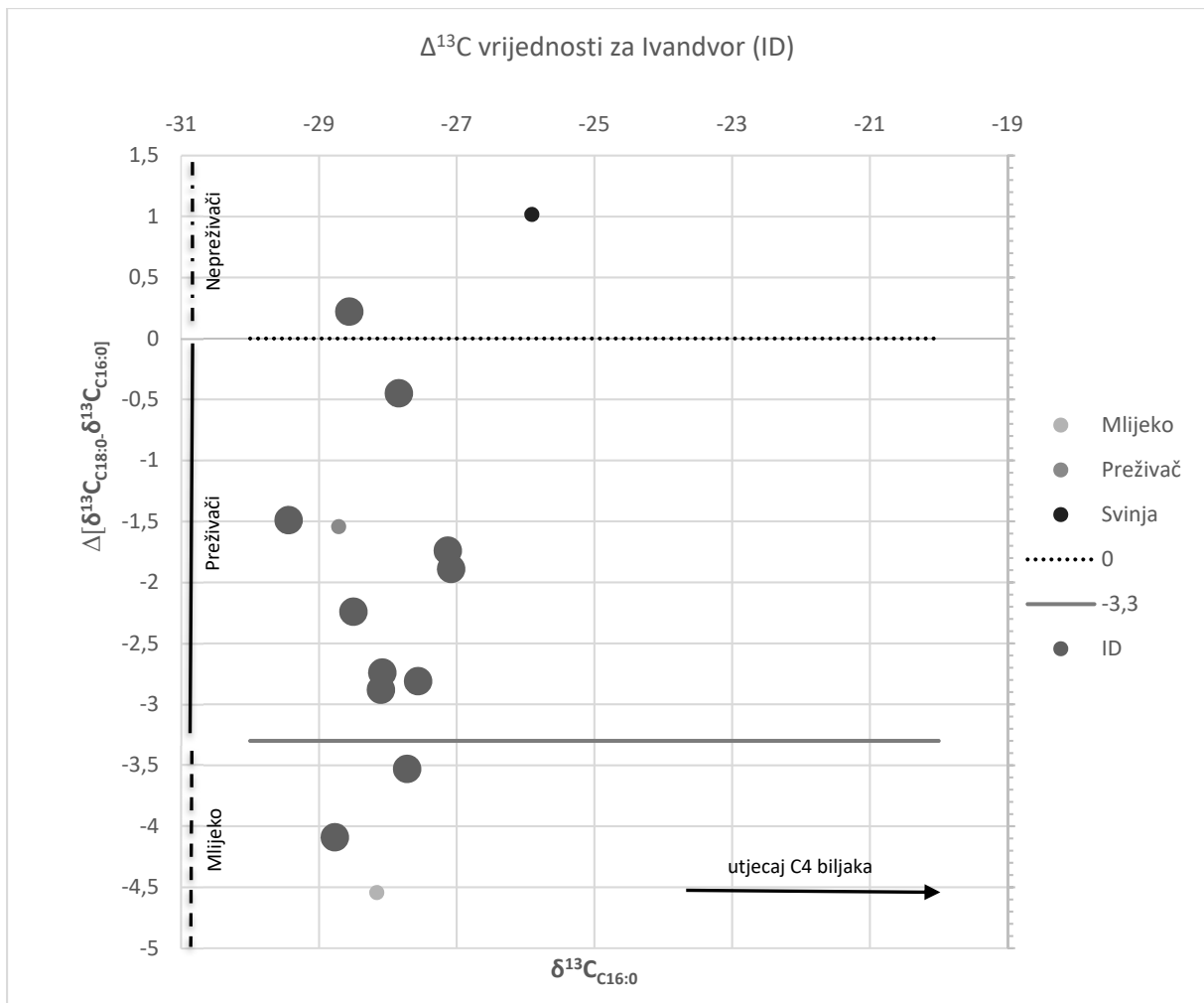
Ulomak ID17I, šalica, imao je vrlo loše vrhove unutarnjih standarda, te ga nije bilo moguće kvantificirati. Sadrži masne kiseline i alkohole srednjih i dugih lanaca, uključujući hidroksi i razgranate masne kiseline i dikiseline, posljednje mogu biti produkt raspadanja nezasićenih masnih kiselina, što se osim zbog uobičajenih tafonomskih procesa može dogoditi i uslijed zagrijavanja (npr. Evershed i sur. 2002; Regert 2011). Moguće je da se radi o životinjskim mastima, ali i biljnom vosku ili njihovom miješanju. Vanjska stijenka ovog ulomka pokazuje sličan profil lipida.

Još tri ulomka sadržavala su više od 5  $\mu\text{g/g}$  lipida, no nisu izabrani za analizu izotopa. Uzorak ID7I, lonac, sadrži masne kiseline, nešto malo alkana i dehidroabietičnu kiselinu. Ovakav profil lipida ukazuje na moguće biljno podrijetlo – smolu, no može se raditi i o životinjskoj tvari ili miješanju. Uzorak ID12I, polukuglasta zdjela s ručkom, sadrži masne kiseline koje ukazuju na moguću prisutnost životinjskih masti. Uzorak ID20I, dno posude nepoznatog oblika, sadrži masne kiseline i male količine alkohola. Može se pretpostaviti da su masti pripadale životinji, no analiza izotopa nije uspjela.

Analiza izotopa napravljena je na 11 uzoraka (Slike 5.36 i 5.37). Većina uzoraka pokazuje vrijednosti izotopa koje se poklapaju s vrijednostima za adipozne masti preživača, dva uzorka pokazuju vrijednosti koje odgovaraju mliječnim mastima preživača, a kod nekoliko je moguće miješanje.



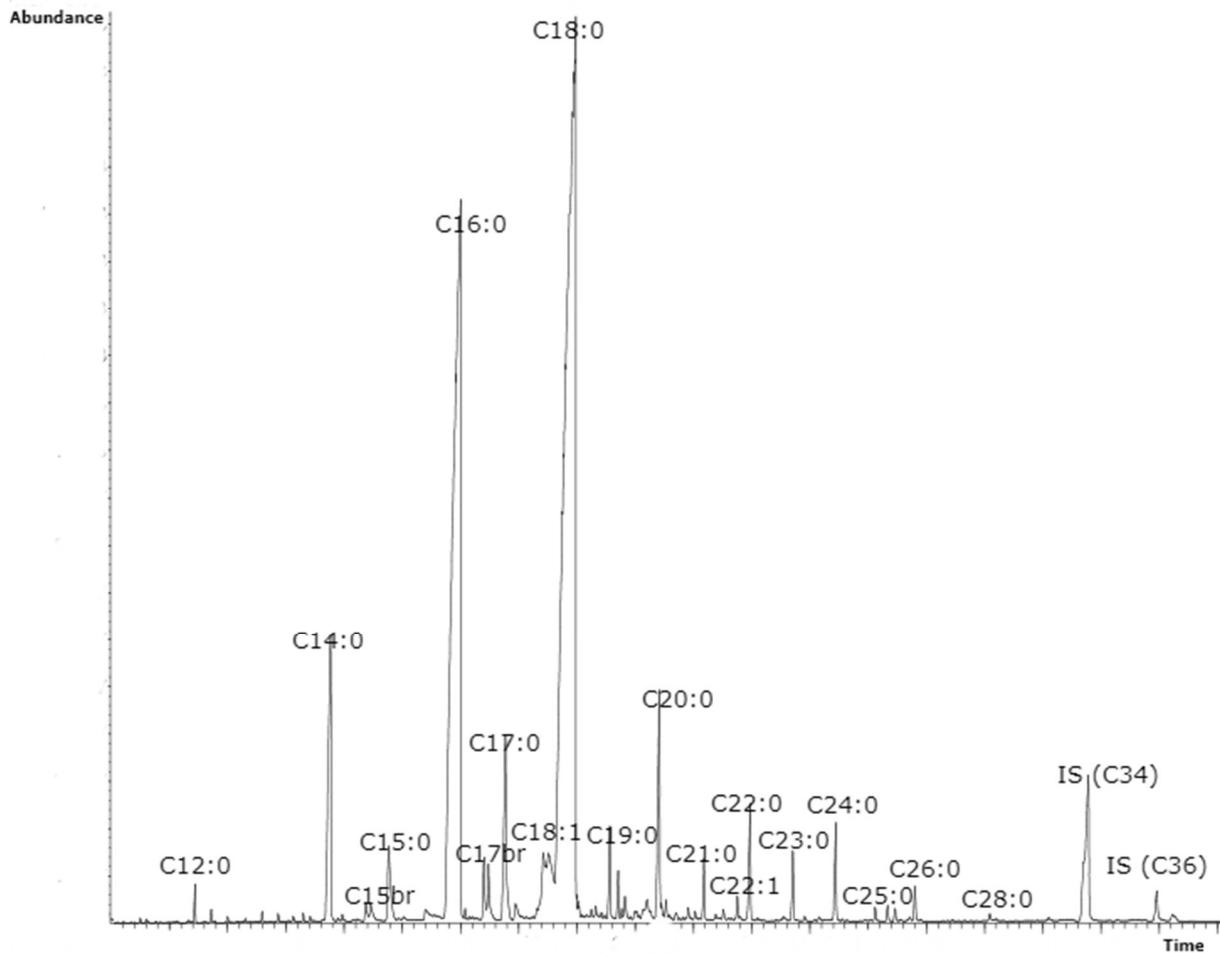
Slika 5.36. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Ivandvor (ID) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja (srednje vrijednosti i standardne devijacije dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada, za računanje krivulja miješanja koristile su se relativne količine masnih kiselina iz Dudd 1999)



Slika 5.37.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Ivandvor (ID) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje (srednje vrijednosti dobivene su iz kombiniranih dostupnih podataka iz literature i vrijednosti za moderne masti s područja Hrvatske analiziranih u sklopu ovog rada; linije na 0 i -3,3 ‰ predstavljaju granične vrijednosti između adipoznih masti preživača i nepreživača (0) i adipozne i mliječne masti preživača (-3,3))

Dva uzorka koji pokazuju vrijednosti za mliječne masti su ID6I (Slika 5.38), posuda (lonac) ravnih stijenki i ID18I, šalica. Oba uzorka sadrže masne kiseline, a prvi i neparne razgranate i dikiseline kratkih lanaca. Vrijednosti izotopa su za ID6I  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -3,53 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,56 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -31,25 ‰) i za ID18I  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -4,09 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,77 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -32,86 ‰).





Slika 5.38. Djelomičan kromatogram uzorka ID 6I

Gotovo sve ostale vrijednosti odgovaraju vrijednostima za adipoznu mast preživača (između 0 i -3 ‰), a svi uzorci sadrže masne kiseline srednjih i dugih lanaca među kojima prevladavaju stearinska i zatim palmitinska kiselina, a prisutne su i one neparnih lanaca i razgranate, ponekad dikiseline te male količine alkohola i drugih spojeva. Vrijednost izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  za uzorak ID3I, bikoničnu zdjelu s-profila je -1,74 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,13 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,87 ‰), za ID4I, lonac ili vrč, -2,28 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,1 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,98 ‰), za ID5I, tavu, -0,45 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,84 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -28,29 ‰) što je vrlo blizu granične vrijednosti za adipoznu mast preživača, a s obzirom na to da ovaj uzorak sadrži dosta alkohola ne može se isključiti miješanje s biljnim materijalom. Vrijednost izotopa za uzorak ID8I, posudu nepoznatog oblika, je  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  -2,24 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -28,5 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,74 ‰), za ID9I, trbušastu zdjelu cilindričnog vrata,  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je -2,81 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{16:0})$  -27,56 ‰;  $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0})$  -30,37 ‰), za ID14I, trbušasti vrč/lonac, s  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}\text{-C}_{16:0})$  je -2,74 ‰ ( $\delta^{13}\text{C}$

(C<sub>16:0</sub>) -28,08 ‰; δ<sup>13</sup>C (C<sub>18:0</sub>) -30,82 ‰). Još dva uzorka s vrijednostima za adipoznu mast preživača su ID11I, posuda nepoznatog oblika s vrijednostima izotopa Δ<sup>13</sup>C(C<sub>18:0</sub>-C<sub>16:0</sub>) od -1,89 ‰ (δ<sup>13</sup>C (C<sub>16:0</sub>) -27,08 ‰; δ<sup>13</sup>C (C<sub>18:0</sub>) -28,97 ‰) i ID15I, mali lončić, s vrijednostima izotopa Δ<sup>13</sup>C(C<sub>18:0</sub>-C<sub>16:0</sub>) -1,49 ‰ (δ<sup>13</sup>C (C<sub>16:0</sub>) -29,44 ‰; δ<sup>13</sup>C (C<sub>18:0</sub>) -30,93 ‰).

Posljednji uzorak, ID2I, cjedilo, sadrži masne kiseline srednjih i dugih lanaca i dugolančane alkohole, što bi moglo ukazivati na prisutnost voska, a vrijednost izotopa Δ<sup>13</sup>C(C<sub>18:0</sub>-C<sub>16:0</sub>) 0,22 ‰ (δ<sup>13</sup>C (C<sub>16:0</sub>) -28,56 ‰; δ<sup>13</sup>C (C<sub>18:0</sub>) -28,34 ‰) odgovara mastima nepreživača, ali pada izvan granica svinje (Slika 2.37). Može se pretpostaviti da je posuda sadržavala vosak ili mješavinu voska i životinjske masti.

Stanje na ovom nalazištu je očekivano, najviše je životinjskih masti preživača u različitim oblicima posuda, a prisutno je i mlijeko u posudama za koje se očekuje da su služile za manipuliranje tekućinama (šalica i lonac). Zabilježeni su i tragovi (pčelinjeg) voska u cjedilu, te moguće i smole u jednom loncu.

## **6. ORGANSKI OSTATCI NA KERAMICI U KONTEKSTU PREHRANE PRAPOVIJESNIH LJUDI NA PODRUČJU HRVATSKE**

Prehrana prapovijesnih ljudi u ovom je radu sagledana iz nekoliko aspekata, a najvažniji od njih su rezultati analiza organskih ostataka (lipida) s keramičkih posuda. Ovaj način analize prvi je put korišten na velikom broju uzoraka iz hrvatskih nalazišta, a bitan je jer uz već uobičajene i poznate podatke iz analiza životinjskih kostiju i biljnih ostataka direktno otkriva inače nepoznate ili teško dostupne podatke o primjerice uporabi mlijeka i mliječnih proizvoda, meda, lisnatog povrća, a također i o upotrebi određenih oblika keramičkih posuda. Drugi aspekti su biljni i životinjski ostatci, a ovdje je u tu svrhu upotrebljavana objavljena literatura.

Za analizu lipida sakupljeno je 180 keramičkih ulomaka iz 12 nalazišta, 4 iz Dalmacije i 8 iz istočne Hrvatske (Slavonije i Srijema), a prikupljeni su iz muzeja i institucija te su često stajali u vrećicama i kutijama duže vrijeme i to je moglo utjecati na rezultate (npr. kontaminacije ftalatima iz plastičnih vrećica).

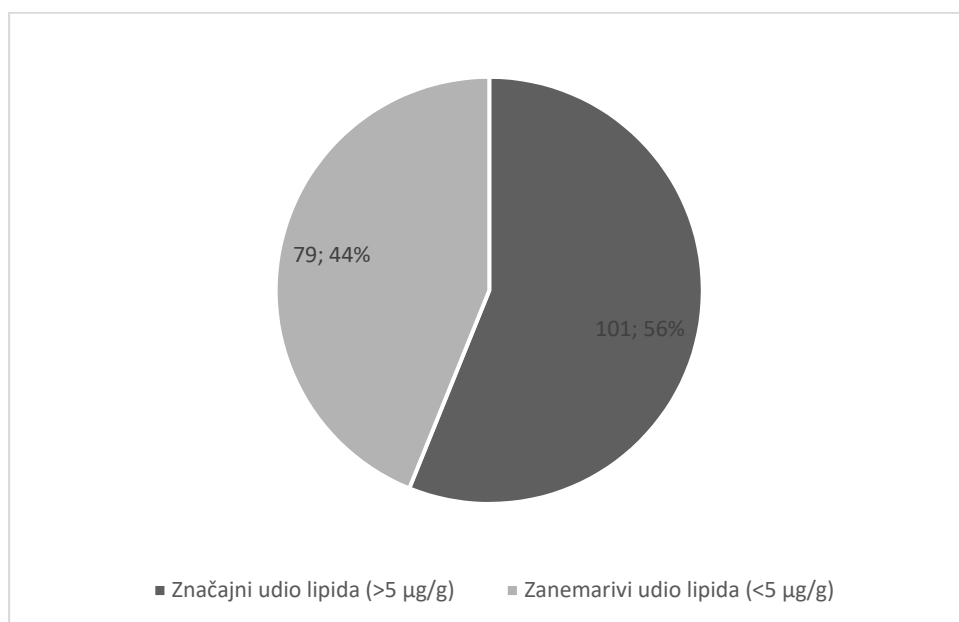
Vremenski period iz kojega dolaze uzorci za potrebe usporedbi podijeljen je na rani neolitik (starčevačka kultura i kultura impresso keramike) i kasni neolitik (hvarska kultura i sopotska i vinčanska kultura). Srednji neolitik određen je samo u Dalmaciji (danilska/velolučka kultura), a za potrebe usporedbi s istočnom Hrvatskom grupiran je s ranim neolitikom, dok je eneolitički materijal prisutan samo u istočnoj Hrvatskoj za potrebe usporedbi unutar tog područja.

Rezultati doneseni u poglavlju 5.2. usporedit će se u ovom poglavlju međusobno na nekoliko razina, vremenski i prostorno i vremenski unutar pojedinog područja, a uspoređuju se i upisuju očuvanost lipida, tipovi posuda (uzoraka), sačuvane tvari u posudama poznatih i nepoznatih tipova. Kad je to moguće pokušat će se odrediti funkcija pojedinih tipova posuda.

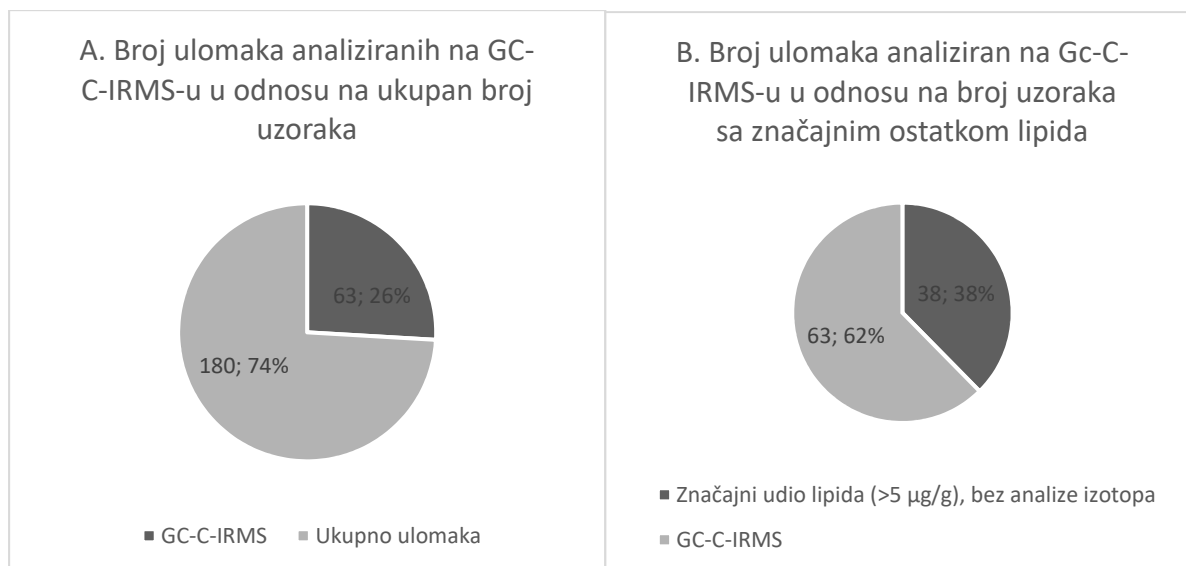
Cilj ovoga rada bio je dobiti rezultate analiza organskih ostataka – lipida iz keramike koji dosad ne postoje, odnosno vrlo su oskudni i kombinirati ih s poznatim podacima o prehrani (životinjski i biljni ostatci, analize izotopa na ljudskim kostima) iz literature i znanjima o tipologiji keramičkog materijala da bi se dobila potpunija slika o prehrani neolitičkih zajednica i kad je to moguće upotrebi pojedinih keramičkih oblika. Glavna je pretpostavka bila da će se ove stavke razlikovati kako u prostoru (Dalmacija i istočna Hrvatska) tako i u vremenu tijekom neolitika (i eneolitika).

## 6.1. OČUVANOST LIPIDA

Očuvanost lipida na keramičkim ulomcima ukupno je prilično dobra (Slika 6.1). 56% ulomaka ima sačuvanu značajnu količinu lipida ( $>5 \mu\text{g/g}$ ), a ovdje su se tako definirali svi ulomci koji su prilikom bar jedne ekstrakcije pokazali tu količinu, iako možda zbog različitih razloga nisu bili izabrani za analizu izotopa. Analiza izotopa (GC-C-IRMS) napravljena je na 63 ulomka, odnosno 26% od ukupnih ili 62% od ulomaka sa značajnim udjelom lipida (Slika 6.2). Neki od ulomaka sa značajnom količinom lipida nisu izabrani za analizu izotopa zbog nekoliko razloga, npr. kontaminacija ftalatima, previše palmitinske ili stearinske kiseline u odnosu na drugu ili nedostatak jedne od njih, profil koji upućuje na vosak ili smolu ili su jednostavno morali biti odbačeni zbog drugih uzoraka koji su se činili zanimljivijima, a budžet nije dopuštao analizu jednih i drugih.



Slika 6.1. Očuvanost lipida na svim ulomcima



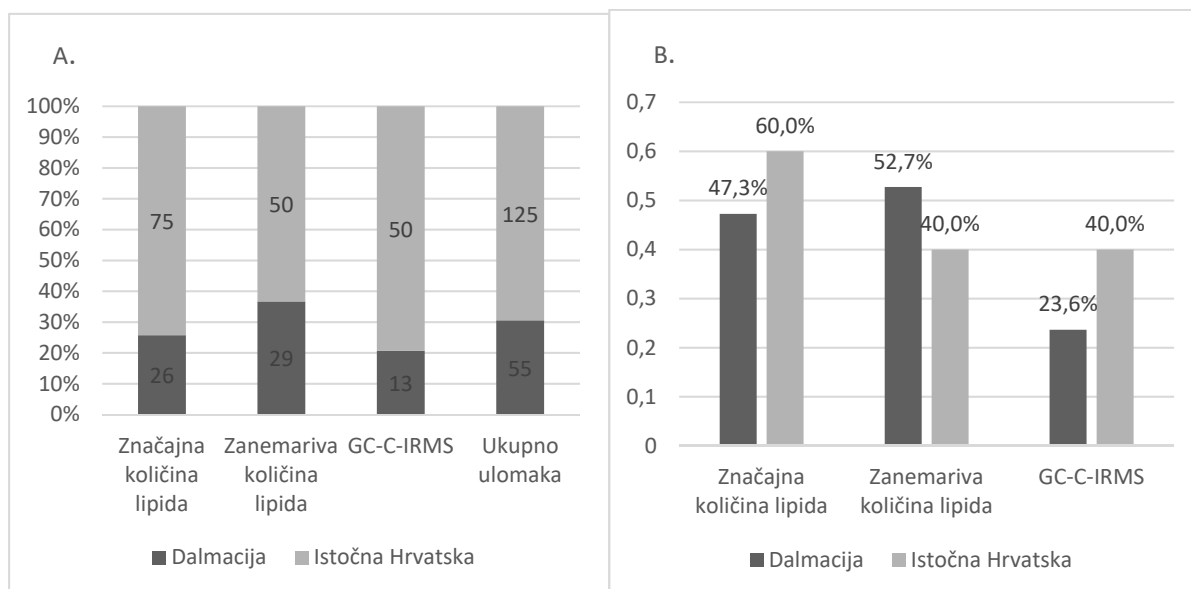
Slika 6.2. Broj ulomka analizirani na GC-C-IRMS-u

Broj analiziranih ulomaka iz istočne Hrvatske značajno je veći od broja ulomaka iz Dalmacije (Slika 6.3.A), a veći je i broj nalazišta s kojih analizirani ulomci dolaze. Ovakvo stanje odraz je načina na koji je bilo moguće skupiti uzorke i dodavanja 53 uzorka iz vremena eneolitika. Iz vremena samog neolitika analizirano je 55 ulomaka keramike iz Dalmacije i 72 iz istočne Hrvatske.

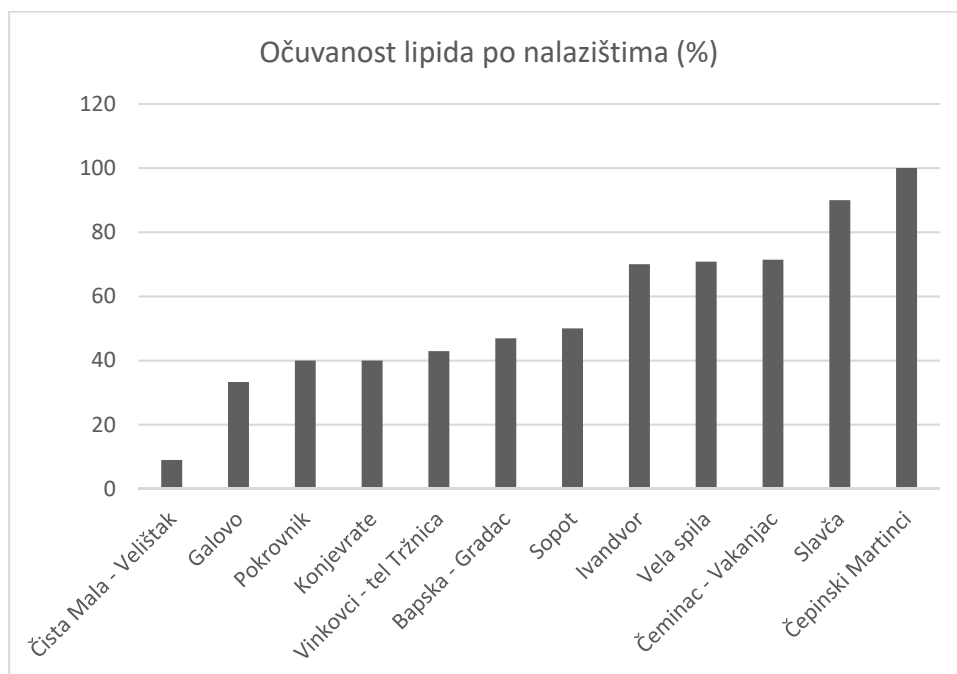
Očuvanost lipida bolja je u istočnoj Hrvatskoj (60%) nego u Dalmaciji (47,3%) što je bilo i za očekivati s obzirom na to da su mnoga istraživanja pokazala da je očuvanost lipida na istočnom Sredozemlju uglavnom prilično niska, a raste prema sjeveru i zapadu, pa tako i prema srednjoj Europi gdje je uglavnom veća od 50% (Debono Spiteri 2012; Ethier i sur. 2017). Rad McClure i sur. 2018. o analizama na materijalu iz Pokrovnika i Danila-Bitinja, pokazao je značajno veću očuvanost lipida od 77%, no razlika je mogla nastati zbog mnogo faktora, uključujući to što su njihovi uzorci iz novih iskopavanja, ali i slučajnim odabirom.

Što se tiče pojedinačnih nalazišta (Slika 6.4.), u Dalmaciji je najbolja očuvanost u Veloj spili (70,8%, rani neolitik=100%, srednji neolitik=66,7%, kasni neolitik=66,7%), zatim u Pokrovniku i Konjevratama (40%), a najlošija je u Čistoj Maloj – Velištaku (9%), što je i najlošija očuvanost od svih nalazišta. U istočnoj Hrvatskoj najbolja je očuvanost u Čepinskim Martincima (100%, no uzorak je premalen, n=5) i u Slavči (90%), slijede Čeminac – Vakanjac

(71,4 %), Ivandvor (70 %), Sopot 50%, Bapska – Gradac (46,9 %), Vinkovci (42,9 %) i Galovo (33,3%).

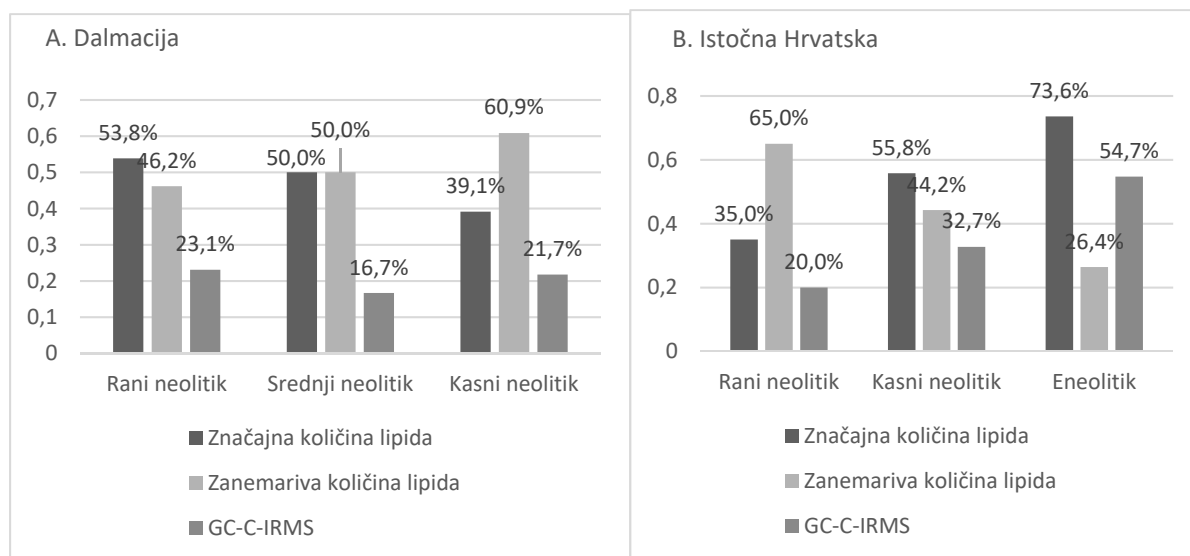


Slika 6.3. Broj ulomaka i očuvanost lipida po geografskim područjima



Slika 6.4. Očuvanost lipida po nalazištima

Očuvanost lipida po razdobljima, pokazuje suprotnu sliku u Dalmaciji i u istočnoj (kontinentalnoj) Hrvatskoj. Naime u Dalmaciji (Slika 6.5.A) najviše je lipida sačuvano u ranom neolitiku, zatim u srednjem, no uzorak za srednji neolitik je veoma malen, pa podatak treba uzeti s rezervom, a najmanje je sačuvano u kasnom neolitiku. U istočnoj Hrvatskoj pak očuvanost lipida raste od ranoga neolitika prema eneolitiku (Slika 6.5.B).



Slika 6.5. Očuvanost lipida po vremenskim razdobljima

Ovakva slika očuvanosti rezultat je osim geografskog područja, starosti uzorka i vremena iskopavanja, načina na koji su se ulomci čuvali, i načina na koji su se posude tretirale pri izradi i upotrebljavale, što se u njima kuhalo ili držalo, ali i slučajnosti u odabiru uzorka. U suštini, očuvanost lipida u keramičkoj posudi rezultat je svega što se s tom posudom događalo od njezine proizvodnje do analize (npr. Drieu 2017; Roffet-Salque 2018; Stacey 1999)

Očekivano je da se lipidi bolje sačuvaju na uzorcima iz novijih iskopavanja, kao što su na primjer Bapska-Gradac, Čeminac-Vakanjac, Ivandvor, Slavča, Galovo, Vela spila, jednostavno zato jer nije bilo dovoljno vremena za nove utjecaje, kao što su primjerice ftalati iz plastičnih vrećica. Iako to nije uvijek slučaj kao recimo kod Čiste Male – Velištaka te ovdje treba uzeti u obzir i druge čimbenike.

Jedan od čimbenika koji utječe na očuvanost lipida je i sastav i kiselost tla, a bolja je očuvanost lipida u kiselim tlima (Copley i sur. 2005; Drieu 2017; Gregg i Slater 2010; Smyth i Evershed 2015), pa možemo pretpostaviti da je jedan od razloga slabe očuvanosti lipida na dalmatinskim nalazištima (posebno jer se radi o otvorenim nalazištima) i pH vrijednost tla koje je manje kiselo od onog na slavonskim nalazištima.

Nadalje, bitna je i poroznost posude, odnosno sastav gline koji utječe na apsorpciju lipida i na degradaciju organskih tvari. Kod većine ulomaka bilježene su fature posuda (fina, gruba, srednja) ili obrada površine (glačana, neglačana), no određene su subjektivno i uglavnom ako su se razlikovale od prosjeka za lokalitet. Prosječan ulomak opisan je kao srednji, a posebno su bilježeni fini i grubi te glačani ulomci. Oni ulomci za koje jedna od kategorija nije zabilježena pripadali su prosječnoj kategoriji za određeno nalazište ili razdoblje, odnosno nisu posebno fini niti grubi i površina im nije glačana.

Eksperimenti L. Drieu (2017, 2019) pokazali su da keramičke matrice niske poroznosti (kad je keramička smjesa siromašna inkluzijama ili su površine glačane) apsorbiraju manje lipida, no kad se lipidi apsorbiraju u takve posude, oni se bolje sačuvaju jer mikroorganizmi teže prodiru kroz njih. No u okolišu bez prisutnosti kisika i ograničenom aktivnosti mikroorganizama više se lipida očuva u posudama s većom poroznosti, a najveća učestalost i količina sačuvanih lipida u anaerobnim uvjetima zabilježena je na posudama velike poroznosti i zaglađene (ne glačane) površine.

Zanimljivo je da je većina ulomaka iz srednjodalmatinskih nalazišta (Pokrovnik, Konjevrate, Čist Mala – Velištak) sadržavala dosta kamenčića, te bi to moglo djelomično objasniti slabu očuvanost lipida, isto vrijedi i za Sopot gdje je na ulomcima sa zabilježenim kamenčićima očuvano malo lipida. S druge strane, na ulomcima na kojima su zabilježeni „kamenčići“ (npr. Galovo, Vinkovci) ne može se utvrditi jesu li oni utjecali na očuvanost u odnosu na one bez „kamenčića“. Lipidi su zabilježeni na svim vrstama površina (glačane, zaglađene i neglačane) podjednako, no kao i s fakturama, smatram da je uzorak za svako nalazište premalen i kategorije su određivane subjektivno i stoga ne mogu biti značajne. Svakako bi trebalo kombinirati analize lipida i petrografsko-mineraloške analize keramike da bi se mogli donijeti zaključci o ovoj temi.

Još jedan od važnih čimbenika za očuvanje lipida je temperatura kojoj je posuda bila izložena tijekom života. Pritom, osim već spomenute činjenice da je za očuvanje lipida pogodnija



hladnija i vlažnija klima (npr. Debono Spiteri 2012), misli se i na temperature na kojima se sam sadržaj posude zagrijavao, odnosno kuhao. Najbolje pogoduju srednje temperature od oko 100°C, dok se određeni dio organskog materijala sačuva i na temperaturama većima od 400°C i čak do 600°C (Drieu 2017). Kod naših se uzoraka može vidjeti da se lipidi nisu sačuvali na posudama koje u pronađene u peći i sekundarno izgorjele (B-G 11\* i 12\*), dok je na keramičkoj kugli pronađenoj pokraj iste peći, vjerojatno također izgorenoj, sačuvano lipida u neznatnim količinama (B-G4E).

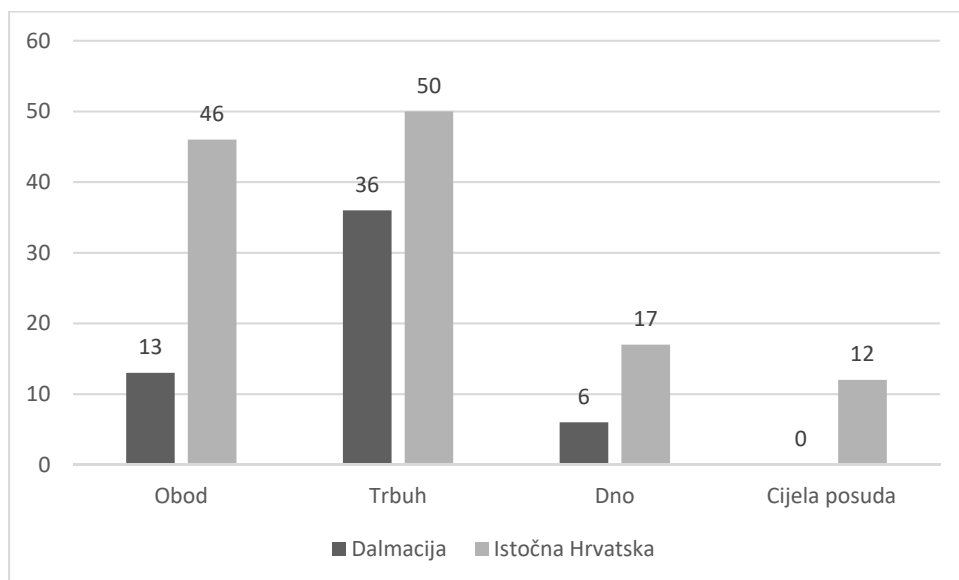
Osim toga, treba uzeti u obzir i to da su neke posude tretirane različitim supstancama (npr. mast, mlijeko, vosak) da bi se stvorio vodonepropusni sloj, te neki tragovi lipida mogu bit posljedica takvog tretmana, a ne kuhanja (Drieu 2017, Gosselain 2002; Schiffer 1990).

Očuvanost lipida koju vidimo na našim ulomcima rezultat je kombinacije više čimbenika i uvjeta, a oni su bili povoljniji na nalazištima u istočnoj Hrvatskoj, što se uklapa i u podatke o očuvanosti lipida iz literature (npr. Debono Spiteri 2012; Spiteri i sur. 2016; Ethier i sur. 2017).

## 6.2. TIPOVI POSUDA

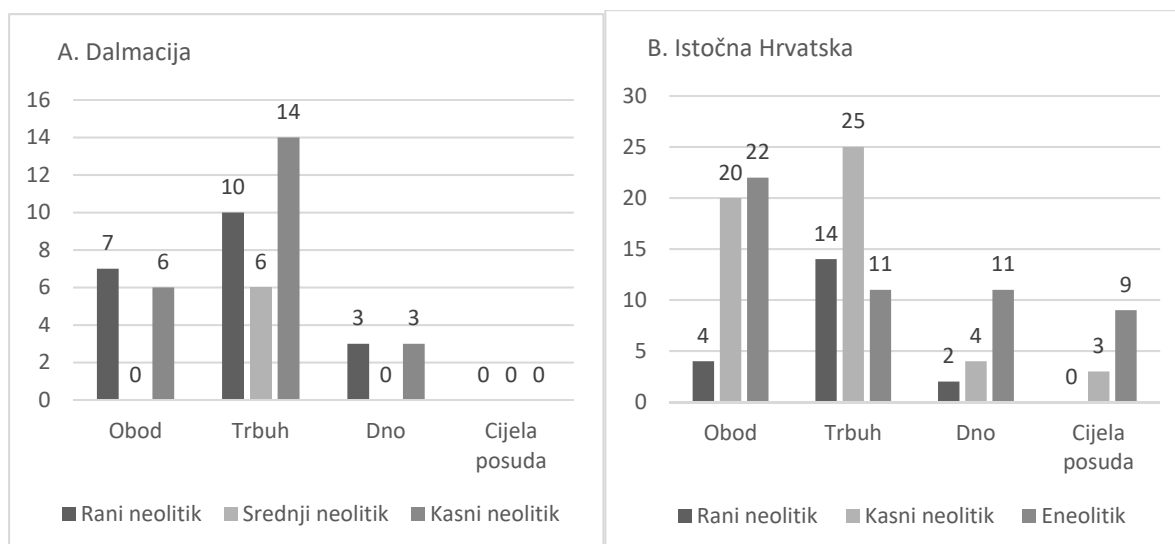
Pri odabiru uzoraka pokušalo se obuhvatiti različite dijelove posuda (obodi, trbusi, dna) i različite oblike (tipove) posuda.

Najviše je uzoraka trbuha posuda jer su oni nedijagnostički što se tiče tipologije i najlakše ih je nabaviti, slijede uzorci oboda i zatim dna (Slika 6.6). Uzorkovano je i nekoliko relativno cijelih posuda iz Istočne Hrvatske (Bapska-Gradac i Čeminac-Vakanjac). Kao takve su definirane posude koje su imale obod, trbuh i dno, i zapravo su činile oko polovice ili više od pola cijele posude kojoj se mogao sa sigurnošću utvrditi tip.



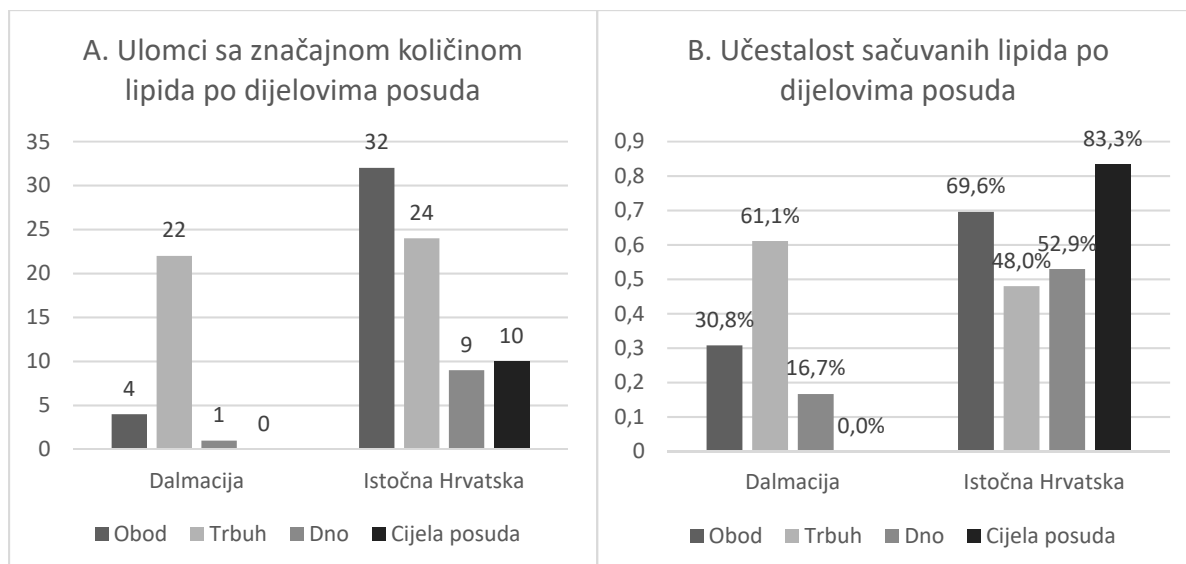
Slika 6.6. Dijelovi posuda po geografskim područjima

Slika 6.7. prikazuje raspodjelu dijelova posuda po razdobljima. U Dalmaciji su trbusi najbrojniji među uzorcima iz svih razdoblja, dok u istočnoj Hrvatskoj među eneolitičkim uzorcima prevladavaju obodi, a inače trbusi. U oba područja slijede obodi pa dna, osim opet u eneolitiku kad su trbusi i dna zastupljeni s jednakim brojem ulomaka te je prisutan veći broj cijelih posuda.



Slika 6.7. Dijelovi posuda po razdobljima

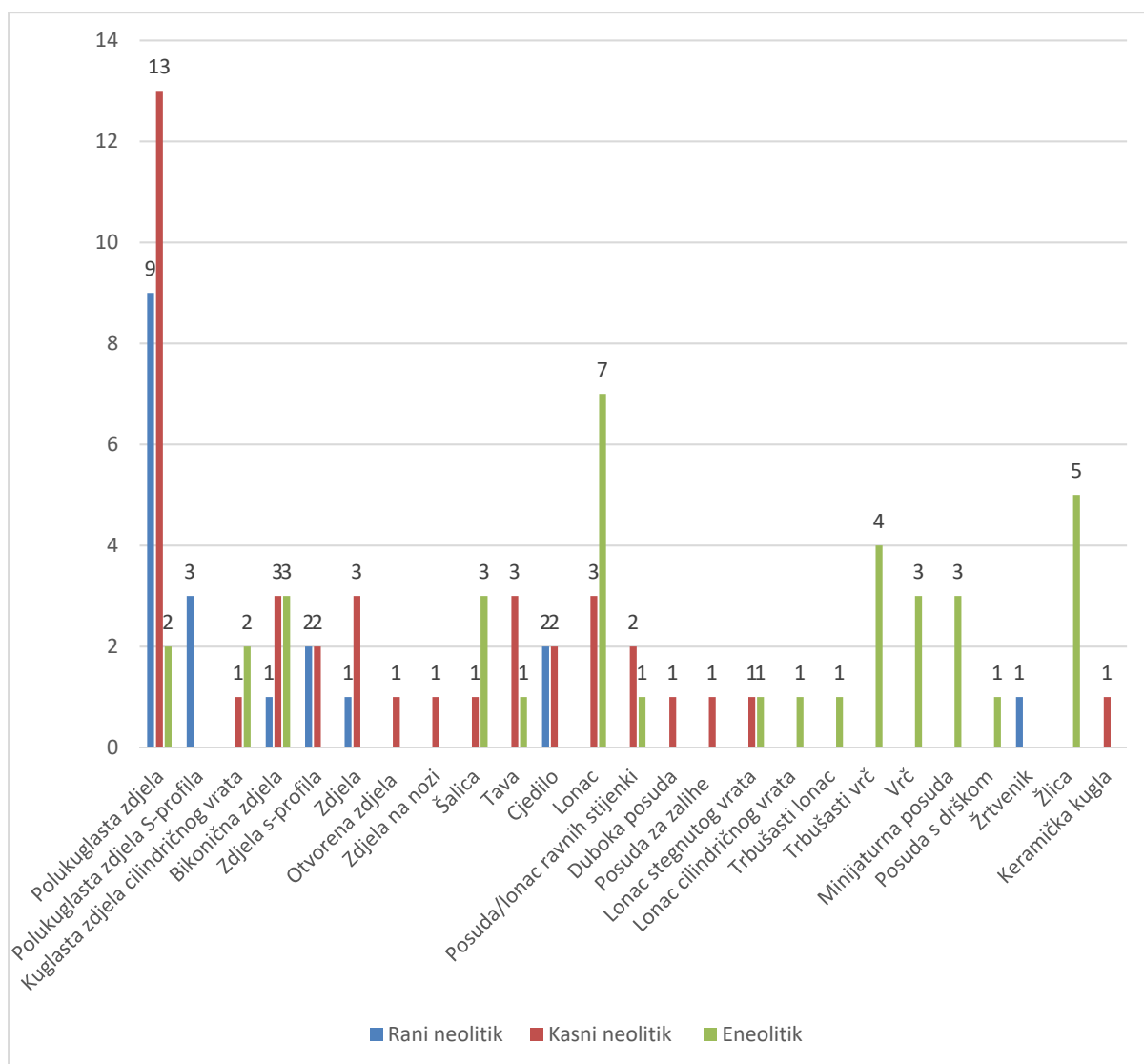
Uzorci su u svim slučajevima uzimani sa što veće površine i ako je bila dostupna veća površina trbuha zajedno s obodom ili dnom oni su uključeni u uzorak. Naime, ovisno o tipu posude i načinu upotrebe, lipidi se grupiraju po površini, a najčešće je najveća koncentracija u gornjem dijelu posude (Charters i sur. 1993, 1997; Drieu 2017; Evershed 2008; Regert i sur. 1999; Regert i Mirabaud 2014). Da bi se povećala mogućnost njihove ekstrakcije i količina dobivenih lipida treba uzorkovati čim veću površinu. Na slici 6.8.A prikazani su ulomci sa značajnom količinom lipida prema dijelovima posude kojima pripadaju. Rezultati odgovaraju izboru dijelova posuda, pa je i najviše lipida sačuvano na trbusima i obodima koji su i najbrojniji. U dalmatinskim uzorcima najveća je učestalost očuvanih lipida na trbusima, dok je u istočnoj Hrvatskoj to u cijelim posudama (velika površina uzorkovanja) i zatim u obodima (Slika 6.8.B), što se slaže s poznatim podatcima iz literature i preporukama da najviše lipida daju gornji dijelovi posuda.



Slika 6.8. Očuvanost lipida po dijelovima posuda

Određeni tipovi posuda prikazani su na slici 6.9. Od ukupno 180 ulomaka, za 95 (52,7%) ih je određen tip posude, no raspodjela prema razdobljima i lokalitetima nije najpovoljnija za pokušaj rekonstrukcije njihove upotrebe.

Od dalmatinskih uzoraka, samo je za 15 (27%) određen oblik posude i gotovo su svi polukuglaste zdjele. Oblik je određen za 80 (64%) posuda iz istočne Hrvatske, no najviše za kasni neolitik (Bapska-Gradac) i eneolitik. Detaljniji opis i popis tipova, ukrasa i faktura posuda nalazi se u tablicama u poglavlju 5.2, a analiza upotrebe određenih tipova posuda bit će opisana u poglavlju 6.5.



Slika 6.9. Tipovi posuda po razdobljima

Lipidi su sačuvani na samo 7 ulomaka posuda određenog oblika iz Dalmacije i 54 ulomaka posuda određenog tipa iz istočne Hrvatske. Ovdje su uzeti u obzir i ulomci sa značajnom količinom lipida koji su analizirani na GC-C-IRMS-u i oni koji nisu te oni sa zanemarivom količinom lipida kod kojih se ipak moglo približno interpretirati o kojem se ostatku radi.

U Pokrovniku su vjerojatne životinjske masti (i u kombinaciji s kontaminacijama ftalatima) zabilježene na 3 ulomka polukuglaste zdjele i jednom ulomku žrtvenika. U Konjevratama u polukuglastoj zdjeli zabilježena je adipozna mast preživača, dok je u istom tipu zdjele u Veloj

spili (kasni neolitik) zabilježeno mlijeko, a na istom je nalazištu u zdjeli cilindričnog vrata zabilježena adipozna mast preživača ili miješanje mlijeka i biljnih ostataka.

S obzirom na to da su polukuglaste zdjele vrlo čest oblik u neolitiku, posebno u Dalmaciji vjerojatno je da su služile kako za kuhanje i pripremu hrane tako i za njezinu konzumaciju te prisutnost svih vrsta ostatka u njima (životinjske i biljne masti, mlijeko) nije neobična. Zanimljiva je prisutnost vjerojatno životinjske masti na jednom ulomku „žrtvenika“ iz Pokrovnika, adipozne masti preživača i mliječne masti zabilježene su i na ritonima iz Pokrovnika i Danila-Bitinja (McClure i sur. 2018), no autori ne donose interpretaciju uporabe određenih tipova posuda.

U istočnoj Hrvatskoj zabilježeno je mnogo više tipova posuda, a samim time lipidi su zabilježeni na više tipova posuda. U ranom neolitiku (starčevačka kultura) lipidi su sačuvani u dvije polukuglaste zdjele s-profila – u jednoj iz Galova zabilježeni su ostatci najvjerojatnije pčelinjeg voska ili njegove mješavine sa životinjskom masti, a u drugoj, iz Vinkovaca pronađeni su tragovi mliječne masti. Adipozne masti preživača zabilježene su u zdjeli iz Galova i bikoničnoj zdjeli iz Vinkovaca.

Sve navedene posude su različite zdjele što je uobičajen i najčešći tip posuda za razdoblje ranoga neolitika i očekivano je da su se upotrebljavale za pripremu i konzumaciju hrane iz različitih izvora.

Raspon oblika u kasnom neolitiku (sopotska i vinčanska kultura) nešto je veći, no veći je i broj uzoraka što svakako utječe na broj oblika posuda. Najviše je ostatka lipida zabilježeno u različitim tipovima zdjela. U polukuglastim zdjelama zabilježeni su ostatci vjerojatno pčelinjeg voska pomiješanog sa životinjskom masti u Bapskoj – Gradcu i ostatci adipozne masti preživača, neodređene životinjske masti i vjerojatno mješavine adipozne masti preživača i biljne masti ili masti nepreživača na Slavči. U polukuglastoj zdjeli s izljevom u Bapskoj – Gradcu zabilježena je mast nepreživača. U bikoničnoj zdjeli na Slavči zabilježena je mast svinje. Slijede lonci, a u loncu cilindričnog vrata iz Bapske – Gradca pronađena je adipozna mast preživača te u velikoj posudi ili loncu s istog nalazišta mješavina životinjskih i biljnih masti, te mast svinje u dubokoj posudi. U dva lonca stegnutog vrata iz Slavče pronađeni su ostatci adipoznih masti preživača. Jedna posuda iz Sopota opisana je kao „posuda za zalihe“, a sadržavala je ostatke adipozne masti preživača. U Bapskoj – Gradcu prisutna su i dva cjedila, jedno s ostacima vjerojatno pčelinjeg voska i životinjske masti i drugo s ostacima vjerojatno

životinjske masti te tri tave s ostacima adipoznih masti preživača, nepreživača i masti preživača ili mješavine životinjskih masti.

Veći raspon oblika nažalost ne pokazuje da su se određeni oblici posuda koristili za neku određenu namjenu. Različite masti, a i mješavine prisutne su u više različitih tipova posuda.

Za vrijeme eneolitika raspon oblika još je veći. Iz vremena lasinjske kulture analizirano je samo 5 žlica iz Čepinskih Martinaca i na tri je zabilježena mast svinje, na jednoj mješavina adipozne masti preživača i biljne masti i na jednoj vjerojatna životinjska mast.

Na nalazištima kulture Retz-Gajary otkriveni su ostatci lipida na 6 različitih zdjela – 2 polukuglaste zdjele od kojih je na onoj iz Čeminaca – Vakanjca otkrivena adipozna mast preživača, a na onoj iz Ivandvora vjerojatno životinjska mast, zatim dvije kuglaste zdjele cilindričnog vrata od kojih je zdjela iz Čeminca – Vakanjca sadržavala biljne ostatke, a zdjela iz Ivandvora adipozne masti preživača i na kraju bikonične zdjele od kojih je ona iz Čeminca – Vakanjca sadržavala ostatke mješavine životinjskih masti i biljnih ostataka, a bikonična zdjela s-profila iz Ivandvora sadržavala je ostatke adipozne masti preživača.

U Čemincu – Vakanjcu lonci čine najbrojniji tip posude i svi su lonci sadržavali ostatke lipida što govori u prilog tome da su se sukladno svojem imenu upotrebljavali za pripremu hrane. Sedam je lonaca neodređenog tipa od kojih su 4 sadržavala adipozne masti preživača, jedan vjerojatno životinjske masti i moguće ostatke smole, jedan mješavinu životinjske masti s voskom i jedan vjerojatno pčelinji vosak, u jednom loncu stegnutog vrata pronađeni su ostatci mliječne masti, a u trbušastom loncu ostatci adipozne masti preživača. Od tri lonca iz Ivandvora jedan je sadržavao mliječne masti (lonac ravnih stijenki), u malom trbušastom loncu pronađene su adipozne masti preživača te u još jednom loncu biljni ostatci, što kao i u Čemincu – Vakanjcu pokazuje da su se lonci doista upotrebljavali za pripremu hrane i to od različitih vrsta mesa, mlijeka i biljaka.

Slijede vrčevi koje je u nekoliko slučajeva bilo teško razlikovati od lonaca. U Čemincu – Vakanjcu u jednom su trbušastom vrču zabilježeni tragovi mlijeka, u jednom vrču s ručkom tragovi adipozne masti preživača i u jednom malom vrču vjerojatno životinjske masti. U tri vrča iz Ivandvora pronađene su adipozne masti preživača. Vrčevi su definirani kao visoke posude s ručkama, te su mogli služiti za manipulaciju tekućine, kao mlijeko, ali isto tako i juhe ili nekog sličnog jela, za posluživanja, ali i kuhanje i ne moraju nužno biti povezani s pićem. U Čemincu

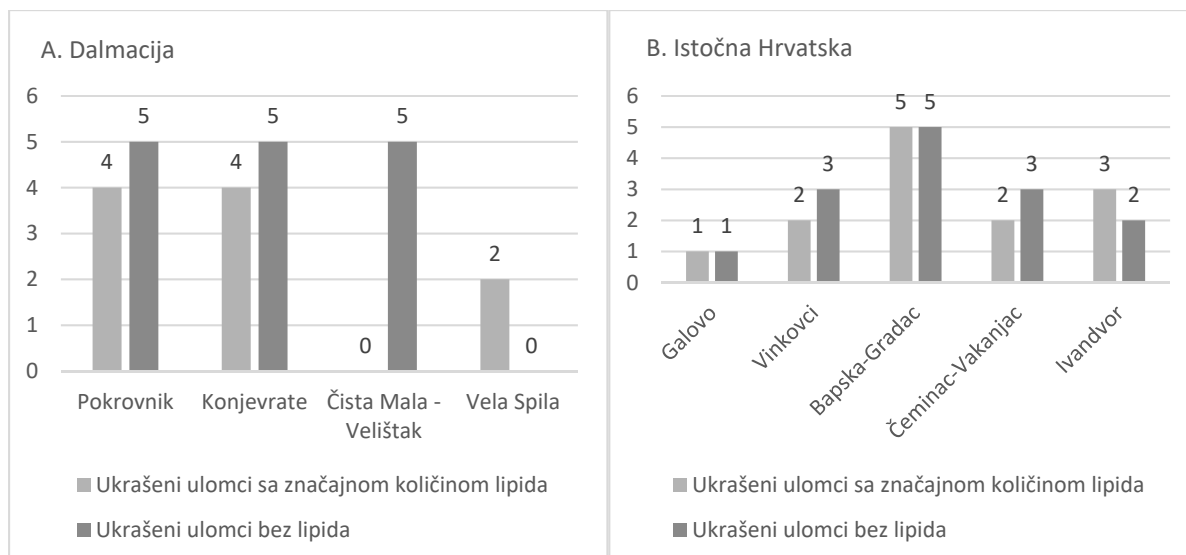
– Vakanjcu pronađena je još jedna posuda s ručkom u kojoj su se sačuvali ostatci adipozne masti preživača.

U Ivandvoru su lipidi pronađeni i u dvije šalice, u jednoj ostatci mliječnih masti, a u drugoj mješavina životinjskih masti i biljnih ostataka, a svakako su služile za konzumaciju hrane i pića, zatim tava s mogućom mješavinom adipozne masti preživača i biljnih ostataka te cjedilo s ostacima najvjerojatnije pčelinjeg voska, koji je moguće bio pomiješan sa životinjskom masti.

I u eneolitiku, kao i kasnom neolitiku ne može se primijetiti specijalizacija u uporabi određenih oblika posuda te su uglavnom različite vrste masti zabilježene i u loncima i zdjelama. Zanimljivo je da su ostatci mlijeka prisutni u vrču i šalici koje se i povezuju s manipulacijom tekućina, dok je najvjerojatnije pčelinji vosak zabilježen na cjedilu za koja se i smatra da su mogla služiti za cijedenje meda, a vosak je zabilježen i na cjedilima iz neolitika u Grčkoj (Roffet-Salque i sur. 2015) i u Poljskoj (Salque i sur. 2013). Očekivano, sve žlice, koje se povezuju s konzumacijom hrane, sadržavale su ostatke lipida iz različitih izvora.

Na nekoliko ulomaka keramike zabilježeni su ukrasi, a oni su posebno česti na keramici ranog neolitika iz Dalmacije. Slike 6.10 prikazuje količinu ukrašenih posuda po lokalitetima i količinu ukrašenih posuda koje sadrže značajne količine lipida. Budući da je vrlo malo ukrašenih posuda (25 u Dalmaciji i 27 u istočnoj Hrvatskoj), posebno onih sa sačuvanim organskim ostacima (10 u Dalmaciji, 13 u istočnoj Hrvatskoj) ne može se utvrditi veza između ukrasa i sadržaja, odnosno načina upotrebe posude.





Slika 6.10. Očuvanost lipida na ukrašenim ulomcima

Budući da su fature posuda prilično subjektivna kategorija, te su određivane relativno među ulomcima s određenog lokaliteta, a u nekim slučajevima kad su bile ujednačene zabilježena je samo površina, ovu kategoriju neće se uzimati kao značajnu stavku za usporedbe ili pokušaje rekonstrukcije upotrebe posuda. Utjecaj fature i obrade površine na očuvanost lipida opisan je u poglavlju 6.1.

### 6.3. SAČUVANE TVARI

U tablicama u poglavlju 5.2. prikazani su rezultati analize lipida na keramičkim posudama. Dio sačuvanih tvari sigurno je identificiran nakon analize izotopa te su oni podijeljeni na adipozne masti preživača, mliječne masti i masti nepreživača (svinje) ili miješanje, dok je dio identificiran nakon analize GC-MS-om i to su biljni ostatci, ostatci identificirani kao samo preživač ili životinjska mast i također miješanje. Kao miješanje su identificirani mješavine životinjskih masti i biljnih ulja i smole, životinjskih masti i pčelinjeg voska, a kad su navedene moguće mješavine masti preživača i nepreživača, mlijeka i biljaka ili preživača i biljaka, one su identificirane analizom izotopa, no ni u jednom slučaju nisu sigurne. Ovdje su u obzir uzimani svi ostatci koje je bilo moguće identificirati, bez obzira na količinu lipida. Sve identifikacije su moguće ili vjerojatne, s većom sigurnošću ako se radi o čistim mastima identificiranim analizom izotopa, a s najmanjom sigurnošću ako se radi o mješavinama identificiranim samo GC-MS analizom i uvijek ih treba shvaćati kao takve.

Slika 6.11. prikazuje raspodjelu sačuvanih tvari prema lokalitetima i razdobljima, dok slika 6.12. a i b prikazuje raspodjelu prema geografskim područjima. U najvećem broju ostataka identificirane su adipozne masti preživača, zatim životinjske masti.

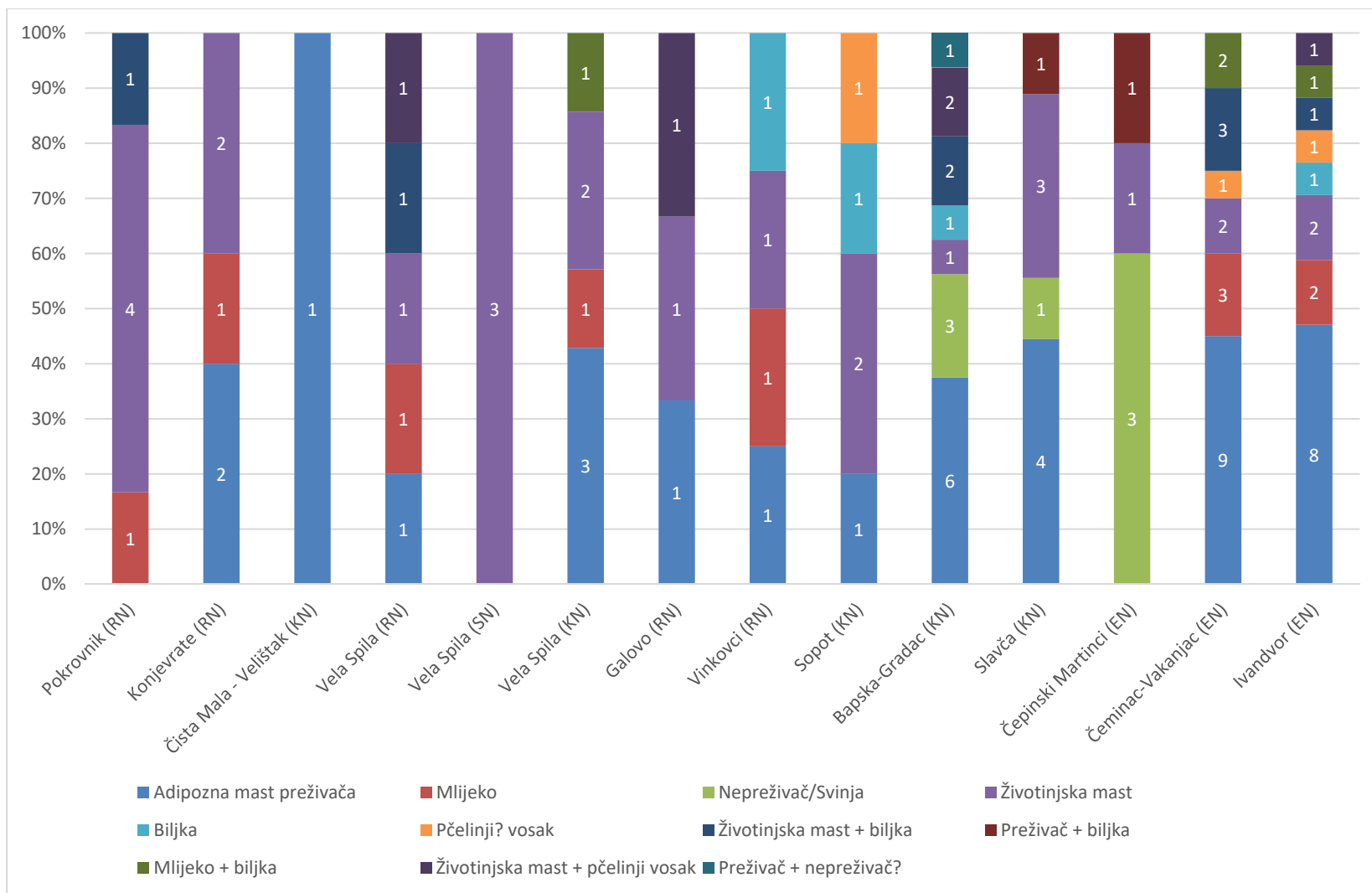
U ranom neolitiku mliječne su masti zabilježene na ukupno tri ulomka iz Dalmacije te najvjerojatnije na jednom iz istočne Hrvatske iz Vinkovaca – tela Tržnice. Adipozne masti preživača zabilježene su u Dalmaciji na tri ulomka, a u istočnoj Hrvatskoj na dva. Ostali ostatci identificirani su bez analize izotopa te su zbog toga manje sigurni, a najveći dio čine ostatci životinjskih masti, najvjerojatnije preživača, ao takvima je identificirano 7 ulomaka iz Dalmacije i 2 iz istočne Hrvatske. Još su tri ulomka identificirana kao životinjske masti iz srednjega neolitika Vele spile, a u svrhu statistike bit će pribrojani ranom neolitiku. U Vinkovcima su u jednom ulomku ostatci identificirani kao biljni, dok u Dalmaciji nisu zabilježeni čisti biljni ostatci nego u mješavinama sa životinjskim mastima na dva ulomka. Po jedan ulomak iz Vele spile i Galova identificirani su kao vjerojatne mješavine životinjskih masti s pčelinjim voskom.

U kasnom neolitiku u Dalmaciji zabilježeni su ostatci adipozne masti preživača na četiri ulomka, a na ulomcima iz Vele spile pronađene su i mliječne masti na jednom ulomku i mliječna mast pomiješana s biljkama na još jednom. Na dva ulomka pronađene su životinjske masti koju nije bilo moguće detaljnije interpretirati, no najvjerojatnije su pripadale preživačima. U istočnoj

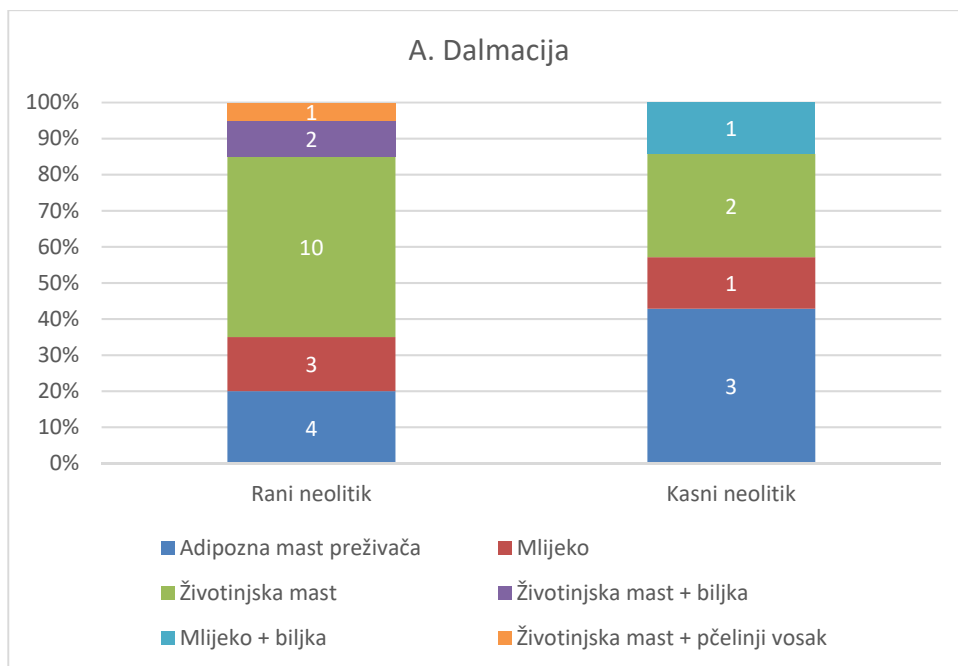
Hrvatskoj zabilježeno je nešto više različitih tvari, ali i broj uzoraka je veći. Prevladavaju adipozne masti preživača, prisutne su i adipozne masti nepreživača na jednom uzorku iz Slavče i 3 iz Bapske-Gradca, te jedan uzorak koji predstavlja moguće miješanje masti preživača i nepreživača. Dva uzorka sadržavala su vjerojatno čiste biljne ostatke, još tri mješavinu životinjskih i biljnih ostataka, a u jednom je slučaju ta mješavina pripadala masti preživača. Jedan uzorak iz Sopota sadrži vjerojatno ostatak pčelinjeg voska, a dva iz Bapske-Gradca moguću mješavinu životinjske masti i pčelinjeg voska. Još nekoliko uzoraka interpretirano je kao životinjske masti nepoznatog izvora. Tragovi mliječnih masti nisu zabilježeni.

U eneolitiku na području istočne Hrvatske zabilježena je najveća raznovrsnost u identificiranim ostacima. Najviše je ostataka adipozne masti preživača, a zabilježeno je i moguće njihovo miješanje s biljkama. Ostatci mliječnih masti pronađeni su na 3 ulomka iz Čeminca-Vakanjca i 2 iz Ivandvora, a njihovo moguće miješanje s biljnim ostacima na još dva ulomka s prvog i jednom s drugog nalazišta. Na jednom ulomku zabilježeni su vjerojatni čisti biljni ostatci te na još tri ulomka pomiješani sa životinjskom masti. Po jedan ulomak iz Čeminca-Vakanjca i iz Ivandvora sadržavali su mogući pčelinji vosak i njegovu mješavinu sa životinjskim mastima. Masti nepreživača, odnosno svinje, zabilježene su na samo 3 ulomka iz Čepinskih Martinaca, a na sva tri nalazišta zabilježeni su ulomci s ostacima životinjskih masti iz nepoznatog izvora.

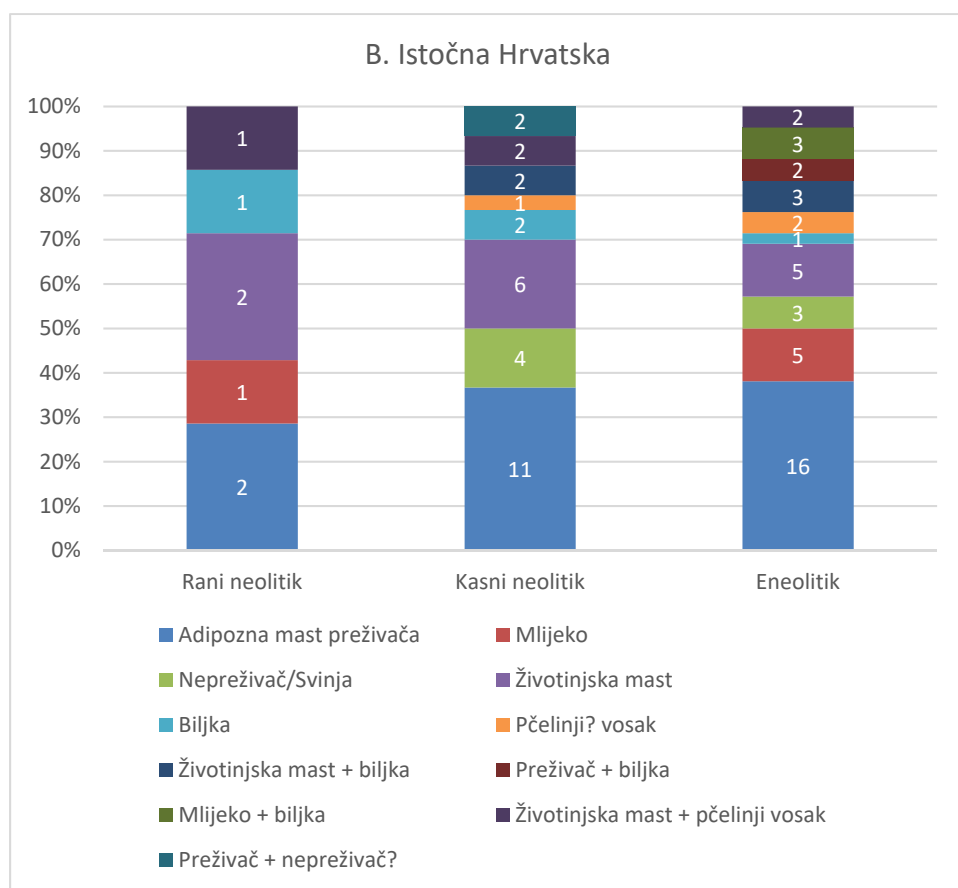
Pojedine pronađene tvari, njihova interpretacija i značenje u kontekstu prehrane bit će detaljnije obrađene u poglavlju 6.5.



Slika 6.11. Identificirani organski ostatci (uključujući moguće mješavine) po nalazištima i razdobljima



a.



b.

Slika 6.12. a i b. Identificirani organski ostatci (uključujući moguće mješavine) prema geografskom području

## 6.4. PREHRANA

### 6.4.1. ADIPOZNE MASTI I MLIJEKO PREŽIVAČA

Najveći broj sigurno identificiranih ostataka (GC-C-IRMS) pripada mastima preživača. To su u našem slučaju ovce/koze i krave, a radi se o adipoznim mastima, odnosno mastima iz mesa životinja i mliječnim mastima.

U Dalmaciji su se tijekom čitavog neolitika pretežno uzgajale ovce i koze, s tim da su uglavnom prevladavale ovce, dok su koze činile manje dijelove mješovitih stada, a učestalost pojave goveda raste prema kasnom neolitiku. U kontinentalnoj Hrvatskoj s druge strane, uglavnom prevladavaju goveda, dok je učestalost ovaca/koza nešto veća u ranom neolitiku (npr. Radović 2014).

Modeli iskorištavanja stada, pokazuju na većini nalazišta profile za meso, a u manjem broju nalazišta na Jadranu (npr. Vela Spila, Pupićina peć, Vela peć, Kargadur) i za mlijeko ili mješovite (npr. Radović 2011, 2014), no ovakve podatke treba uzeti s rezervom jer sami profili stada ne mogu dokazati upotrebu mlijeka.

Što se tiče nalazišta iz ovoga rada u Dalmaciji dostupni su podatci za Pokrovnik (Legge i Moore 2011; Moore i sur. 2007; Radović 2014) i Velu spilju (Radović 2011, 2014), gdje prevladavaju ovce/koze, no prisutna su i goveda. U Veloj spilji, za srednji neolitik, profil stada odgovara iskorištavanju za mlijeko (Radović 2011).

Za kontinentalnu Hrvatsku podatci su dostupni za Galovo gdje prevladavaju goveda, a prisutne su i ovce/koze (Trbojević Vukičević i Babić 2007), zatim za kasni neolitik u Sopotu gdje su najbrojnije svinje, a ne preživači, od kojih slijede goveda, pa ovce/koze (Krznić-Škrivanko 2013/2014), na Slavči prevladavaju ovce/koze (Miculinić i Mihaljević 2003), a u Bapskoj goveda (Krištofić 2014). Osim na Slavči gdje autori smatraju da su životinje iskorištavane i za meso i za mlijeko (Miculinić i Mihaljević 2003), na ostalim nalazištima smatraju da su iskorištavane samo za meso (Radović 2014). Na eneolitičkim nalazištima (Čeminac-Vakanjac) prevladavaju goveda (Radović, usmeno priopćenje).

Analize lipida iz keramičkih posuda, pokazuju prisutnost adipozne masti preživača, a isto tako i mliječne masti u nekoliko slučajeva.

**Adipozne masti preživača** najčešća su zabilježena supstancija među sigurno identificiranim ostatcima GC-C-IRMS-om, a zabilježene su na gotovo svim nalazištima, na obali i kontinentu tijekom čitavog neolitika i u eneolitiku (2 u Konjevratama, 1 u Čistoj Maloj – Velištaku, 4 u Veljoj spili, 1 u Galovu, 1 u Vinkovcima, 1 u Sopotu, 6 u Bapskoj – Gradcu, 5 na Slavči, 1 u Čepinskim Martincima. 9 u Čemincu-Vakanjcu i 8 u Ivandvoru). Jedino nalazište na kojem nisu sigurno potvrđene je Pokrovnik, no ondje su pronađeni tragovi mliječne masti i neodređenih životinjskih masti koje su najvjerojatnije pripadale preživačima.

U nekoliko slučajeva bilo je moguće odrediti oblik posude u kojem su se ovakvi ostatci nalazili, no samo za kasnoneolitička i eneolitička nalazišta istočne Hrvatske. U kasnom neolitiku zabilježeni su na kuglastoj zdjeli cilindričnog vrata, tavama, loncima cilindričnog vrata, a u eneolitiku na polukuglastoj zdjeli, kuglastoj zdjeli cilindričnog vrata, zdjeli neodređenog tipa, dubokim posudama, trbušastom loncu i trbušastom vrču.

Nije moguće sa sigurnošću odrediti kojoj vrsti preživača pripadaju uzorci, no prema ostatcima faune, najvjerojatnije su to ovce/koze u Dalmaciji, a u istočnoj Hrvatskoj goveda, no također je vjerojatno da mogu biti i ovce/koze.

Ostatci **mliječne masti** pronađeni su na nekoliko posuda iz Dalmacije, točnije na jednoj iz Pokrovnika (rani neolitik) i dvije iz Vele spile, jedna je pripadala vremenu ranoga, a druga (polukuglasta zdjela) kasnoga neolitika. Još je na jednoj posudi iz kasnoga neolitika iz Vele spile otkrivena moguća mješavina mliječne masti i biljnog materijala.

U istočnoj Hrvatskoj mliječne masti zabilježene su na jednoj posudi iz Vinkovaca – tela Tržnice i na eneolitičkim nalazištima Čeminac-Vakanjac, na tri ulomka, od njih jednom loncu stegnutog vrata i jednom trbušastom vrču, i u Ivandvoru na dva ulomka, loncu ravnih stijenci i šalici. Još su dva ulomka iz Čemince-Vakanjca i jedan iz Ivandvora interpretirani kao mješavine mliječne masti i biljaka.

Nije bilo moguće razlikovati mliječne masti iz samog mlijeka od onih iz drugih mliječnih proizvoda, no možemo pretpostaviti da su se upotrebljavali i proizvodi kao što su kiselo mlijeko, jogurt i sir.

Nekoliko je ostataka opisano kao moguće masti preživača jer nije bilo moguće sa sigurnošću utvrditi pripadaju li adipoznim, mliječnim mastima ili predstavljaju mješavinu, a analizirane su samo na GC-MS-u, a također je i veći broj uzoraka okarakteriziran kao „životinjska mast“.

Bez analize izotopa, prema faunalnim ostacima i rezultatima drugih uzoraka moglo bi se pretpostaviti da su barem neki od njih pripadali mastima preživača, posebno na nalazištima iz ranoga neolitika u Dalmaciji.

Općenito, preživači su činili važan dio prehrane neolitičkog (i eneolitičkog) stanovništva današnje Hrvatske, kako u Dalmaciji, tako i u istočnoj Hrvatskoj. Životinje su se od ranoga neolitika upotrebljavale i za meso i za mlijeko što potvrđuju i profili stada i ostatci lipida na keramičkim posudama.

Što se tiče razlika u uzgoju i iskorištavanju različitih vrsta preživača postoje određene razlike u prostoru i vremenu, koje su već navedene u poglavlju 3.2. Ukratko, u Dalmaciji tijekom cijeloga neolitika prevladavaju ovce/koze, a primjećuje se pad u njihovoj učestalost u srednjem i posebno kasnom neolitiku kad se povećava učestalost goveda, a na kraju neolitika i svinja (Bonsall i sur. 2013; Gaastra i Van der Linden 2018; Manning i sur. 2013; Radović 2011; Orton i sur. 2016.) U istočnoj hrvatskoj zbog malo podataka ne mogu se pratiti općeniti trendovi, osim možda da uglavnom, tijekom neolitika, prevladavaju goveda, a u kasnom neolitiku nešto su češće svinje, a na području zapadnoga dijela jugoistočne Europe, za vrijeme ranoga neolitika relativno je velik udio divljih životinja (naročito na području Željeznih Vrata i Panonske nizine), a ovisno o području različiti su udjeli goveda i ovca/koza, a javljaju se i svinje u manjoj mjeri. U srednjem neolitiku prevladavaju goveda te se prema kasnom neolitiku povećava udio svinja (Orton i sur. 2016).

Ovakva slika iskorištavanja životinja već je poznata s drugih susjedinih područja. Na području jugoistočne Europe, posebno prema jugu i području istočnoga Sredozemlja najčešće su prisutne adipozne masti preživača i oni su se uglavnom uzgajali radi mesa, a ne radi mlijeka ili je ono činilo vrlo mali dio prehrane koji je teško detektirati (npr. Ethier i sur. 2017; Evershed i sur. 2008; Spiteri i sur. 2016), no na srednjem dijelu Sredozemlja, uključujući i jadransku obalu, mliječne masti vrlo su česte među organskim ostacima od ranoga neolitika, a zabilježene su i u Nakovani, Danilu-Bitinju i Pokrovniku (Debono Spiteri 2012; McClure i sur. 2018; Spiteri i sur. 2016), te na neolitičkim i eneolitičkim nalazištima na Krasu (Ogrinc i sur. 2012., Šoberl i sur. 2008, 2014). Zooarheološki podatci, odnosno profili ubijanja stada na jadranskoj obali često podržavaju tezu da su se ovce/koze, a i goveda koristili osim za meso i za mlijeko (Spiteri i sur. 2016).



S druge strane, naši se podaci za istočnu Hrvatsku ne uklapaju sasvim u sliku kakvu možemo pratiti za sjeverni dio balkanskog poluotoka i panonsku nizinu gdje je u ranom neolitiku upotreba mlijeka veoma raširena i čini bitan dio prehrane (Ethier i sur. 2017), no budući da je broj uzoraka veoma malen, dopušta se pretpostavka da su se životinje u to vrijeme iskorištavale i za mlijeko te je potrebno daljnje istraživanje.

Neolitički i eneolitički ljudi na području Hrvatske iskorištavali su, dakle, stada preživača (uglavnom ovce u Dalmaciji, a u većoj mjeri goveda u kontinentalnom dijelu) tijekom čitavog neolitika i to uglavnom za meso, dok su neki dopunjavali svoju prehranu i mlijekom i mliječnim proizvodima i to već od ranoga neolitika. Mlijeko i/ili mliječni proizvodi bili su posebno značajni u Dalmaciji gdje su posude s ostacima mliječnih masti pronađene i u kasnom neolitiku (Vela Spila), dok su u istočnoj Hrvatskoj one zabilježene na najvjerojatnije jednom ulomku iz vremena starčevačke kulture i nakon toga tek u srednjem eneolitiku. Ovo vjerojatno znači da je mlijeko (i/ili mliječni proizvodi) ovdje činilo samo manje važan dio prehrane, no s obzirom na prilično mali uzorak i dokaze o upotrebi mlijeka iz čitavog perioda neolitika sa susjednih područja, možemo pretpostaviti da se ono ipak u nekoj mjeri upotrebljavalo, iako za sada nema dokaza za njegovu upotrebu na nalazištima kasnoga neolitika istočne Hrvatske. Još jedno moguće objašnjenje za malobrojne dokaze mliječnih masti i njihov nedostatak u istočnoj Hrvatskoj je da su se upotrebljavali u obliku za koji nisu bile potrebne keramičke posude.

#### **6.4.2. NEPREŽIVAČI**

Pod nepreživače svrstavamo uglavnom svinje, uključujući i divlje, s obzirom na to da im se prehrana u vrijeme neolitika nije previše razlikovala, i teško ih je razlikovati kako u ostacima faune tako i u obliku organskih ostataka na keramici. U rijetkim slučajevima možemo pretpostaviti i druge životinje, primjerice ptice.

Uzgoj svinja počeo je još u ranom neolitiku, no one još nisu činile značajan udio u faunalnim ostacima, a u većoj se mjeri pojavljuju tek u kasnom neolitiku, posebno u kontinentalnom dijelu Hrvatske (Radović 2014) pa njihovi ostatci u Sopotu čak i prevladavaju (Krznić-Škrivanko 2013/2014), a brojni su i primjerice u Bapskoj-Gradcu (Krištofić 2014), a i svim kontinentalnim nalazištima iz ovoga rada. što se slaže i s općenitim trendovima u Karpatskoj kotlini, ali i Dalmaciji (Bonsall i sur. 2013; Gaastra i Van der Linden 2018; Manning i sur.

2013; Radović 2011; Orton i sur. 2016). Svinje su zabilježene i u Pokrovniku (Legge i Moore 2011; Moore i sur. 2007) i Veloj spili, u većem broju u kasnom neolitiku (Radović 2011).

Ostatci masti nepreživača, najvjerojatnije svinje zabilježeni su na tri nalazišta u istočnoj Hrvatskoj, Bapskoj-Gradcu u tri posude, od kojih je jedna tava, a druga polukuglasta zdjela s izljevom, na Slavči na jednoj posudi, bikoničnoj zdjeli, te na tri žlice iz eneolitika u Čepinskim Martincima. Jedna posuda iz Bapske-Gradca s graničnim vrijednostima izotopa definirana je kao najvjerojatnije miješanje masti preživača i nepreživača.

Uzorak iz Bapske-Gradca, polukuglasta zdjela s izljevom, s vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}(\text{C}_{18:0}-\text{C}_{16:0})$  od 0,6 ‰ odgovarao bi adipoznim mastima nepreživača, no vrijednosti za palmitinsku i stearinsku kiselinu niže su no što je to uobičajeno za svinje i postoji i mogućnost da se radi o miješanju iz više izvora životinjskog (i/ili biljnog) podrijetla.

Nepreživači, odnosno svinje u ovom slučaju upotrebljavale su se za hranu u manjoj mjeri od preživača, bile su prisutne u vrlo malom postotku od ranoga neolitika, a broj im se povećavao kasnije, i to posebno u kasnom neolitiku u kontinentalnoj (istočnoj) Hrvatskoj moguće zbog promjene klime (npr. Ethier i sur. 2017; Gaastra i Van der Linden 2018).

### **6.4.3. ŽIVOTINJSKE MASTI**

Dio uzoraka identificiran je samo kao moguće „životinjske masti“ zbog prisutnosti masnih kiselina i molekula koje su tipične za životinjske ostatke, no bez potvrde iz analize izotopa ne može se sa sigurnošću tvrditi kojoj životinji su takve masti pripadale. Moguće je i da se radilo o mješavinama ili mastima iz nekih drugih izvora, primjerice ribe ili biljnog podrijetla, no bez specifičnih biomarkera najvjerojatnije da će životinjske masti ostaviti trag.

Takvih je 12 uzoraka s nalazišta u Dalmaciji (4 iz Pokrovnika, 2 iz Konjevrata, 6 iz Vele spile) i 13 s nalazišta u istočnoj Hrvatskoj (1 iz Galova, 1 iz Vinkovaca – tel Tržnice, 2 iz Sopota, 1 iz Bapske-Gradca, 3 iz Slavče, 1 iz Čepinskih Martinaca i po 2 iz Čeminca-Vakanjca i Ivandvora).

Sudeći prema ostacima faune uzorci iz dalmatinskih nalazišti najvjerojatnije su pripadali preživačima, i to ovcama ili kozama. Uzorke iz kontinentalne Hrvatske teže je čak i pokušati pripisati određenoj životinjskoj vrsti jer su u većoj mjeri prisutni i preživači i nepreživači.

#### **6.4.4. DIVLJE ŽIVOTINJE**

Divlje životinje prisutne su među faunalnim ostacima na području Hrvatske tijekom čitavog neolitika i u eneolitiku (npr. Radović 2014), no nisu činile značajan udio u prehrani.

Zabilježene su u nešto većem broju u okviru starčevačke kulture u istočnoj Hrvatskoj (Botić 2018), a u kasnom neolitiku divlje životinje također dobivaju na značenju na prostoru čitave srednje Europe (Manning i sur. 2013). Javljaju se uglavnom jelen i srna.

U Dalmaciji lovne životinje čine manji dio ostataka faune, a dobivaju na značenju prema kasnom neolitiku. Najčešće su također jelen i srna (Boksali i sur. 2013; Radović 2011).

Divlje svinje je teško razlikovati od domesticiranih.

Organski ostatci divljih preživača (jelena i srna), odnosno njihovi izotopi ne razlikuju se značajno od vrijednosti za adipozne i djelomično mliječne masti preživača i djelomično se preklapaju s vrijednostima za mliječne masti (Craig i sur. 2012; Spangenberg i sur. 2006) i u okviru ovoga rada nisu bile sa sigurnošću detektirane.

Upravo zbog malog udjela divljih životinja u fauni na svim analiziranim nalazištima, uzorci s vrijednostima izotopa koje odgovaraju mliječnim mastima preživača definirane su kao takve, bez obzira jesu li se možda djelomično preklapale s vrijednostima za divlje životinje.

#### **6.4.5. RIBA**

Poznato je da su neolitičke populacije uglavnom napustile prehranu iz morskih izvora i prebacile se na domesticirane životinje, no zabilježeni su ostatci morskih riba u Veljoj spili te riječne ribe u Sopotu i Galovu (npr. Radović 2014).

Ribe su dakle činile manji dio prehrane u neolitiku i eneolitiku i vjerojatno su se koristile samo povremeno i stoga nisu zabilježene u analiziranim posudama.

Nisu zabilježeni biomarkeri za ribu ni na jednom uzorku.

Postoji mogućnost da su se pripremale na druge načine, odnosno ne u keramičkim posudama nego primjerice na roštilju, ražnju, u vatri, ili da slučajnim odabirom uzoraka jednostavno posude za pripremu ribe nisu nikad obuhvaćene. Također, postoji mogućnost da je konzumacija ribe bila toliko rijetka i sporadična da nije ostavila trag u obliku organskih ostataka.

#### **6.4.6. HRANA BILJNOG PORIJEKLA**

Zabilježen je cijeli niz ostatka domesticiranih biljaka, uglavnom žitarica, iz vremena neolitika na području Hrvatske.

Budući da se ostatci biljnih lipida sačuvaju rijetko i u manjim količinama u odnosu na životinjske ostatke, a i naša vrsta ekstrakcije nije toliko pogodna za izvlačenje svih molekula povezanih s biljkama (posebno voskova), sa sigurnošću možemo reći da su biljni ostatci bili prisutni tek u nekoliko posuda u kojima su zabilježeni biljni steroli, te u još nekoliko, indirektno, s mnogo ostatka alkohola, alkana i masnih kiselina dugih lanaca. Ketoni su također markeri za biljni materijal, no s obzirom na to da oni pokazuju i zagrijavanje, treba biti oprezan pri interpretaciji (Evershed i sur. 1999)

Biljni ostatci pronađeni su najvjerojatnije samostalno u četiri posude, jednoj iz Vinkovaca, jednoj iz Sopota, jednoj iz Bapske i jednoj iz Ivandvora, no zabilježeno je još nekoliko slučajeva miješanja voskova, vjerojatno biljnog podrijetla i životinjskih masti i mlijeka. Moguće je da su neki od tih ulomaka sadržavali i smolu, s obzirom na to da je dehidroabietična kiselina jedan od biomarkera za smolu (npr. Rageot i sur. 2015), no javlja se općenito u kontekstu biljnih ostataka.

Biomarkeri za žitarice nisu otkriveni ni na jednom uzorku. Miliacin ili olean-18-en-3 $\beta$ -ol koji se pojavljuje u vrlo malim količinama s uobičajenim masnim kiselinama i predstavlja biomarker za proso (Heron i sur. 2016) otkriven je tek u brončanodobnim kontekstima (npr. Mačkovac), dok alkilresorcinoli, odnosno biomarkeri za pšenicu i raž, a i ostale žitarice (Colonese i sur. 2017a) nisu mogli biti otkriveni jer se ne pojavljuju u uzorcima dobivenim ekstrakcijom kiselinom.

Kao biljni ostatci definirani su oni koji su sadržavali biljne sterole ili manje količine stearinske kiseline, mnogo biljnih markera kao što su alkoholi i alkani, dok su uzorci s mnogo masnih kiselina bez sterola i s dosta alkohola i alkana definirani kao mješavine.

Iako su biljno ostatci, naročito samostalni, vrlo rijetki, biljke, posebno žitarice, ali i mahunarke te ponekad divlje voće, a sudeći prema organskih ostacima ponekad i lisnato povrće činili su važan dio prehrane neolitičkog i eneolitičkog stanovništva na području Hrvatske, a razlog zašto se rijetko otkrivaju u keramičkim posudama nije njihova neupotreba nego činjenica da ostavljaju veoma slab trag i životinjske masti ih prevladaju.

Na nekoliko posuda zabilježeni su mogući tragovi smole ili biljnog voska izvana, no to bi mogao biti rezultat kontaminacije iz okoliša.

#### **6.4.7. MED, VOSAK**

Zabilježeni su mogući ostatci pčelinjeg voska u nekoliko posuda. Vosak je mogao služiti za popravljanje posuda, ali isto tako može biti nusproizvod iskorištavanja meda.

Ekstrakcija lipida korištena u ovom radu nije namijenjena otkrivanju voska i uništava estere voska pa su svi dokazi o njegovoj prisutnosti indirektni, interpretirani iz prisutnosti dugolančanih alkohola i masnih kiselina (posebno C<sub>24:0</sub>) i određenih alkana (posebno C<sub>27</sub>).

Nekoliko posuda sadržavalo je tragove voska, najvjerojatnije pčelinjeg, jedna iz Sopota, jedna iz Čeminca-Vakanjca (duboka zdjela) i jedan lonac iz Ivandvora.

Nekoliko je posuda sadržavalo najvjerojatnije mješavine pčelinjeg voska i životinjskih masti.

Pčelinji vosak zabilježen je na mnogo posuda tijekom cijelog neolitika i kasnije i uobičajena je pojava (npr. Charters i sur. 1995, Evershed i sur. 2008, Roffet-Salque i sur. 2015) te je očekivana i njegova pojava na području Hrvatske. Zabilježen je u vrijeme eneolitika i u Đakovu-Franjevcu (Stern 2011).

Na vanjskim stijenkama nekoliko posuda zabilježeni su mogući tragovi pčelinjeg voska, no nisu sigurni i mogli su doći kontaminacijom ili je posuda bila tretirana i/ili popravljena i izvana.

#### **6.4.8. MJEŠAVINE HRANE IZ RAZLIČITIH IZVORA**

Pronađeno je nekoliko vrsta mješavina u keramičkim posudama. Ne može se sa sigurnošću utvrditi jesu li te mješavine rezultat više epizoda upotrebe posuda ili su se te namirnice kuhale zajedno, no svakako je moguće i jedno i drugo objašnjenje.

Kod mješavina se radi o mješavinama adipoznih masti preživača i nepreživača koje su definirane dosta nesigurno na jednoj posudi s graničnim vrijednostima izotopa iz Bapske-Gradca.

Moguće mješavine adipozne masti preživača i biljnog materijala zabilježene su na tri ulomka, jednom sa Slavče i jednom iz Čepinskih Martinaca. Osim uobičajene slike izotopskih vrijednosti adipozne masti preživača na gornjoj granici ovi ulomci sadrže i biljne sterole.

Nekoliko ulomaka definirano je i kao moguće mješavine životinjskih masti nedefiniranog porijekla i biljaka, a takve su posude zabilježene u Pokrovniku, Konjevratama, Bapskoj-Gradcu, Čemincu-Vakanjcu i u Ivandvoru. Definirane su prema prisutnosti masnih kiselina i alkohola te ponekad alkana ili dehidroabietične kiseline.

Nekoliko je ulomaka također definirano kao moguće mješavine životinjskih masti s pčelinjim voskom prema prisutnosti masnih kiselina, dugolančanih alkohola i alkana.

Zanimljive mješavine su mješavine mliječnih masti i biljaka koje se mogu detektirati analizom izotopa, a pokazuju vrijednosti za adipozne masti preživača, no uz prisutnost već spomenutih biljnih markera. Već vrlo mali udio biljnih lipida promijenio bi vrijednosti izotopa tako da odgovaraju onima za adipozne masti preživača, a takva je interpretacija na drugim nalazištima

potvrđena analizom proteina (Hendy i sur. 2018). Ovako su definirane četiri posude, jedna iz kasnoga neolitika Vele Spile i tri eneolitičke, dvije iz Čeminca-Vakanjca i jedna iz Ivandvora.

Pronalazak mješavina biljnog i životinjskog podrijetla u posudama je očekivan i pokazuje da su te posude služile za pripremu i posluživanje raznovrsne hrane.

#### **6.4.9. PREHRANA UKRATKO**

Prehrana prapovijesnih ljudi s područja današnje Hrvatske sastojala se uglavnom od hrane koju su ti ljudi sami uzgojili, no ponekad su ju nadopunjavali lovom i skupljanjem. Uključivala je meso različitih životinja, žitarice, mahunarke, voće i lisnato povrće, moguće i med, a možda i ribu. Tragovi ovih namirnica pronađeni su u ostacima faune, arheobotaničkim ostacima i organskim ostacima apsorbiranim u keramičke posude. Posljednji, ostatci lipida, uključuju i primjerice ostatke mlijeka, lisnatog povrća ili pčelinjeg voska (meda) koje je gotovo nemoguće detektirati na neki drugi način, a u obliku miješanja različitih namirnica u istim posudama daju nam uvid u ono što se moglo pripremati i jesti zajedno, ili barem u činjenicu da se neka posuda upotrebljavala više puta za kuhanje različitih jela.

Tvari prisutne u obliku organskih ostataka u keramici ponešto se razlikuju u prostoru i vremenu (Tablica 6.1), a reflektiraju i ono što je pronađeno u zooarheološkim ostacima.

U ranom neolitiku u Dalmaciji u ostacima faune prevladavaju ovce/koze na svim nalazištima, a sve ostale životinje prisutne su u gotovo zanemarivim količinama. U vrlo malim količinama javljaju se i divlje životinje, najčešće srna i jelen tijekom čitavog neolitika. Prema srednjem, a naročito kasnom neolitiku povećava se udio goveda i na kraju svinja. Moguće je da te promjene odražavaju promjene u načinu iskorištavanja stada (za mužnju ili meso), društvene promjene, promjene u okolišu (Bonsall i sur. 2013; Gaastra i Van der Linden 2018; Manning i sur. 2013; Radović 2011; Orton i sur. 2016) ili načinu uzgoja životinja što se može vidjeti kod svinja kojima se promijenio način prehrane u kasnom neolitiku (Zavadny i sur. 2015). Od biljaka prisutne su žitarice (npr. pšenica – emmer, einkorn, heksaploidna, ječam), mahunarke (npr. leća, grašak) i rijetko divlje voće (npr. kupina, pistacija, drijen, šipak, bazga) i ne uočavaju se promjene od ranoga prema kasnom neolitiku.

Nalazi lipida potvrđuju, no i dopunjuju saznanja iz faune i botanike. Tijekom cijelog neolitika javljaju se ostatci životinjske masti, a kad su mogli biti identificirani pripadali su adipoznoj masti preživača, no to je vrlo vjerojatno i za ostatke identificirane samo kao životinjske masti. Osim toga zabilježeni su i ostatci mliječnih masti (iz mlijeka ili drugih mliječnih porizvoda – npr. sira ili jogurta) koje još jednom potvrđuju da su neolitički stanovnici jadranske obale upotrebljavali svoja stada i za meso i za mužnju. Ovi su ostatci potvrđeni u Pokrovniku, Konjevratama i u Veloj spili u ranom i kasnom neolitiku.

Zabilježeni su i ostatci najvjerojatnije lisnatih biljaka iz roda *Brassica* u koje se ubrajaju primjerice kupus, kelj, cvjetača, brokula i repa. Biljni ostatci zabilježeni su u kombinaciji sa životinjskim mastima u Pokrovniku i Veloj spili, te u mješavini s mliječnim mastima u Veloj spili.

Na jednom uzorku iz ranoga neolitika Vele spile zabilježen je i mogući ostatak pčelinjeg voska, no on nije potvrđen zbog vrste ekstrakcije.

Situacija u kontinentalnoj (istočnoj Hrvatskoj) nešto je drugačija. U ranom neolitiku zabilježena su goveda koja prevladavaju u Galovu, a javljaju se i ovce/koze i svinje, prema kasnom neolitiku povećava se udio svinja i one su čak najbrojnije na Sopotu, dok na drugim nalazištima iz istog razdoblja uglavnom prevladavaju goveda. Iznimka je Slavča gdje je najviše ovaca/koza, no svinje i goveda su također brojni. Za razliku od Dalmacije, na gotovo svim nalazištima kontinentalne Hrvatske tijekom neolitika, a i u eneolitiku prevladavaju goveda, a također su brojne svinje, naročito u kasnom neolitiku. Ovce/koze, uz iznimke, bile su manje važne. Sporadično se javljaju i divlje životinje, najčešće srna i jelen (npr. Botić 2018; Radović 2014), a zabilježeni su i nalazi riječnih riba, primjerice u Galovu i u Sopotu. Uzgoj i upotreba biljaka ne razlikuje se od Dalmacije i također su prisutne iste vrste domesticiranih žitarica, mahunarki i divlje voće (npr. Reed 2017).

Kao i u Dalmaciji među ostalcima lipida iz keramike i u istočnoj Hrvatskoj prevladavaju ostatci adipoznih masti preživača. Nije ih moguće pripisati određenoj vrsti životinje, no s obzirom na ostatke faune malo je veća vjerojatno da su pripadale govedima. Jedino su u Čepinskim Martincima najbrojniji ulomci s ostalcima masti nepreživača, no zbog dosta kontaminacija i malog broja analiziranih posuda treba ih uzeti s rezervom. Ostatci nepreživača zabilježeni su još samo na kasnoneolitičkim nalazištima Slavči i Bapskoj-Gradcu što pokazuje da su i svinje u to vrijeme imale veće značenje, koje se moglo produžiti i u vrijeme lasinjske kulture. Na nekoliko ulomaka iz vremena eneolitičke kulture Retz-Gajary (Ivandvor i Čeminac-Vakanjac)



zabilježene su i mliječne masti, na tri ulomka i pomiješane s biljnim ostacima vjerojatno lisnatih biljaka, a mliječna je mast također zabilježena i na ulomku iz Vinkovaca – tela Tržnice iz vremena ranoga neolitika, no taj rezultat treba uzeti s rezervom zbog problema s razdvajanjem masnih kiselina. Ipak, s obzirom na dokazano postojanje iskorištavanja goveda za mužnju u ranom neolitiku na području Panonske nizine, ovakav rezultat nije neobičan i mogao bi se očekivati te je potrebno analizirati mnogo veći broj posuda. Nema dokaza za upotrebu mliječnih proizvoda iz vremena kasnoga neolitika.

Biljni ostaci zabilježeni su na nekoliko ulomaka keramičkih posuda samostalno i u mješavinama sa životinjskim i mliječnim mastima i to od ranoga neolitika do eneolitika. S obzirom na to da ne postoje specifični biomarkeri za žitarice najvjerojatnije se radilo o ostacima lisnatog povrća, a u nekim slučajevima s dehidroabietičnom kiselinom moguće i smole, primjerice od biljka srodnih pistaciji (Rageot i sur. 2015). Posljednji su zabilježeni posebno u eneolitiku.

Mogući ostaci pčelinjeg voska zabilježeni su u kasnom neolitiku i eneolitiku, a u mješavini sa životinjskom masti moguće i u ranom neolitiku (Galovo), no oni nisu sigurno potvrđeni ni na jednoj posudi.

Male razlike u prehrani vidljive su između Dalmacije i istočne Hrvatske, te između ranoga i kasnoga neolitika i eneolitika u istočnoj Hrvatskoj, dok su u Dalmaciji one veoma suptilne i vidljive su samo u ostacima faune, a ne u ostacima lipida iz keramike.

Masti nepreživača (svinje) nisu pronađene u Dalmaciji, no u istočnoj Hrvatskoj javljaju se u kasnom neolitiku i ranom eneolitiku. Mliječne masti pronađene su u Dalmaciji tijekom čitavoga neolitika, dok su u istočnoj Hrvatskoj zabilježene u većoj mjeri tek u eneolitiku te nesigurno na jednom ulomku iz ranoga neolitika. Masti preživača prevladavaju u svim razdobljima na svim područjima, no iz faunalnih ostataka vidi se da u Dalmaciji prevladavaju ovce/koze, a u kontinentalnoj Hrvatskoj goveda. Razlike u ostacima biljaka nisu vidljive.

Tablica 6.1. Tvari (organski ostatci) prisutne u keramičkim posudama

	<b>Dalmacija</b>					<b>Istočna Hrvatska</b>				
	Adipozna mast preživača	Mliječna mast	Nepreživači (svinje)	Biljni ostatci	Pčelinji vosak	Adipozna mast preživača	Mliječna mast	Nepreživači (svinje)	Biljni ostatci	Pčelinji vosak
<b>Rani neolitik</b>	+	+	-	+	+?	+	+?	-	+	+?
<b>Kasni neolitik</b>	+	+	-	+	-	+	-	+	+	+?
<b>Eneolitik</b>	/	/	/	/	/	+	+	+	+	+?

## 6.5. UPOTREBA POSUDA

Da su se keramičke posude upotrebljavale za čuvanje, pripremanje i posluživanje hrane jasno je samo po sebi, no jesu li određene posude imale točno određenu svrhu kao što je čuvanje ili kuhanje samo određene vrste namirnice pitanje je na koje je teže odgovoriti. Nažalost, u ovom je radu uzorak, posebno za neka razdoblja, premalen, a premalen je i broj posuda određenih oblika.



Slika 6.13. Izbor keramičkih ulomaka: a. Bapska-Gradac (cjedilo), b. Čista Mala-Velištak (polukuglasta posuda), c. Galovo, d. Konjevrate, e. Pokrovnik (polukuglasta posuda), f. Vinkovci-tel Tržnica (polukuglasta posuda s-profila)

U **Dalmaciji** je najviše polukuglastih zdjela s ostacima lipida, ukupno 5, a sadržavale su životinjske masti, uključujući i adipoznu mast preživača i mliječnu mast. Jedna zdjela cilindričnog vrata sadržavala je najvjerojatnije mješavinu mlijeka i biljnih ostataka. Najvjerojatnije životinjska mast prisutna je i na ulomku „žrtvenika“, no nemoguće je utvrditi njegovu namjenu. Budući da su različiti oblici zdjela najčešći oblik neolitičkih posuda za pretpostaviti je da su služile za čuvanje, pripremu i konzumaciju različitih vrsta hrane.

U **istočnoj Hrvatskoj** zabilježeno je mnogo više tipova posuda sa sačuvanim lipidima.

U **ranom neolitiku** (starčevačka kultura) lipidi su sačuvani u četiri zdjele, dvije polukuglaste s-profila s mješavinom životinjske masti i mogućeg pčelinjeg voska, mliječnom masti i dvije zdjele od kojih je jedna bikonična s adipoznim mastima preživača. Kao i u Dalmaciji ovaj je oblik najčešći u ranom neolitiku i upotrebljavao se za pripremu i konzumaciju različitih vrsta hrane.

Raspon oblika u **kasnom neolitiku** (sopotska i vinčanska kultura) je veći, no najviše je ostatka lipida i ovdje zabilježeno u različitim tipovima zdjela. U polukuglastim zdjelama zabilježeni su ostatci životinjskih masti, uključujući i preživače, ali i njihovu mješavinu s biljkama i moguće pčelinjim voskom. U polukuglastoj zdjeli s izljevom zabilježena je mast nepreživača, a u bikoničnoj zdjeli mast svinje.

U različitim tipovima lonaca pronađeni su ostatci adipozne masti preživača (lonci cilindričnog i stegnutog vrata) i nepreživača (svinje) i mješavine životinjski masti i biljnih ostataka. U tzv. „posudi za zalihe“, koja je zapravo vrsta lonca, pronađeni su tragovi adipozne masti preživača.

U dva cjedila (iz Bapske-Gradca) pronađeni su ostatci životinjske masti, u jednom možda pomiješanih s pčelinjim voskom, što se poklapa s uporabom cjedila zabilježenom u neolitiku srednje Europe (Roffet-Salque i sur. 2013) .

Tri tave sadržavale su ostatke adipoznih masti preživača, nepreživača i masti preživača ili mješavine životinjskih masti.

Prema dostupnim podacima vidi se da su se različiti oblici posuda (zdjele i lonci, a i drugi oblici – cjedila i tave) upotrebljavali za pripremu, spremanje i konzumaciju mesa, ali i drugih namirnica i ne može se primijetiti specijalizacija u upotrebi pojedinih oblika.

U **eneolitiku** se javlja još veći broj oblika posuda.

Analizirano je 5 žlica lasinjske kulture iz Čepinskih Martinaca i na tri je zabilježena mast svinje, na jednoj mješavina adipozne masti preživača i biljne masti te na jednoj vjerojatno životinjska mast. Žlice se svakako mogu povezati s konzumacijom hrane i logično je da su služile za hranu koja je sadržavala različite tipove životinjskih i biljnih masti i njihove mješavine.

Na nalazištima kulture Retz-Gajary najbrojniji tipovi posuda sa sačuvanim lipidima su lonci i zdjele. U zdjelama su pronađeni ostatci adipozne masti preživača (polukuglasta, bikonična s-profila i cilindričnog vrata), životinjske masti (polukuglasta), biljni ostatci (cilindričnog vrata i zdjela neodređenog tipa) i mješavina životinjskih masti i biljnih ostataka (bikonična)

U različitim vrstama lonaca pronađeni su ostatci adipozne masti preživača (trbušasti lonci i neodređeni tipovi lonaca), mješavine životinjskih masti i biljnih ostataka (voska i smole), mogući pčelinji vosak i mliječna mast (lonac stegnutog vrata i lonac ravnih stijenki).

Lonci su doista služili, kako im i ime sugerira, za pripremu (a moguće i čuvanje) hrane, no kao i za zdjele ne može se utvrditi određena namjena ili specijalizacija u njihovoj upotrebi.

U nekoliko vrčeva pronađeni su ostatci mliječne masti, adipozne masti preživača i nedefinirane životinjske masti. Vrčevi se obično smatraju oblicima posuda koje su služile za manipulaciju tekućinama kao što je mlijeko i ova je namjena bar u jednom slučaju potvrđena u Čemincu-Vakanjcu.

U šalicama su pronađeni ostatci mliječnih masti i mješavina životinjskih masti i biljnih ostataka, a one su svakako služile za konzumaciju pića.

U jednoj tavi pronađena je moguća mješavina adipozne masti preživača i biljnih ostataka, a u cjedilu ostatci najvjerojatnije pčelinjeg voska, koji je moguće bio pomiješan sa životinjskom masti.

Kao ni u ranijim razdobljima, ni u eneolitiku se ne može primijetiti specijalizacija ili favoriziranje pojedinih oblika posuda za određenu namjenu te su različite vrste životinjskih i biljnih masti zabilježene i na loncima i zdjelama te na drugim oblicima posuda.

Ostatci mlijeka prisutni su u vrču i šalici koje se i povezuju s manipulacijom tekućinama, dok je najvjerojatnije pčelinji vosak zabilježen na cjedilu kao što je to bio i slučaj u kasnom neolitiku.

Za detaljniji uvid u ovu temu trebalo bi analizirati mnogo veći uzorak posuda i veće uzorke posuda istog tipa s istih i različitih nalazišta.

## 7. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Ovaj rad bavio se istraživanjem prehrane neolitičkog stanovništva na području današnje Hrvatske.

Obuhvatio je vremenski period čitavog neolitika na području istočne jadranske obale (kultura impreso-keramike, danilska/velolučka i hvarska kultura) i dijela kontinentalne, točnije istočne Hrvatske (starčevačka, sopotska i vinčanska kultura), a na području istočne Hrvatske obuhvatio je i period eneolitika (lasinjske kulture i kulture Retz-Gajary).

Glavna je pretpostavka bila da će se prehrana prapovijesnih ljudi razlikovati u vremenu (tijekom neolitika i eneolitika) i u prostoru (između Dalmacije i istočne Hrvatske) te će se razlike reflektirati i u organskim ostacima na keramičkim posudama. Ciljevi rada su bili dobiti nove rezultate analiza organskih ostataka iz keramike i kombinirati ih s poznatim podacima o prehrani (životinjski i biljni ostatci) i znanjima o tipologiji keramičkog materijala da bi se dobila potpunija slika o prehrani neolitičkih zajednica i kad je to moguće upotrebi pojedinih keramičkih oblika.

Također, nastojalo se utvrditi na koji način i u kojoj mjeri su organski ostatci očuvani na keramičkom materijalu, identificirati ih i pokušati utvrditi upotrebu mlijeka i mliječnih proizvoda te sve zajedno usporediti kroz prostor i vrijeme.

Analizirano je ukupno 180 ulomaka keramičkih posuda, a od njih je 127 ulomaka pripadalo vremenu neolitika, a 53 vremenu eneolitika. Od neolitičkih ulomaka, 55 ih je iz Dalmacije, a 73 iz istočne Hrvatske, svi eneolitički ulomci su iz istočne Hrvatske. 26 ulomaka pripada kulturi impreso-keramike (10 iz Pokrovnika, 10 iz Konjevrate, 6 iz Vele spile), 6 danilsko/velolučkoj kulturi (Vela Spila) i 23 hvarskoj kulturi (11 iz Čiste Male – Velištaka, 12 iz Vele spile), 21 ulomak je starčevačke kulture (9 iz Galova, 11 iz Vinkovaca – tel Tržnice), 20 ulomaka je sopotske kulture (10 iz Sopota, 10 iz Slavče) i 32 su ulomka vinčanske kulture, možda pomiješane sa sopotskom iz Bapske-Gradca. Od eneolitičkih ulomaka 5 pripada lasinjskoj kulturi iz Čepinskih Martinaca, te 48 kulturi Retz-Gajary (28 iz Čeminca-Vakanjca, 20 iz Ivandvora).

Lipidi su iz svih ulomaka ekstrahirani metodom direktne ekstrakcije kiselinom (prema Correa-Ascencio i Evershed 2014) i analizirani plinskom kromatografijom – masenom spektrometrijom, a na 63 odabrana ulomka analizirani su i izotopi <sup>13</sup>C na palmitinskoj i stearinskoj kiselini da bi se utvrdilo podrijetlo organskog ostatka, odnosno pripada li taj ostatak

adipoznoj ili mliječnoj masti preživača, nepreživačima ili moguće mješavinama. Rezultati analize izotopa uspoređivani su s podacima iz literature za susjedna područja kombiniranim s rezultatima dobivenim za moderne masti s područja Hrvatske koje su analizirane za potrebe ovoga rada.

Očuvanost lipida na keramičkim ulomcima prilično je dobra – ukupno 56% ulomaka ima sačuvanu značajnu količinu lipida ( $>5 \mu\text{g/g}$ ), prilikom bar jedne ekstrakcije. Analiza izotopa (GC-C-IRMS) napravljena je na 63 ulomka, odnosno 26% od ukupnih ili 62% od ulomaka sa značajnim udjelom lipida. Neki od ulomaka sa značajnom količinom lipida nisu izabrani za analizu izotopa zbog nekoliko razloga: kontaminacija ftalatima, previše palmitinske ili stearinske kiseline u odnosu na drugu ili nedostatak jedne od njih, profil koji upućuje na vosak ili su jednostavno morali biti odbačeni zbog drugih uzoraka koji su se činili zanimljivijima, a budžet nije dopuštao analizu jednih i drugih.

Očuvanost lipida bolja je u istočnoj Hrvatskoj (60%) nego u Dalmaciji (47,3%) što je bilo i za očekivati s obzirom na to da su mnoga istraživanja pokazala da je očuvanost lipida na istočnom Sredozemlju uglavnom prilično niska, a raste prema sjeveru i zapadu, pa tako i prema srednjoj Europi gdje je uglavnom veća od 50% (npr. Debono Spiteri 2012; Ethier i sur. 2017).

U Dalmaciji je najbolja očuvanost lipida u Veljoj Spili (70,8%, rani neolitik=100%, srednji neolitik=66,7%, kasni neolitik=66,7%), zatim u Pokrovniku i Konjevratama (40%), a najlošija je u Čistoj Maloj – Velištaku (9%), što je i najlošija očuvanost od svih nalazišta. U istočnoj Hrvatskoj najbolja je očuvanost u Čepinskim Martincima (100%, no uzorak je premalen, n=5) i u Slavči (90%), a slijede Čeminac – Vakanjac (71,4 %), Ivandvor (70 %), Sopot 50%, Bapska – Gradac (46,9 %), Vinkovci (42,9 %) i Galovo (33,3%).

Očuvanost lipida po razdobljima, pokazuje suprotnu sliku u Dalmaciji i u istočnoj Hrvatskoj. U Dalmaciji najviše je lipida sačuvano u ranom neolitiku, zatim u srednjem, a najmanje je sačuvano u kasnom neolitiku. U istočnoj Hrvatskoj pak očuvanost lipida raste od ranoga neolitika prema eneolitiku.

Ovakva slika očuvanosti rezultat je osim geografskog područja, starosti uzorka i vremena iskopavanja, načina na koji su se ulomci čuvali, i načina na koji su se posude tretirale pri izradi i upotrebljavale, što se u njima kuhalo ili držalo, ali i slučajnosti u odabiru uzorka. U suštini,

očuvanost lipida u keramičkoj posudi rezultat je svega što se s tom posudom događalo od njezine proizvodnje do analize (npr. Drieu 2017, 2019; Roffet-Salque 2018; Stacey 1999).

Najviše je lipida sačuvano na trbusima i obodima posuda koji su i najbrojniji. U dalmatinskim uzorcima najveća je učestalost očuvanih lipida na trbusima, dok je u istočnoj Hrvatskoj to u cijelim posudama (zbog velikih površina uzorkovanja) i zatim u obodima, što se slaže s preporukama da najviše lipida daju gornji dijelovi posuda. Nije moguće zaključiti da su fature posuda, njihove površine ili ukrasi utjecali na očuvanje lipida, iako se inače lipidi bolje sačuvaju u više poroznim posudama.

Od dalmatinskih uzoraka, samo je za 15 (27%) određen oblik posude i gotovo su svi polukuglaste zdjele. Oblik je određen za 80 (64%) posuda iz istočne Hrvatske, no najviše za kasni neolitik (Bapska-Gradac) i eneolitik. Od ovih su posuda lipidi sačuvani na 7 iz Dalmacije i 54 iz istočne Hrvatske.

U vrijeme ranoga neolitika na oba područja lipidi su najčešće sačuvani u različitim, uglavnom polukuglastim zdjelama koje su i najčešći oblik posuda u to vrijeme i sigurno su služile za pripremu ili konzumaciju hrane. Na ovim su oblicima zabilježene masti preživača, mliječne masti te mješavine životinjskih i mliječnih masti s biljnim ostatcima i mogućim pčelinjim voskom. U Dalmaciji je u kasnom neolitiku ista situacija, no uzorak određenih posuda je premalen.

U vrijeme kasnoga neolitika prisutan je veći broj tipova posuda, a različiti oblici (zdjele i lonci, a i drugi oblici – cjedila i tave) upotrebljavali su se za pripremu, spremanje i konzumaciju mesa, preživača i nepreživača, ali i drugih namirnica (biljnog podrijetla i pčelinjeg voska) i ne može se primijetiti specijalizacija u upotrebi pojedinih oblika.

Kao ni u ranijim razdobljima, ni u eneolitiku se ne može primijetiti specijalizacija ili favoriziranje pojedinih oblika posuda za određenu namjenu te su različite vrste životinjskih i biljnih masti zabilježene i na loncima i zdjelama te na drugim oblicima posuda. Ostatci mlijeka prisutni u vrču i šalici koji se i povezuju s manipulacijom tekućinama, dok je najvjerojatnije pčelinji vosak zabilježen na cjedilu kao što je to bio i slučaj u kasnom neolitiku.

Za detaljniji uvid u ovu temu trebalo bi analizirati mnogo veći uzorak posuda i veće uzorke posuda istog tipa s istih i različitih nalazišta.



Tvari otkrivene analizom lipida ponešto se razlikuju u prostoru i vremenu, a reflektiraju i ono što je pronađeno u ostatcima životinjskih kostiju i biljnim ostatcima. Zapravo, bez kombinacije podataka iz arheološkog konteksta teško je pouzdano interpretirati rezultate kemijskih analiza.

U neolitiku u Dalmaciji u ostatcima faune prevladavaju ovce/koze na svim nalazištima, a sve ostale životinje prisutne su u gotovo zanemarivim količinama. U vrlo malim količinama javljaju se i divlje životinje, najčešće srna i jelen tijekom čitavog neolitika. Prema srednjem, a naročito kasnom neolitiku povećava se udio goveda i na kraju svinja. Od biljaka pronađene su žitarice (emmer, einkorn, heksaploidna pšenica, ječam), mahunarke (leća, grašak) i rijetko divlje voće (kupina, pistacija, drijen, šipak, bazga) i ne uočavaju se promjene od ranoga prema kasnome neolitiku.

Lipidi pronađeni u keramičkim posudama uklapaju se u ovakvu sliku. Tijekom cijelog neolitika javljaju se ostatci životinjske masti, a kad su mogli biti identificirani pripadali su adipoznoj masti preživača, najvjerojatnije ovce/koze. Osim toga zabilježeni su i ostatci mliječnih masti (iz mlijeka i mliječnih proizvoda kao što su sir i jogurt) u Pokrovniku, Konjevratama i Veloj spili u ranom i kasnom neolitiku, koji potvrđuju da su neolitički stanovnici jadranske obale upotrebljavali svoja stada i za meso i za mužnju.

Zabilježeni su i mogući ostatci lisnatih biljaka iz roda *Brassica* (npr. kupus, kelj, cvjetača, brokula, repa) u kombinaciji sa životinjskim mastima u Pokrovniku i Veloj spili, te u mješavini s mliječnim mastima u Veloj spili.

Na jednom uzorku iz ranoga neolitika Vele spile zabilježen je i mogući ostatak pčelinjeg voska, no on nije potvrđen zbog vrste ekstrakcije.

U istočnoj Hrvatskoj dobiveni su drukčiji rezultati. U ranom neolitiku prevladavaju goveda, a javljaju se i ovce/koze i svinje, prema kasnom neolitiku povećava se udio svinja i one su čak najbrojnije na Sopotu, dok na drugim nalazištima iz istog razdoblja uglavnom prevladavaju goveda. Iznimka je Slavča gdje je najviše ovaca/koza, no svinje i goveda su također brojni. Za razliku od Dalmacije, na gotovo svim nalazištima kontinentalne Hrvatske tijekom neolitika, a i u eneolitiku prevladavaju goveda, a također su brojne svinje, naročito u kasnom neolitiku. Javljaju se i divlje životinje, najčešće srna i jelen, no u vrlo malom broju. Uzgoj i upotreba biljaka ne razlikuje se od Dalmacije i prisutne su identične vrste domesticiranih žitarica, mahunarki i divlje voće.

Kao i u Dalmaciji među ostacima lipida iz keramike i u istočnoj Hrvatskoj prevladavaju ostaci adipoznih masti preživača. Nije ih moguće pripisati određenoj vrsti životinje, no s obzirom na ostatke faune malo je veća vjerojatno da su pripadale govedima. U Čepinskim Martincima najbrojniji su ulomci s ostacima masti nepreživača, no zbog dosta kontaminacija i malog broja analiziranih posuda treba ih uzeti s rezervom. Ostaci nepreživača zabilježeni su na kasnoneolitičkim nalazištima Slavči i Bapskoj-Gradcu što pokazuje da su i svinje u to vrijeme imale veće značenje. Na nekoliko ulomaka iz vremena eneolitičke kulture Retz-Gajary (Ivandvor i Čeminac-Vakanjac) pronađene su i mliječne masti, a mliječna je mast pronađena i na ulomku iz Vinkovaca – tel Tržnice iz vremena ranoga neolitika, no taj rezultat treba uzeti s rezervom i za sigurniji dokaz trebalo bi analizirati veći broj posuda. Nema dokaza za upotrebu mliječnih proizvoda iz vremena kasnoga neolitika.

Biljni ostaci zabilježeni su na nekoliko ulomaka keramičkih posuda samostalno i u mješavinama sa životinjskim i mliječnim mastima i to od ranoga neolitika do eneolitika, a najvjerojatnije se radilo o ostacima lisnatog povrća, a u nekim slučajevima s dehidroabietičnom kiselinom moguće i smole.

Mogući ostaci pčelinjeg voska zabilježeni su u kasnom neolitiku i eneolitiku, a u mješavini sa životinjskom masti moguće i u ranom neolitiku (Galovo), no oni nisu sigurno potvrđeni ni na jednoj posudi.

Prehrana prapovijesnih ljudi s područja današnje Hrvatske sastojala se uglavnom od hrane koju su sami uzgojili, no ponekad su ju nadopunjavali lovom i skupljanjem. Uključivala je meso različitih životinja (najčešće ovce/koze, goveda i svinje, ovisno o području i razdoblju), žitarice, mahunarke, voće i lisnato povrće, moguće i med, a možda i ribu. Tragovi ovih namirnica pronađeni su u ostacima faune, karboniziranim biljnim ostacima i organskim ostacima apsorbiranim u keramičke posude. Ostaci lipida iz keramike uključuju i ostatke mlijeka (i/ili mliječnih proizvoda), lisnatog povrća i pčelinjeg voska (meda) koje je gotovo nemoguće detektirati na neki drugi način. Miješanje ostataka iz različitih izvora u istim posudama daju nam uvid u ono što se moglo pripremati i jesti zajedno, ili barem u činjenicu da se neka posuda upotrebljavala više puta za kuhanje različitih jela.

Razlike u prehrani između Dalmacije i istočne Hrvatske uglavnom se ogledaju u prevlasti ovce/koze u Dalmaciji i goveda u istočnoj Hrvatskoj. U ostacima lipida iz Dalmacije nisu zabilježene masti nepreživača (svinja), iako su svinje zabilježene u ostacima faune te je ondje upotreba mlijeka imala veću važnost nego u istočnoj Hrvatskoj i dokazana je tijekom čitavog

neolitika. U Dalmaciji su razlike u vremenu vrlo suptilne i nisu zabilježene u ostacima lipida, dok su u istočnoj Hrvatskoj vidljivije. Masti nepreživača (svinje) pronađene su samo u kasnom neolitiku i ranom eneolitiku, što pokazuje da su u to vrijeme imale veću važnost, no u ostacima faune postoje i prije i kasnije. Mliječne masti pronađene su u tek u eneolitiku te nesigurno na jednom ulomku iz ranoga neolitika. To ipak ne dokazuje da se mlijeko i mliječni proizvodi uopće nisu upotrebljavali i u međuvremenu, naime postoji mogućnost da su se za rukovanje tim namirnicama upotrebljavale posude od nekog drugog materijala ili da je upotreba jednostavno bila mnogo manja nego u Dalmaciji i zbog toga nije zabilježena.

Razlike u ostacima biljaka nisu vidljive ni kroz prostor ni vrijeme, a divlje životinje ni riba (morska ili slatkovodna) nisu zabilježeni ni na jednom ulomku keramike.

Različite analize organskih ostataka na arheološkom materijalu sve su popularnije posljednjih godina jer je brzi razvoj tehnologije omogućio i razvoj cijelog niza metoda koje se iz dana u dan razvijaju i poboljšavaju. Jedna od tih metoda je i analiza lipida iz keramičkih posuda. U okviru ovoga rada prvi je put na ovaj način analiziran veliki uzorak keramike s više lokaliteta što je omogućilo otkrivanje tvari koje je gotovo nemoguće detektirati na druge načine kao što ostaci mliječne masti, odnosno mlijeka i mliječnih proizvoda, pčelinjeg voska ili lisnatog povrća što uvelike dopunjuje saznanja o prehrani neolitičkih populacija koja su dostupna iz drugih izvora (npr. životinjske kosti, karbonizirani biljni ostaci), a ponekad i o upotrebi posuda. Ovaj bi rad trebao biti samo početak. Keramika s hrvatskih nalazišta pokazala je puno potencijala za daljnja istraživanja jer je očuvanost lipida dobra, a pronađene tvari zanimljive. Da bi se dobili pouzdaniji i bolji rezultati potrebno je analizirati još veći uzorak s više nalazišta, više tipova posuda, a također i analize lipida s pomoću plinske kromatografije-masene spektrometrije i GC-C-IRMS-a kombinirati s drugim analizama organskih ostataka kao što su primjerice analize proteina, ali i drugih molekula koje mogu pomoći pri interpretaciji rezultata dobivenih analizama lipida, ali i pokazati da oni nisu uvijek sasvim točni te njihovoj interpretaciji uvijek treba pristupiti oprezno i nikad ne izgubiti iz vida arheološki kontekst.

## 8. BIBLIOGRAFIJA

Aillaud 2001

Aillaud, S., 2001. *Field and laboratory studies of diagenetic reactions affecting lipid residues absorbed in unglazed archaeological pottery vessels*, doktorska disertacija, University of Bristol.

Arandelović-Garašanin 1954

Arandelović-Garašanin, D. 1954. *Starčevačka kultura*, Ljubljana.

Archer i sur. 2005

Archer, N. E., Charles, Y., Elliot, J. A., Jickells, S., 2005. Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface, *Forensic Science International* 154: 224–239.

Balen 2005

Balen, J., 2005. *Sarvaš - neolitičko i eneolitičko naselje*, Zagreb : Arheološki Muzej u Zagrebu.

Balen 2008

Balen, J., 2008. Kronologija srednjeg eneolitika, *Vjesnik arheološkog muzeja u Zagrebu*, 3.s., XLI, 17–35.

Balen 2009

Balen, J., 2009. Apsolutni datumi sa zaštitnih istraživanja na prostoru Slavonije kao prilog poznavanju kronologije srednjeg eneolitika, *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, XLI; 17-35

Balen 2010

Balen, J., 2010. *Eneolitičke kulture na prostoru istočne Hrvatske*, doktorska disertacija, Zagreb, Filozofski fakultet.

Balen i Čataj 2014

Balen, J., Čataj L., 2014. Sopotska kultura, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J., Hršak, T., Šošić Klindžić, R. (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu ; Muzej Slavonije Osijek ; Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Balen i Gerometta 2011

Balen, J., Gerometta, K., 2011. Nalazi žrtvenika i figuralne plastike starčevačke kulture s lokaliteta Tomašanci – Palača, *Panonski prapovijesni osviti*, Zbornik radova posvećen Korneliji Minichreiter uz 65. obljetnicu života, Dizdar, M. (ur.). Zagreb, Institut za arheologiju, 83-103.

Balen i Potrebica 2005

Balen, J., Potrebica, H. 2005. Nalazište Radovanci u Požeškoj kotlini, u: *Od Sopota do Lengyela*, Tomaž, A. (ur.), Koper, 21-27.

Barker i sur. 2012

Barker, A., Venables, B., Stevens Jr., S. M., Seeley, K. V., Wang, P., Wolverton, S., 2012. An Optimized Approach for Protein Residue Extraction and Identification from Ceramics after Cooking, *Journal of Archaeological Method and Theory*, 19, 407-439.

Bartosiewicz 2005

Bartosiewicz, L., 2005. Plain Talk: animals, environment and culture in the Neolithic of the Carpathian Basin and adjacent areas, u: *(Un)settling the Neolithic*, Bailey, D., Whittle, A., Cummings, V. (ur.), Oxbow books, Oxford

Batović, 1979

Batović, Š., 1979. Jadranska zona, u: A. Benac (ur.), *Praistorija jugoslavenskih zemalja II: Neolitsko doba*, Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine, Sarajevo, 471-634.

Beck i sur. 1989

Beck, W.A., Clarke, A. and Head, L., 1989. Plants in Australian Archaeology, *Tempus*, Vol. 1, Anthropology Museum, University of Queensland, St. Lucia.

Bekić 2006

Bekić, L., 2006. *Zaštitna arheologija u okolici Varaždina / Rescue archaeology in the Varaždin environs*, Zagreb.

Bognar-Kutzian 1972

Bognar-Kutzian, I., 1972. *Early Copper Age Tiszapolgar Culture in the Carpathian Basin*, Akademiai Kiado, Budimpešta.

Bogucki 1984

Bogucki, P. I., 1984. Ceramic Sieves of the Linear Pottery Culture and Their Economic Implications, *Oxford Journal of Archaeology* 3 (1), 15-30

Bökönyi 1974

Bökönyi, S., 1974. *History of domestic mammals in central and eastern Europe*, Akadémiai Kiado, Budimpešta.

Bonsall i sur. 2013

Bonsall, C., Mlekuž, D., Bartosiewicz, L., Pickard, C., 2013. Early Farming adaptations of the Northeast Adriatic Karst, u: *The Origins and Spread of Domestic Animals in Southwest Asia and Europe*, Colledge, S., Conolly, J., Dobney, K. Manning, K., Shennan, S. (ur.), Left Coast Press, Walnut Creek, California.

Borić 2009

Borić, D., 2009. Absolute Dating of Metallurgical Innovations in the Vinča Culture of the Balkans, u: *Metals and Societies Studies in honour of Barbara S. Ottaway*, Kienlin, T. L., Roberts, B. (ur.), Univeritãtforschungen zur Prãhistorischen Archãologie, Band 169, Bonn, 191-245.

Borić 2015

Borić, D., 2015. The End of the Vinča World: Modelling the Neolithic to Copper Age Transition and the Notion of Archaeological Culture, u: *Chronologies, Lithics and Metals: Late Neolithic and Copper Age in the Eastern Part of the Carpathian Basin and the Balkans*, Hansen, S., Raczky, P., Anders, A., Reingruber, A (ur.), Archãologie in Eurasien, Verlag Marie Leidorf

Borić i sur. 2018

Borić, D., Hanks, B., Šljivar, D., Kočić, M., Bulatović, J., Griffiths, S., Doonan, R., Jacanović, D., 2018. Enclosing the Neolithic World, A Vinča Culture Enclosed and Fortified Settlement in the Balkans, *Current Anthropology*, 59 (3), 336-346.

Borojević i sur. 2008

Borojević, K., Forenbaier, S., Kaiser, T., Berna, F., 2008. Plant Use at Grapčeva Cave and in the Eastern Adriatic Neolithic. *Journal of Field Archaeology*, 33 (3), 279-303.

Botić 2016

Botić, K., 2016. Neolithisation of Sava-Drava-Danube interfluvium at the end of the 6600–6000 BC period of Rapid Climate Change: a new solution to an old problem, *Documenta praehistorica*, XLIII, 183-207.

Botić 2018

Botić, K., 2018. Wild game in the early Neolithic diet – supplement or the survival strategy? Some examples from north Croatian Starčevo culture sites, u: *Subsistence strategies in the Stone Age, direct and indirect evidence of fishing and gathering : proceedings*, Lozovskaia, O. B., Vibornov, A., Dolbinova, E. B. (ur.), St. Petersburg : IIMK RAN, 2018., 55-57.

Brusić 1978

Brusić, Z., 1978. Prehistorijski i antički nalazi u šibenskoj okolici, u : *Novija i neobjavljena istraživanja u Dalmaciji*, Znanstveni skup, Vodice, 10-13.V. 1976., *Izdanja Hrvatskog arheološkog društva*, 3, Split, 25-34.

Brusić 2008

Brusić, Z., 2008. *Pokrovnik – naselje iz neolitika*. Muzej grada Šibenika, Šibenik.

Budja 2014;

Budja, M., 2014. Neolithic pottery and the biomolecular archaeology of lipids, *Documenta Praehistorica*, 41, 195–224.

Budja i sur. 2013

Budja, M., Ogrinc, N., Žibrat Gašparič, A., Potočnik, D., Žigon, D. and Mlekuž, D., 2013. Transition to farming – transition to milk culture: Mala Triglavca case study, *Documenta Praehistorica*, 40, 97–118.

Burger i sur. 2007

Burger, J., Kirchner, M., Bramanti, B., Haak, W., Thomas, M. G., 2007. Absence of the lactase-persistence-associated allele in early Neolithic Europeans, *Proceedings of National Academy of Science*, 104 (10), 3736-3741.

Burić 2009

Burić, M., 2009. Crtice o povijesti arheološkog istraživanja Gradca u Bapskoj i njegovih istraživača, *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, 3.s., XLII, 489–507.

Burić 2011

Burić, M., 2011. *Gradac u Bapskoj – slika života istočne Hrvatske prije 7000 godina*, Filozofski fakultet, Zagreb.

Burić 2014

Burić, M., 2014. Vinčanska kultura, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J; Hršak, T; Šošić-Klindžić, R (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu, Muzej Slavonije Osijek, Filozofski Fakultet, Zagreb.

Burić 2013/2014

Burić, M., 2013/2014. Komadići i fragmenti: Bapska nakon Stojana Dimitrijavića, *Opuscula archaeologica*, 37/38, 407-418.

Burić 2015

Burić, M., 2015. Problems of the Late Neolithic Absolute Chronology in Eastern Croatia, *Archäologie in Eurasien*, Vol. 31, 143 - 156

Carrer i sur. 2016

Carrer, F., Colonese, A. C., Lucquin, A., Petersen Guedes, E., Thompson, A., Walsh, K., Reitmaier, T., Craig, O. E., 2016., Chemical analysis of pottery demonstrates prehistoric origin for high-altitude Alpine dairying, *PLoS ONE* 11, e0151442

Chapman i sur. 1996

Chapman, J., Shiel, R., Batović, Š., 1996. *The Changing Face of Dalmatia, Archaeological and Ecological Studies in a Mediterranean Landscape*, London.

Charters i sur. 1993

Charters, S., Evershed, R. P., Goad, L. J., Leyden, A., Blinkhorn, P. W., Denham, M, V., 1993. Quantification and Distribution of Lipid in Archaeological Ceramics, Implications for Sampling Potsherds for Organic Residue Analysis and the Classification of Vessel Use, *Archaeometry*, 35/2, 211-223.

Charters i sur. 1995

Charters, S., Evershed, R. P., Blinkhorn, P.W., Denham, V. 1995. Evidence for the mixing of fats and waxes in archaeological ceramics,“ *Archaeometry* 37, 1 (1995), 113-127.



Charters i Evershed 1997

Charters, S., Evershed, R. P. 1997. „Simulation Experiments for Determining the Use of Ancient Pottery Vessels: the Behaviour of Epicuticular Leaf Wax During Boiling of a Leafy Vegetable“, *Journal of Archaeological Science* (1997) 24, 1–7.

Ciglar 2013

Ciglar, I., 2013. *Zamarkova-Senekovič*, Zbirka Arheologija na avtocestah Slovenije, 32, Ljubljana : Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije.

Çilingiroğlu 2005

Çilingiroğlu, C., 2005. The Concept of „Neolithic Package“: considering its meaning and applicability, *Documenta Praehistorica*, 32, 1-13.

Colonese i sur. 2017

Colonese, A. C., Lucquin, A., Guedes, E. P., Thomas, R., Best, J., Fothergill, B. T., Sykes, N., Foster, A., Miller, H., Poole, K., Maltby, M., Von Tersch, M., Craig, O. E., 2007. The identification of poultry processing in archaeological ceramic vessels using in-situ isotope references for organic residue analysis, *Journal of Archaeological Science*, 78, 179-192.

Colonese i sur. 2017a

Colonese, A. C., Hendy, J., Lucquin, A., Speller, C. F., Collins, M. J., Carrer, F., Gubler, R., Kühn, M., Fischer, R., Craig, O. E., 2017. New criteria for the molecular identification of cereal grains associated with archaeological artefacts, *Scientific Reports*, 7: 6633, DOI:10.1038/s41598-017-06390-x

Condamin i sur. 1976

Condamin, J., Formenti, F., Metais, M. O., Michel, M., Blond, P., 1976. The application of gas chromatography to the tracing of oil in ancient amphorae. *Archaeometry*, 18, 195-201.

Connan i sur. 2004

Connan, J., Nieuwenhuys O.P., van As, A., Jacobs, L., 2004. Bitumen in early ceramic art: bitumen-painted ceramics from Late Neolithic Tell Sabi Abyad (Syria), *Archaeometry*, 46 (1), 115–24.

Copley i sur. 2003

Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Docherty, G., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., 2003. Direct chemical evidence for widespread dairying in prehistoric Britain, *Proceedings of National Academy of Science*, 100 (4), 1524-1529.

Copley i sur. 2005

Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Aillaud, S., Mukherjee, A. J., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., 2005. Processing of milk products in pottery vessels through British prehistory, *Antiquity* 79, 895-908.

Copley i sur. 2005a

Copley, M. S., Berstan, R., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., 2005. Dairying in antiquity. II. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Bronze Age, *Journal of Archaeological Science* 32, 505–521.

Copley i sur. 2005b

Copley, M. S., Berstan, R., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P. 2005, Dairying in antiquity. I. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Iron Age, *Journal of Archaeological Science* 32, 485–503.

Copley i sur. 2005c

Copley, M. S., Berstan, R., Mukherjee, A. J., Dudd, S. N., Straker, V., Payne, S., Evershed, R. P., 2005. Dairying in antiquity. III. Evidence from absorbed lipid residues dating to the British Neolithic, *Journal of Archaeological Science* 32, 523-546.

Copley i sur. 2004

Copley, M. S., Hansel, F. A., Evershed, R. P., 2004. Organic residue evidence for the processing of marine animal products in pottery vessels from the pre-colonial archaeological site of Kasteelberg D east, South Africa, *South African Journal of Science*, 100, 279-283.

Correa-Ascencio i Evershed 2014

Correa Ascencio, M., Evershed, R. P., 2014. High throughput screening of organic residues in archaeological potsherds using direct acidified methanol extraction. *Analytical Methods*, 2.1.2014. [www.rsc.org/methods](http://www.rsc.org/methods)

Craig i sur. 2000

Craig, O., Mulville, J., Pearson, M. P., Sokol, R., Gelsthorpe, K., Stacey, R., Collins, M., 2000. Archaeology: detecting milk proteins in ancient pots, *Nature*, 408, 312-312.

Craig i sur. 2003

Craig, O. E., Chapman, J., Figler, A., Patay, P., Taylor, G., Collins, M. J., 2003. 'Milk Jugs' and Other Myths of the Copper Age of Central Europe, *European Journal of Archaeology* 6 (3), 251–265.

Craig i sur. 2005.

Craig, O. E., Chapman, J., Heron, C., Willis, L. H., Bartosiewicz, L., Taylor, G., Whittle, A., Collins, M., 2005. Did the First Farmers of Central and Eastern Europe Produce Dairy Foods? *Antiquity*, 79, 882-874.

Craig i sur. 2007

Craig, O. E., Forster, M., Andersen, S. H., Koch, E., Crombe, P., Milner, N. J., Stern, B., Bailey, G. N., Heron, C. P., 2007. Molecular and isotopic demonstration of the processing of aquatic products in northern European prehistoric pottery, *Archaeometry*, 49, 135-152.

Craig i sur. 2011.

Craig, O. E., Steele, V., Fischer, A., Sönke, H., Søren, H. A., Donohoe, P., Glykou, A., Saul, H., Jones, D. M., Koch, E., Heron, C., 2011. Ancient lipids reveal continuity in culinary practices across the transition to agriculture in northern Europe, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1-6.

Craig i sur. 2012

Craig, O.E., C., Allen, R. B., Thompson, A., Stevens, R. E., Steele, V. J., Heron, C., 2012. Distinguishing wild ruminant lipids by GC-C-IRMS, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 31.8.2012., <https://doi.org/10.1002/rcm.6349>

Craig i sur. 2013

Craig, O. E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Tache, K., Clarke, L., Thompson, A., Altoft, D. T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, K., Jordan, P. D., 2013. Earliest evidence for the use of pottery, *Nature*, 496 (7445), DOI: 10.1038/nature12109

Curry 2013

Curry, A., 2013. The Milk Revolution, *Nature* 500, 20-22.

Čataj 2014

Čataj, L. 2014. Middle Eneolithic Lasinja and Retz-Gajary cultures in northern Croatia – development of chronology, u: *The Neolithic and Eneolithic in Southeast Europe, New Approaches to Dating and Cultural Dynamics in the 6th to 4th Millenium BC*, Prähistorische Archäologie in Südosteuropa, Band 28, Schier, W., Draşovean, F. (ur.), Rahden/Westf., 397-408.

Čataj 2009

Čataj, L., 2009. *Josipovac Punitovački–Veliko polje i Zaštitna arheološka istraživanja na trasi autoceste A5, Eneolitičko, brončanodobno i srednjovjekovno naselje*, Hrvatski restauratorski zavod, Zagreb.

Čataj 2016

Čataj, L., 2016. Lasinja, Retz-Gajary and Boleráz? Radiocarbon dates and the sequence of Copper Age Cultures in Central Croatia, u: *Centenary of Jaroslav Palliardi's Neolithic and Aeneolithic Relative Chronology*, Kovárník, J. (ur.), 181-192.

Čečuk i Radić, 2005

Čečuk, B., Radić, D., 2005. Vela spila. Višeslojno pretpovijesno nalazište – Vela Luka, otok Korčula, Centar za kulturu Vela Luka.

Debono Spiteri 2012

Debono Spiteri, C. 2012. *Pottery use at the transition to agriculture in the western Mediterranean: evidence from biomolecular and isotopic characterisation of organic residues in Impressed/Cardial Ware vessels*, doktorska disertacija, University of York.

Debono Spiteri i sur. 2011

Debono Spiteri, C., Heron, C., Craig, O., 2011. Characterising surviving residues from archaeological ceramics: a biomolecular approach, u: *Archaeological ceramics: a review of current research*, Sarcella, S. (ur.) Oxford, BAR International Series S2193, Archaeopress.

Dimitrijević 1968

Dimitrijević, S., 1968. *Sopotsko-lendelska kultura*. Zagreb, Arheološki institut Filozofskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Dimitrijević 1969

Dimitrijević, S. 1969. Starčevačka kultura u slavonsko-srijemskom prostoru i problem prijelaza starijeg u srednji neolit u srpskom i hrvatskom Podunavlju, u: *Simpozij Neolit i eneolit u Slavoniji*. Vukovar 1969, 7–84.

Dimitrijević 1970

Dimitrijević, S. 1970. Neolit u Slavoniji i Srijemu, u: *Prvi znanstveni sabor Slavonije i Baranje*, Osijek 1970, 23–60.

Dimitrijević 1974

Dimitrijević, S., 1974. Problem stupnjevanja starčevačke kulture s posebnim obzirom na doprinos južnopanonskih nalazišta rješavanju ovog problema, u: *Počeci ranih zemljoradničkih kultura u Vojvodini i srpskom Podunavlju*, Beograd, 59–121.

Dimitrijević 1979

Dimitrijević, S., 1979. Sjeverna zona, u: *Praistorija jugoslavenskih zemalja II: neolitsko doba*, Benac, A. (ur.), 229-360, Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine, Centar za balkanološka ispitivanja, Sarajevo.

Dimitrijević 1979a

Dimitrijević, S., 1979. Arheološka topografija i izbor arheoloških nalaza s vinkovačkog tla u: *Corolla memoriae Iosepho Brunšmid dicata*, Vinkovci, 133–200, 269–282.

Dimitrijević 1979b

Dimitrijević, S., 1979. Lasinjska kultura, u: *Praistorija jugoslavenskih zemalja III: eneolitsko doba*, Benac, A. (ur.), Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine, Centar za balkanološka ispitivanja, Sarajevo, 137-182.

Dimitrijević 1979c

Dimitrijević, S., 1979. Retz-Gajary kultura, u: *Praistorija jugoslavenskih zemalja III: eneolitsko doba*, Benac, A. (ur.), Akademija nauka i umjetnosti Bosne i Hercegovine, Centar za balkanološka ispitivanja, Sarajevo, 343-366.

Dizdar i Krznarić Škrivanko 1999/2000

Dizdar, M., Krznarić Škrivanko, M., 1999/2000. Prilog poznavanju arhitekture starčevačke kulture u Vinkovcima, *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, 3.s., XXXII-XXXIII, 7-22.

Dizdar, Janošić i Krznarić Škrivanko 1999

Dizdar, M., Janošić, I., Krznarić Škrivanko, M., 1999. *Vinkovci u svijetu arheologije*. Vinkovci, Gradski muzej Vinkovci.

Drieu 2017

Drieu, L., 2017. *Fabrication et usages des poteries durant le Néolithique et la Protohistoire en Europe: les apports de l'archéologie biomoléculaire*, doktorska disertacija, Archéologie et Préhistoire, Université Côte d'Azur, Francuska

Drieu i sur. 2019

Drieu, L., Horgnies, M., Binder, D., Pétrequin, P., Pétrequin, A.-M., Peche-Quilichini, K., Lachenal, T., Regert, M., 2019. Influence of porosity on lipid preservation in the wall of archaeological pottery, *Archaeomotery*, <https://doi.org/10.1111/arc.12479>

Dudd i Evershed 1998

Dudd, S. N., Evershed, R. P., 1998. Direct Demonstration of Milk as an Element of Archaeological Economies, *Science* 282, 1478-1481.

Dudd 1999

Dudd, S. N., 1999. Molecular and Isotopic Characterisation of Animal Fats in Archaeological Pottery, doktorska disertacija, University of Bristol

Dudd i sur. 2003

Dudd, S. N., Evershed, R. P., Levine, M. A., 2003. Organic residue analysis of lipids in potsherds from the early Eneolithic settlement of Botai, Kazakhstan, u: *Prehistoric steppe adaptation and the horse*. Cambridge, Levine, M. A., Renfrew, C., Boyle, K. (ur.), McDonald Institute for Archaeological Research, 45-54.

Dunne i sur. 2012

Dunne, J., Evershed, R. P., Salque, M., Cramp, L., Bruni, S., Ryan, K., Biagetti, S., Di Lernia, S., 2012. First dairying in green Saharan Africa in the fifth millennium BC. *Nature* 486, 390-394.

Dunne i sur. 2013

Dunne, J., Evershed, R. P., Cramp, L., Bruni, S., Biagetti, S., di Lernia, S., 2013. The beginnings of dairying as practised by pastoralists in 'green' Saharan Africa in the 5th millennium BC, *Documenta Praehistorica*, XL, 119-130.

Dunne i sur. 2016;

Dunne, J., Mercuri, A. M., Evershed, R. P., Bruni, S., di Lernia, S., 2016. Earliest direct evidence of plant processing in prehistoric Saharan pottery, *Nature Plants*, 16194, DOI: 10.1038/nplants.2016.194

Dunne i sur. 2017

Dunne, J., di Lernia, S., Chłodnicki, M., Kherbouche, F., Evershed, R. P., 2017. Timing and pace of dairying inception and animal husbandry practices across Holocene North Africa, *Quaternary International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2017.06.062>

Dunne i sur. 2018

Dunne, J., Evershed R. P., Heron, C., Brettell, R., Barclay, A., Smyth, J., Cramp, L. 2018. *Organic Residue Analysis and Archaeology Guidance for Good Practice*, Historic England

Đukić 2014

Đukić, A. 2014. Biljni ostaci s četiri novoistraživana lokaliteta Đakovštine, *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, 3.s., XLVII, 7-37.

Eerkens 2007

Eerkens, J. W., 2007. Organic Residue Analysis and the Decomposition of Fatty Acids in Ancient Potsherds, u: *Theory and Practice in Archaeological Residue Analysis*, Barbard, J., Eerkens, J. W. (ur.), BAR International Series 1650, Archaeopress, Oxford, 90-98.

Eglinton i Logan 1991

Eglinton, G., Logan, G. A., 1991. Molecular preservation, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B, 333, 315-328.

Ethier i sur. 2017

Ethier, J., Bánffy, E., Vuković, J., Leshtakov, K., Bacvarov, K., Rofet-Salque, M., Evershed, R. P., Ivanova, M., 2017. Earliest expansion of animal husbandry beyond the Mediterranean zone in the sixth millennium BC, *Scientific Reports*, 7 (1), kolovoz 2017., doi: DOI: 10.1038/s41598-017-07427-x

Evershed i sur. 1991

Evershed, R. P., Heron, C., Goad, L. J., 1991. Epicuticular wax components preserved in potsherds as chemical indicators of leafy vegetables in ancient diets, *Antiquity*, 65, 540-544.

Evershed 1992

Evershed, R. P., Heron, C., Charters, S., Goad, L. J., 1992. The survival of food residues: new methods of analysis, interpretation and application, *Proceedings of the British Academy*, 77, 187-208.

Evershed 1992a

Evershed, R. P., 1992. Gas Chromatography of lipids, u: *Lipid Analysis, A Practical Approach*, Hamilton, R. J., Hamilton, S. (ur.), Oxford University Press. 113-151.

Evershed 1992b

Evershed, R. P., 1992. Mass spectrometry of lipids, u: *Lipid Analysis, A Practical Approach*, Hamilton, R. J., Hamilton, S., (ur.), Oxford University Press. 263-308.

Evershed 1993

Evershed, R., 1993. Biomolecular Archaeology and Lipids, *World Archaeology*, 25/1, 74-93.

Evershed i sur. 1994.

Evershed, R. P., Arnot, K. I., Collister, J., Eglinton, G., Charters, S., 1994. Application of isotope ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin. *Analyst*, 119, 909-914.

Evershed i sur. 1995

Evershed, R. P., Stott, A. W., Raven, A., Dudd, S. N., Charters, S., Leyden, A., 1995. Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Tetrahedron Letters*, 36, 8875-8878.

Evershed i sur. 1997

Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Lawrence, G. J., Gibson, A. M., Conner, C., Blinkhorn, P. W., Reeves, V., 1997. New criteria for the identification of animal fats preserved in archaeological pottery, *Naturwissenschaften*, 84, 402-406.



Evershed i sur. 1999

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Charters, S., Mottram, H., Stott, A. W., Raven, A., van Bergen, P. F., Bland, H. A., 1999. Lipids as carriers of anthropogenic signals from prehistory, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, B, 354, 19-31.

Evershed i sur. 2001

Evershed, R. P., Dudd, S.N., Copley, M.S., Berstan, R., Stott, A.W., Mottram, H.R., Buckley, S. A., Crossman, Z., 2001. Chemistry of archaeological animal fats, *Accounts of Chemical Research*, 35, 660-668.

Evershed i sur. 2001a

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Lockheart, M. J., Jim, S., 2001. Lipids in archaeology, u: *Handbook of Archaeological Sciences*, Brothwell, D. R., Pollard, A. M. (ur.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 331-349.

Evershed i sur. 2002a

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Berstan, R., Stott, A. W., Mottram, H., Buckley, S. A., Crossmann, Z., 2002, Chemistry of archaeological animal fats, *Accounts of Chemical Research*, 35, 660-668.

Evershed i sur. 2002b

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Copley, M. S., Mukherjee, A., 2002, Identification of animal fats via compound specific  $\delta^{13}\text{C}$  values of individual fatty acids: assessments of results for reference fats and lipid extracts of archaeological pottery vessels, *Documenta Praehistorica*, XXIX, 73-96.

Evershed i sur. 2003

Evershed, R.P., Dudd, S. N. 2003. New Chemical Evidence for the Use of Combed Ware Pottery Vessels as Beehives in Ancient Greece, *Journal of Archaeological Science*, 30, 1-12.

Evershed 2008.

Evershed, R., 2008. Organic Residue Analysis in Archaeology: The Archaeological Biomarker Revolution, *Archaeometry*, 50/6, 895-924.

Evershed i sur. 2008a

Evershed, R. P., Copley, M. S., Dickson, L., Hansel, F. A., 2008. Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels, *Archaeometry*, 50, 101-113.

Evershed i sur. 2008b

Evershed, R. P., Payne, S., Sherratt, A. G., Copley, M. S., Coolidge, J., Urem-Kotsu, D., Kotsakis, K., Özdoğan, M., Özdoğan, A. E., Nieuwenhuys, O., Akkermans, G., Bailey, D., Andeescu, R. R., Campbell, S., Farid, S., Hodder, I., Yalman, N., Özbaşaran, M., Bicacik, E., Garfinkel, Y., Levy, T., Burton, M. M., 2008. Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding. *Nature*, 455, 528-531.

Farbstein i sur. 2012

Farbstein, R., Radić, D., Brajković, D., Miracle, P. T., 2012. First Epigravettian Ceramic Figurines from Europe (Vela Spila, Croatia), *PLOS One*, 7 (7): e41437

Folch i sur. 1957

Folch, J., Lees, M., Sloane Stanley, G. H., 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues, *Journal of Biological Chemistry*, 226 (1), 497-509.

Forenbaher i Kaiser 2005

Forenbaher, S., Kaiser, T., 2005. Palagruža i širenje zemljoradnje na Jadranu, *Opuscula Archaeologica*, 29, 7-23.

Forenbaher i Kaiser 2008

Forenbaher, S., Kaiser, T., 2008. *Grpčeva špilja: pretpovijesni stan, tor i obredno mjesto*, Književni krug, Split.

Forenbaher i Miracle 2005

Forenbaher, S., Miracle, P. T., 2005. The spread of farming in the Eastern Adriatic, *Antiquity*, 79, 514-528.

Forenbaher i Miracle 2006

Forenbaher, S. i Miracle P.T., 2006. *Prehistoric Herders of Northern Istria: The Archaeology of Pupićina Cave Vol. 1/Pretpovijesni stočari sjeverne Istre: arheologija Pupićine peći, sv. 1*, Monografije i katalozi 14, Pula, Arheološki muzej

Forenbaher i sur. 2010

Forenbaher, S., Kaiser, T., Frame, S., 2010. Adriatic Neolithic Mortuary Ritual at Grapčeva Cave, Croatia, *Journal of field archaeology*, 35 (4), 337-353.

Forenbaher i sur. 2013

Forenbaher, S., Kaiser, T., Miracle, P. T., 2013. Dating the East Adriatic Neolithic, *European Journal of Archaeology*, 16 (4), 589-609

Frame 2008

Frame, S., 2008, Prehrana i gozbe u Grapčevoj špilji, *Grapčeva špilja: pretpovijesni stan, tor i obredno mjesto*, u: S. Forenbaher i T. Kaiser (ur.), Književni krug, Split, 85-121.

Friedli i sur. 1986

Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., Stauffer, B., 1986. Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries, *Nature*, 324, 237238.

Gade 2000

Gade, D. W., 2000. Cattle. Goats. Hogs (Pigs). Sheep, u: *The Cambridge World History of Food*, Kiple, K. F., Ornelas, K. C. (ur.), Cambridge University Press.

Garašanin 1971

Garašanin, M., 1971. Genetische und chronologische Probleme des frühkeramischen Neolithikums auf dem mittleren Balkan, *Actes du VIIIe Congres international des sciences préhistoriques et protohistoriques*, Tome premier, Beograd, 73-84.

Garašanin 1979

Garašanin, M., 1979. Centralnobalkanska zona, u: *Prahistorija jugoslavenskih zemalja II: Neolit*, Benac, A. (ur.), Sarajevo, 79-212.

Gaastra i Vander Linden 2018

Gaastra, J. S., Vander Linden. M., 2018. Farming data: Testing climatic and palaeoenvironmental effect on Neolithic Adriatic stockbreeding and hunting through zooarchaeological meta-analysis, *The Holocene*, Travanj 2018., DOI: 10.1177/0959683618761543

Goffer 2007

Goffer, Z. 2007. *Archaeological Chemistry*, 2nd edition, Willey-Interscience, A John Willey & Sons Inc. Publications.

Greenfield 2002

Greenfield, H. J., 2002. A reconsideration of the Secondary Products Revolution in south-eastern Europe: on the origins and use of domestic animals for milk, wool, and tractation in the central Balkans, u: *The Zooarchaeology of Fats, Milk and Dairying, Proceedings of the 9th ICAZ Conference*, Durhan 2002, Mulville, J., Outram, A. K. (ur.), 14-31.

Greenfield 2008

Greenfield, H. 2008. Faunal assemblages from the Early Neolithic of the central Balkans: methodological issues in the reconstruction of subsistence and land use, u: *The Iron gates in Prehistory, New Perspectives*, C. Bonsall, V. Boroneanț, I. Radovanović (ur.), BAR International Series 1893, 103-114.

Greenfield 2010

Greenfield, H. 2010. The Secondary Products Revolution: the past, the present and the future. *World Archaeology* 42 (1), 29-54.

Gregg 2009

Gregg, M. W., 2009. *Organic Residue Analysis and the Earliest Uses of Pottery in the Ancient Middle East*, doktorska disertacija, Department of Anthropology, University of Toronto.

Gregg i Slater 2010

Gregg, M. W., Slater, G. F., 2010. A new method for extraction, isolation and transesterification of free fatty acids from archaeological pottery, *Archaeometry*, 52, 833-854.

Guasch-Jané i sur. 2004

Guasch-Jané, M. R., Ibern-Gómez, M., Andrés-Lacueva, C., Jáuregui, O., Lamuelaraventós, R. M., 2004. Liquid chromatography with mass spectrometry in tandem mode applied for the identification of wine markers in residues from ancient Egyptian vessels, *Analytical Chemistry*, 76, 1672-1677.

Gunstone 1992

Gunstone, F. D., 1992. Introduction, u: *Lipid Analysis, A Practical Approach*, R. J. Hamilton i S. Hamilton (ur.), Oxford University Press. 1-12.

Gunstone i sur. 1994

Gunstone, F. D., Harwood, J. L., Padley, F. B., 1994. *The lipid handbook*, (2. izdanje) London, Chapman and Hall

Halstead 1996

Halstead, P., 1996. Pastoralism or household herding? Problems of scale and specialization in early Greek animal husbandry. *World Archaeology* 28 (1), 20-42.

Hammann i Cramp 2018

Hammann, S., Cramp, L. J., 2018. Towards the detection of dietary cereal processing through absorbed lipid biomarkers in archaeological pottery, *Journal of Archaeological Science*, vol 93., 74-81.

Hammann i sur. 2019.

Hammann, S., Korf, A., Bull, I. D., Hayen, H., Cramp, L. J., 2019, Lipid profiling and analytical discrimination of seven cereals using high temperature gas chromatography coupled to high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Food Chemistry*, vol 282, 27-35.

Hansel i Evershed 2009

Hansel, P. A., Evershed, R. P., 2009. Formation of dihydroxy acids from Z-monounsaturated alkenoic acids and their use as biomarkers for the processing of marine commodities in archaeological pottery vessels, *Tetrahedron Letters* 50, 5562–5564.

Hansel i Evershed 2011

Hansel, F. A., Bull, I. D., Evershed, R. P., 2011. Gas chromatographic mass spectrometric detection of dihydroxy fatty acids preserved in the 'bound' phase of organic residues of archaeological pottery vessels, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 1893-1898.

Hansel i sur. 2004

Hansel, F. A., Copley, M. S., Madureira, L. A. S., Evershed, R. P., 2004., Thermally produced x-(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels, *Tetrahedron Letters*, 45, 2999–3002.

Hendy i sur. 2018

Hendy, J., Colonese, A. C., Franz, I., Fernandes, R., Fischer, R., Orton, D., Lucquin, A., Spindler, L., Anvari, J., Stroud, E., Biehl, P. F., Speller, C., Boivin, N., Mackie, M., Jersie-

Christensen, R. R., Olsen, J. V., Collins, M. J., Craig, O. E., Rosenstock, E. 2018. Ancient proteins from ceramic vessels at Çatalhöyük West reveal the hidden cuisine of early farmers, *Nature Communications*, 9:4064, DOI: 10.1038/s41467-018-06335-6

Henry 2012

Henry, A. G., 2012. Recovering dietary information from extant and extinct primates using plant microremains, *International Journal of Primatology* 33, 702-715.

Heron i sur. 1994

Heron, C., Nemcek, N., Boneld, K. M., Dixon, D., and Ottaway, B. S., 1994, The chemistry of Neolithic beeswax, *Naturwissenschaften*, 81, 266-269

Heron i sur. 2010

Heron, C., Nilsen, G., Stern, B., Craig, O., Nordby, C., 2010. Application of lipid biomarker analysis to evaluate the function of 'slab-lined pits' in Arctic Norway. *Journal of Archaeological Science*, 37, 2188-2197.

Heron i sur. 2013

Heron, C., Andersen, S., Fischer, A., Glykou, A., Hartz, H., Saul, H., Steele, V., Craig, O., 2013. Illuminating the Late Mesolithic: Residue analysis of 'blubber' lamps from Northern Europe, *Antiquity*, 87, 178-188.

Heron i sur. 2016

Heron, C., Shoda, S., Breu Barcons, A., Czebreszuk, J., Eley, Y., Gorton, M., Kirleis, W., Kneisel, J., Lucquin, A., Müller, J., Nishida, Y., Son, J., Craig, O. E., 2016. First molecular and isotopic evidence of millet processing in prehistoric pottery vessels, *Scientific Reports*, 6:38767, DOI: 10.1038/srep38767

Homen 1985

Homen, Z., 1985. „Prilog proučavanju lasinjskih keramičkih bočica“, *Muzejski vjesnik, Glasilo muzeja sjeverozapadne Hrvatske*, 8, 44-45.

Horváth i Simon 2003

Horváth, L. A., Simon, K. H. 2003, Das Neolithikum und die Kupferzeit in Südwesttransdanubien, *Inventaria Praehistorica Hungariae*, 8, Budapest

Hulina i sur. 2012

Hulina, M., Forenbaher, S., Miracle, P. T., 2012. Prapovijesna keramika iz unutrašnjeg dijela Pupićeine peći (iskopavanje 2001 godine), *Histria archaeologica : časopis Arheološkog muzeja Istre*, 42, 137-184.

Hurst i sur. 1989

Hurst, W. J., Martin, A. J. Jr, Tarka, S. M. Jr, Hall, G. D. J., 1989. Authentication of cocoa in Maya vessels using high-performance liquid chromatography techniques, *Journal of Chromatography A*, 466, 279-289.

Hurst i sur. 2002

Hurst, W. J., Tarka, S. M., Powis, T. G., Valdez, F., Hester, T. R., 2002. Cacao usage by the earliest Maya civilization, *Nature*, 418 (6895), 289-290.

Itan i sur. 2009

Itan, Y., Powell, A., Beaumont, M. A., Burger, J., Thomas, M. G., 2009. The Origins of Lactase Persistence in Europe, *PLOS Computational Biology*, 5 (8), e1000491, 1-13.

Kalafatić 2009

Kalafatić, H., 2009. Zaštitna istraživanja lokaliteta Čepinski Martinci-Dubrava na trasi autoceste Beli Manastir-Osijek-Svilaj 2007. i 2008. g., *Annales Instituti Archaeologici*, V, 20-25.

Kalafatić i Hulina 2016

Kalafatić, H., Hulina, M., 2016. Zaštitno arheološko istraživanje lokaliteta AN7B Čeminac – Vakanjac na dionici autoceste A5 Beli Manastir – Osijek 2014. i 2015. godine, *Annales Instituti Archaeologici*, XII, 29-35.

Kalicz 1973

Kalicz, N., 1973. Die chronologische Probleme des Spatneolithikums und der Kupferzeit im West-Karpatenbecken, *Actes du VIIIe Congrès international des sciences préhistoriques et protohistoriques*, II, 11/1973, 328-339.

Kalicz 1995

Kalicz, N., 1995., *Die Balaton-Lasinja-Kultur in der Kupferzeit Südost – und Mitteleuropas, Neuere Daten zur Siedlungsschichte und Chronologie der Kupferzeit des Karpatenbeckens*, Budimpešta , 37-49.

Kalicz i sur. 2007

Kalicz, N., Kreiter, E., Tokai, Z. M., 2007. Die Rolle der Sopot-Kultur in der Entstehung der Lengyel-Kultur auf Grund der Neuen Ausgrabungen in Südwestungarn, u: *The Lengyel, Polgár and Related Cultures in the Middle/Late Neolithic in central Europe*, Kozłowski, J., Raczky, P. (ur.), Kraków, 29–47.

Kerman 2013

Kerman, B., 2013. *Kalinovnjek pri Turišču*, Arheologija na avtocestah Slovenije 33, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Ljubljana

Kerman 2013a

Kerman, B., 2013. *Gornje njive pri Dolgi vasi 2*, Zbirka Arheologija na avtocestah Slovenije 36, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Ljubljana.

Kimpe i sur. 2001

Kimpe, K., Jacobs, P. A., Waelkens, M., 2001. Analysis of oil used in Late Roman oil lamps with different mass spectrometric techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fat, *Journal of Chromatography A*, 937, 87-95.

Kimpe i sur. 2004

Kimpe, K., Drybooms, C., Schrevels, E., Jacobs, P. A., Degeest, R., Waelkens, M., 2004. Assessing the relationship between form and use of different kinds of pottery from the archaeological site Sagalassos (southwest Turkey) with lipid analysis, *Journal of Archaeological Science*, 31, 1503-1510.

Kimpe i sur. 2002

Kimpe, K., Jacobs, P.A., Waelkens, M., 2002. „Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots“, *Journal of Chromatography A*, 968 (2002), 151–160.

Komšo 2005

Komšo, D., 2005. Kargadur. *Hrvatski arheološki godišnjak 2/2005*, 212-214.



Korošec 1958

Korošec, J., 1958. *Neolitska naseobina u Danilu Bitinju*, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb.

Korošec 1965

Korošec, J. 1965. Neo- in eneolitski elementi na Ptujeskom gradu, *Poročilo o raziskovanju neolita in eneolita v Sloveniji*, 2, 5-53.

Krajcar Bronić 2007

Krajcar Bronić, I., 2007. Određivanje starosti neolitičkog naselja Galovo u Slavonskom Brodu metodom radioaktivnog ugljika <sup>14</sup>C, u: Minichreiter, K., *Slavonski Brod Galovo, deset godina arheoloških istraživanja*, Monografije Instituta za arheologiju 1, Zagreb, 190–198.

Krajcar Bronić i Minichreiter 2007

Krajcar Bronić, I., Minichreiter, K., 2007. 14C dating of early Neolithic settlement Galovo near Slavonski Brod in Northern Croatia, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 580 (1), 714-716.

Krištofić 2014

Krištofić., V. 2014. *Arheozoološka analiza osteološkog materijala s nalazišta Bapska*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Filozofski fakultet

Krznarić Škrivanko 2003

Krznarić Škrivanko, M., 2003. Neki naseobinski pokazatelji na eponimnom lokalitetu sopotske kulture, *Opuscula Archaeologica* 27, 63-69.

Krznarić Škrivanko 2006

Krznarić Škrivanko, M., 2006. Istraživanja na Sopotu, u: *Od Sopota do Lengyela: prispjevki o kamenodobnih in bakrenodobnih kulturah med Savo in Donavo*, Tomaž, A. (ur.), Institut za dediščino Sredozemlja, Založba Annales, Koper, 29-34.

Krznarić Škrivanko 2013/2014

Krznarić Škrivanko, M., 2013/2014. Rezultati Dimitrijevićevih istraivanja Sopota u svjetlu novih istraživanja/The results of Dimitrijević's excavations at Soopot in light of recent research, *Opuscula archaeologica* 37/38, 371-395.

Krznarić Škrivanko i Reed 2008

Krznarić Škrivanko, M., Reed, K., 2008. The Late Neolithic site of Sopot, Vinkovci: results of the site stratigraphy, C 14 dates, and the analysis of archeo-botanical and osteological remains, *The European Archaeologist* 28 (winter 2007-2008), Prag

Krznarić-Škrivanko 2009

Krznarić Škrivanko, M. 2009., Sopot, *Hrvatski arheološki godišnjak*, 5 (2008), Zagreb, 89-92.

Krznarić-Škrivanko 2012

Krznarić Škrivanko, M., 2012. Nalazišta sopotske kulture na Vinkovačkom području, u: *Zbornik Opera archaeologica & historicotopographica / Arheološki i povijesno-topografski radovi*, Petković, D., (ur.), (Acta musei Cibalensis 5), Vinkovci, 11-46.

Krznarić Škrivanko 2011

Krznarić Škrivanko, M., 2011. Radiokarbonski datumi uzoraka sa Sopota. u:), *Panonski prapovijesni osviti: Zbornik radova posvećenih Korneliji Minichreiter uz 65. obljetnicu života*, Botić, K., Kovačević, S., Dizdar, D. (ur.), Institut za arheologiju, Zagreb, 209–226.

Lazić 1988

Lazić, M., 1988. Fauna of Mammals from the Neolithi Settlements in Serbia, u: *The Neolithic of Serbia, Archaeological Research 1848-88*, D. Srejović (ur.), Beograd

Legge i Moore 2011

Legge, A. i Moore, A., 2011. Clutching at straw: the Early Neolithic and the dispersal of Agriculture, u: *The Dynamics of Neolithisation in Europe*, Hadjikoumis, A., Robinson, E., Viner, S. (ur.), Oxbow Books, Oxford, 177-196.

Leleković 2008

Leleković, T., 2008. Ivandvor, *Hrvatski arheološki godišnjak*, 4, 12-15.

Lightfoot i sur. 2011

Lightfoot, E., Boneva, B, Miracle, P. T., Šlaus, M., O'Connel, T. C., 2011. Exploring the Mesolithic and neolithic transition in Croatia through isotopic investigations, *Antiquity*, 85 (327), 73-86.

Lucquin i sur. 2016

Lucquin, A., Gibbs, K., Uchiyama, J., Saul, H., Ajimoto, M., Eley, Y., Radini, A., Heron, C. P., Shoda, S., Nishida, Y., Lundy, J., Jordan, P., Isaksson, S., Craig, O. E., 2016. Ancient lipids document continuity in the use of early hunter–gatherer pottery through 9,000 years of Japanese prehistory, *Proceedings of National Academy of Science*, 113 (15), 3991-3996.

Malez 2009

Malez, V., 2009. Nalazi ptičjih ostataka, u: *Crno vrilo 2*, B. Marijanović (ur.), Sveučilište u Zadru, Zadar, 67-76.

Manning i sur. 2013

Manning, K., Stopp, B., Colledge, S., Downey, S., Conolly, J., Dobney, K., Shennan, S., 2013. Animal Exploitation in the Early Neolithic of the Balkans and Central Europe, u: *The Origins and Spread of Domestic Animals in Southwest Asia and Europe*, Colledge, S., Conolly, J., Dobney, K., Manning, K., Shennan, S. (ur.), Left Coast Press, Walnut Creek, California

Marijan 2005

Marijan, B., 2005, Neolitičko naselje Dubovo-Košno kod Županje, u: *Od Sopota do Lengyela*, Tomaž, A. (ur.), Koper, 43-51.

Marijanović 1981

Marijanović, B., 1981. Ravlića pećina (Peć Mlini), *Glasnik Zemaljskog muzeja Bosne i Hercegovine*, N. S. 35/36, Sarajevo

Marijanović 2005

Marijanović, B., 2005. *Gudnja - višeslojno prapovijesno nalazište*, Dubrovnik, Dubrovački muzeji, Arheološki muzej

Marijanović 2009

Marijanović, B., 2009. *Crno vrilo 1*, Zadar, Sveučilište u Zadru

Marković 1977

Marković, Z., 1977. Problem eneolita u našičkoj regiji, *Arheološki vestnik*, Ljubljana, 27, 1976 [1977], 42-59.

Marković 1985

Marković, Z., 1985. Problem ranog eneolita u sjeverozapadnoj Hrvatskoj, *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu*, XVIII, 1-34.

Marković 1994

Marković, Z., 1994. *Sjeverna Hrvatska od neolita do brončanog doba*, Koprivnica

Marković i Botić 2008

Marković, Z., Botić, K., 2008. O neolitičkoj keramici iz Novih Perkovaca kod Đakova, *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu*, 25, 15-32.

Mayyas i sur. 2010

Mayyas, A. S., Al-Qudah, M. A., Douglas, K. A. and Al-Ajlouny, F. K., 2010. Beeswax Preserved in Archaeological Ceramics: Function and Use, Ain Shams University. Faculty of Arts. *Annals* 2(40)

McClure i Podrug 2016

McClure, S., Podrug, E., 2016. Villages, Landscapes, and Early Farming in Northern Dalmatia, u: *Fresh Fields and Pastures New*, Papers presented in honor of Andrew M. T. Moore, Lillios, K. T., Chazan, M. (ur.), Sidestone Press, Leiden, 117-144.

McClure i sur. 2012

McClure, S. B. 2012. *Stable isotopic evidence and animal management practices in Neolithic Dalmatia* (poster), AUA Autumn Conference: Environmental Archaeologies of Neolithisation, Univeristy of Reding (UK), November 2012.

McClure i sur. 2014

McClure, S. B., Podrug, E., Moore, A. M. T., Culleton, B. J., Kennett, D. J.. 2014. AMS 14C Chronology and Ceramic Sequences of Early Farmers in the Eastern Adriatic, *Radiocarbon*, 56(3), 1019-1038.

McClure i sur. 2018

McClure, S. B., Magill, C., Podrug, E., Moore, A. M. T., Harper, T. K., Culleton, B. J., Kennett, D. J., Freeman, K. H., 2018. Fatty acids pecific  $\delta^{13}C$  values reveal earliest Mediterranean cheese production 7,200 years ago, *PLOS One*, 13(9):e0202807

McGovern i sur. 2004

McGovern, P. Underhill, A. P., Fang, H., Luan, F., Hall, G. R., Yu, H., Wang, Ch., Cai, F., Zhao, Zh., Feinman, G. M., 2004. Chemical Identification and Cultural Implications of a Mixed Fermented Beverage from Late Prehistoric China, *Asian Perspectives*, Vol. 44, No. 2, 249-275.

Meir-Augeunstein 2002

Meir-Augeunstein, W., 2002. Stable isotope analysis of fatty acids by gas chromatography isotope ratio mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 465, 63-79.

Menđušić 1988

Menđušić, M. 1988. Konjevrate – ranoneolitičko naselje / Konjevrate – Early Neolithic settlement, *Arheološki pregled*, 29, Ljubljana

Menđušić 1990

Menđušić, M., 1990 – Konjevrate – ranoneolitičko naselje, *Arheološki pregled*, 29, Ljubljana, 46.

Menđušić 1998

Menđušić, M., 1998. Naselja na šibensko-drniškom području, u: *Područje Šibenske županije od pretpovijesti do srednjeg vijeka*, Znanstveni skup, Šibenik, 18-20.10.1995., Izdanja Hrvatskog arheološkog društva, 19, Zagreb, 47-62.

Miculinić i Mihaljević 2003

Miculinić, K., Mihaljević, M., 2003, Analiza faune prapovijesnog nalazišta Slavča - Nova Gradiška, *Opuscula archaeologica*, 27, 71-80.

Mihaljević 2006

Mihaljević, M., 2006. Istraživanje nalazišta Slavča - Nova Gradiška, u: *Od Sopota do Lengyela*, Tomaž, A. (ur.), Koper, Založba Annales, 29-34.

Mihaljević 2013

Mihaljević, M., 2013. *Sopotska kultura u zapadnoj Slavoniji s posebnim osvrtom na nalazište Slavča – Nova Gradiška*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu.

Mihaljević 2014

Mihaljević, M., Slavča, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J., Hršak, T., Šošić Klindžić, R. (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu; Muzej Slavonije Osijek; Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Mills i White 1989

Mills, J. S., White, R., 1994. *The organic chemistry of museum objects*, (2. izdanje), Oxford, Butterworth-Heinemann

Miloglav 2011

Miloglav, I., 2011. *Kasna vučedolska kultura u bosutskoj nizini na temelju keramičkih nalaza*, doktorska disertacija, Odsjek za arheologiju, Filozofski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Milojčić 1949

Milojčić, V., 1949. *Chronologie der jüngeren Steinzeit Mittel- und Südosteuropas*, Berlin.

Minichreiter 1992

Minichreiter, K., 1992 *Starčevačka kultura u sjevernoj Hrvatskoj*, Arheološki zavod Filozofskog fakulteta, Zagreb.

Minichreiter 2007

Minichreiter, K., 2007. *Slavonski Brod Galovo, deset godina arheoloških istraživanja*, Institut za arheologiju, Zagreb.

Minichreiter 2010

Minichreiter, K., 2010. Nadzemni objekti u naseljima starčevačke kulture / Above-ground Structures in the Settlements of the Starčevo Culture, *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu*, 27: 15–32.

Minichreiter i Krajcar Bronić 2006

Minichreiter, K., Krajcar Bronić, I., 2006. Novi radiokarbonski datumi rane starčevačke kulture u Hrvatskoj, *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu*, vol. 23, Zagreb, 5–16.

Minichreiter i Marković 2013

Minichreiter, K., Marković, Z., 2013. *Beketinci Bentež: naselja iz eneolitika, ranoga i kasnoga srednjega vijeka*, Monografije Instituta za arheologiju 3, Zagreb, Institut za arheologiju, 2013.

Mirabaud i sur. 2007

Mirabaud, S., Rolando, C., Regert, M., 2007. Molecular criteria for discriminating adipose fat and milk from different species by NanoESI MS and MS/MS of their triacylglycerols: application to archaeological remains, *Analytical Chemistry*, 79, 6182-6192.

Miracle i Pugsley 2006

Miracle, P. T., Pugsley, L. B., 2006. Vertebrate Faunal Remains at Pupićina Cave / Ostaci faune kralježnjaka iz Pupićine peći, u: *Prehistoric Herders of Northern Istria: The Archaeology of Pupićina Cave, Vol. 1 / Pretpovijesni stočari sjeverne Istre: Arheologija Pupićine peći, sv. 1*, Miracle, P. T., Forenbaher, S. (ur.), Monografije i katalozi 14. Arheološki muzej Istre, Pula, 259-399.

Moore i sur. 2007a

Moore, A., Menđušić, M., Smith, J., Podrug, E., 2007. Project „Early farming in Dalmatia“: Danilo Bitinj 2004-2005., *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu* 3. serija XL, 15-24.

Moore i sur. 2007b

Moore, A., Menđušić, M., Smith, J., Zaninović, J., Podrug, E., 2007. Project „Early farming in Dalmatia“: Pokrovnik 2006., *Vjesnik Arheološkog muzeja u Zagrebu* 3. serija XL, 25-34.

Mukherjee i sur. 2007

Mukherjee, A. J., Berstan, R., Copley, M. S., Gison, A. M., Evershed, R. P., 2007. Compound-specific stable carbon isotopic detection of pig product processing in British Late Neolithic pottery, *Antiquity*, 81, 743-754.

Müller 1988

Müller, J., 1988. Škarin Samograd - Eine frühneolithische Station mit monochromer Ware und Impresso-Keramik an der Ostadria, *Archäologisches Korrespondenzblatt*, 18

Müller 1994

Müller, J., 1994. *Das ostadriatische Frühneolithikum: Die Impresso-Kultur und die Neolithisierung des Adriaraumes*, Prähistorische Archäologie Südosteuropas 9, Berlin

Novak 1955

Novak, G., 1955. *Prehistorijski Hvar: Grapčeva spilja*, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb

Novotný 1958

Novotný, B., 1958. *Slovensko v Mladšej dobe Kamennej*, Bratislava.

Novšak i sur. 2014

Novšak, M., Tomaž, A., Plestenjak, A., 2014. *Brezje pri Turnišču*, Arheologija na avtocestah Slovenije 40, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Ljubljana

Obelić i sur. 2004

Obelić, B., Krznarić Škrivanko, M., Marijan, B., Krajcar Bronić, I., 2004. Radiocarbon dating of Sopot Culture Sites (Late Neolithic) in Eastern Croatia”, *Radiocarbon* 46, Tucson, 245-258.

Oreb 2005a

Oreb, F., 2005. Prirodna obilježja Vele spile i zapadnog dijela otoka Korčule, u: *Vela spila: višeslojno prapovijesno nalazište-Vela Luka*, otok Korčula, Čečuk, B., Radić, D. (ur.), Vela Luka, Centar za kulturu Vela Luka, 9-13.

Oreb 2005b

Oreb, F. 2005. Povijest istraživanja, u: *Vela spila: višeslojno prapovijesno nalazište-Vela Luka*, otok Korčula, Čečuk, B., Radić, D. (ur.), Vela Luka, Centar za kulturu Vela Luka, 13-17.

Orton i sur. 2016

Orton, D. C., Gaastra, J., Vader Linden, M., 2016. Between the Danube and the Deep Blue Sea: zooarchaeological meta-analysis reveals variability in the spread and development of Neolithic farming across the western Balkans, *Open Quaternary*, <https://doi.org/10.5334/oq.28>

Ogrinc i sur. 2012

Ogrinc, N., Gams Petrišič, M., Žigon, D., Žibrat Gašparič, A., Budja, M., 2012. Pots and Lipids: Molecular and Isotope Evidence of Food Processing at Maharski prekop, *Documenta Praehistorica* 39, 339-347.

Oudemans i sur. 2007

Oudemans, T. F. M, Boon, J. J., Botto, R. E., 2007. FTIR and Solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR Spectroscopy of Charred and Non-charred Solid Organic Residues Preserved in Roman Iron Age Vessels from The Netherlands, *Archaeometry* 49/3, 571-594.



Pahič 1975

Pahič, S., 1975. Najstarejše seliščne najdbe v severovzhodni Sloveniji, *Arheološki Vestnik*, XXIV/1973, 12-30.

Parker Pearson 2003

Parker Pearson, M., 2003. Food, Identity and Culture: An Introduction and Overview, u: *Food, Culture and Identity in the Neolithic and Early Bronze Age*, Parker Pearson, M. (ur.), BAR International Series 1117, Oxford, 1-30.

Payne 1973

Payne, S., 1973 Kill-off patterns in sheep and goats: The mandibles from Aşvan Kale, *Anatolian Studies* 23, 281-303.

Petrić 1976

Petrić, N., 1976. Prehistorijske kulture Pelješca, *Pelješki zbornik*, 1, 295–313.

Pittioni 1954

Pittioni, R., 1954. *Urgeschichte des österreichischen Raumes*, Deuticke, Beč.

Plestenjak 2010

Plestenjak, A., 2010. *Gorice pri Turnišču*, Arheologija na avtocestah Slovenije 13, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Ljubljana

Podrug 2010

Podrug, E., 2010. Čista Mala – Velištak: prve tri istraživačke kampanje na nalazištu hvarske kulture, *Diadora*, 24, Arheološki muzej Zadar, 7-25.

Podrug 2013

Podrug, E., 2013. Neolitički nepokretni nalazi na šibenskom području, *Diadora* 26/27, Arheološki muzej Zadar, 185-211.

Podrug i sur. 2014

Podrug, E., McClure, S. B., Moore, A. M. T., Culleton, B. J., Kennett, D. J., 2014. New AMS 14C dates for the Neolithic of Northern Dalmatia (Croatia), poster, *XLIX Riunione scientifica dell'Istituto Italiano di preistoria e protostoria: "Preistoria e protostoria del Caput Adriae"*, listopad 2014.

Pollard 2005

Pollard, A. M., 2005. Archaeological Science in the Biomolecular Archaeology, u: *Handbook of Archaeological Science*, Brothwell, D. R., Pollard, A. M. (ur.), John Willey and Sons, Chicester, 295-300.

Pollard i sur. 2007

Pollard, A. M., Batt, C. M., Stern, B., Young, S. M. M., 2007. *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press

Radović 2009

Radović, S., 2009. Analiza ostataka faune sisavaca s nalazišta Crno vrilo, u: *Crno vrilo 2*, Marijanović, B. (ur.), Sveučilište u Zadru, Zadar, 47-60.

Radović 2011

Radović, S., 2011. *Ekonomija prvih stočara na istočnom Jadranu: značenje lova i stočarstva u prehrani neolitičkih ljudi*, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Filozofski fakultet.

Radović 2014

Radović, S., 2014. Prehrana u neolitiku Hrvatske: značenje lova i stočarstva, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J., Hršak, T., Šošić Klindžić, R. (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu; Muzej Slavonije Osijek; Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Rageot i sur. 2015

Rageot, M., Pêche-Quilichini, K., Py, V., Filippi, J-J., Fernandez, X., Regert, M., 2015., Exploitation of Beehive Products, Plant Exudates and Tars in Corsica During the Early Iron Age, *Archaeometry*, 58(2), DOI: 10.1111/arc.12172

Reber i Evershed 2004

Reber, E. A., Evershed, R. P., 2004. Identification of maize in absorbed organic residues: a cautionary tale, *Journal of Archaeological Science*, 31, 399-410.

Reed 2015

Reed, K., 2015. From the field to the hearth: plant remains from Neolithic Croatia (ca. 6000–4000 cal BC), *Vegetation History and Archaeobotany*, 24, 601–619, DOI 10.1007/s00334-015-0513-3

Reed 2017

Reed, K., 2017. Agricultural change in Copper Age Croatia (ca. 4500–2500 cal B.C)?, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9, 1745–1765, DOI 10.1007/s12520-016-0330-3

Reed i Podrug 2016

Reed, K., Podrug, E., 2016. Reconstructing late Neolithic plant economies at the Eastern Adriatic site of Velištak (5th millennium cal BC), *Documenta Praehistorica*, 43, 399-412

Reed i Colledge 2016

Reed, K., Colledge, S., 2016. Plant Economies in the Neolithic Eastern Adriatic: Archaeobotanical Results from Danilo and Pokrovnik/ Biljne ekonomije u neolitiku na istočnom Jadranu: rezultati arheobotaničkih istraživanja u Danilu i Pokrovniku, *Vjesnik za arheologiju i historiju dalmatinsku*, 109, 9-23.

Reed i sur. 2017

Reed, K., Krznarić Škrivanko, M., Mihaljević, M., 2017. Diet and subsistence at the late Neolithic tell sites of Sopot, Slavča and Ravnjaš, eastern Croatia, *Documenta praehistorica*, XLIV, 326-337.

Regert 2011

Regert, M., 2011. „Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances of animal origin”, *Mass spectrometry reviews* 30, 177-220.

Regert i sur. 1999

Regert, M., Dudd, S. N., Pétrequin, P. et Evershed, R. P., 1999. Fonction des céramiques et alimentation au Néolithique final sur les sites de Chalain : de nouvelles voies d'étude fondées sur l'analyse chimique des résidus organiques conservés dans les poteries, *Revue d'archéométrie*, 23, 91-99.

Regert i sur. 2001

Regert, M, Colinart, S, Degrand, L, Decavallas O., 2001. Chemical Alteration and Use of Beeswax Through Time: Accelerated Ageing Tests and Analysis of Archaeological Samples from Various Environmental Contexts”, *Archaeometry* 43, 4 (2001), 549-569.

Regert i Mirabaud 2014

Regert, M., Mirabaud, S., 2014. Substances naturelles exploitées sur les sites de Chalais et Clairvaux: nature et fonction des matériaux organiques amorphes, u: *Entre archéologie et écologie, une Préhistoire de tous les milieux, Mélanges offerts à Pierre Pétrequin*, Arbogast, R.-M., Greffier-Richard, A. (ur.), Presses universitaires de Franche Comté, 79- 92.

Reynard i sur. 2011

Reynard, L. M., Henderson, G. M., Hedges, R. E. M., 2011. Calcium isotopes in archaeological bones and their relationship to dairy consumption, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 38, 657-664.

Ribenchini i sur. 2009

Ribenchini E., Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F., Pallecchi, P., 2009. A Multi-analytical Approach for the Characterization of Commodities in a Ceramic Jar form Antinoe (Egypt), *Archaeometry*, 51/3, 480-494.

Roffet-Salque i sur. 2016

Roffet-Salque, M., Lee, M. R. F., Timpson, A., Evershed, R. P., 2016. Impact of modern cattle feeding practices on milk fatty acid stablecarbon isotope compositions emphasise the need for caution in selecting reference animal tissues and products for archaeological investigations, *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9 (7), 1-6., DOI: 10.1007/s12520-016-0357-5

Roffet-Salque i sur. 2017

Roffet-Salque, M., Dunne, J., Altoft, D. T., Casanova, E., Cramp, L. J. E., Smyth, J., Whelton, H., Evershed, R. P., 2017. From the inside out: Upscaling organic residue analyses of archaeological ceramics, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 16, 627-640., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.04.005>

Roffet-Salque i sur. 2012

Salque, M., Radi, G., Tagliacozzo, A., Pino Uria, B., Wolfram, S., Hohle, I., Stäuble, H., Hofmann, D., Whittle, A., Pechtl, J., Schade-Lindig, S., Eisenhauer, U., Evershed, R. P., 2012. New insights into the Early Neolithic economy and management of animals in Southern and Central Europe revealed using lipid residue analyses of pottery vessels, *Anthropozoologica*, 47 (2), 45-63.

Roffet-Salque i sur. 2015

Roffet-Salque, M., Regert, M., Evershed, R. P., Outram, A. K., Cramp, L. J. E., Decavallas, O., Dunne, J., Gerbault, P., Mileto, S., Mirabaud, S., Pääkkönen, M., Smyth, J., Šoberl, L., Whelton, H. L., Alday-Ruiz, A., Asplund, H., Bartkowiak, M., Bayer-Niemeier, E., Belhouchet, L., Bernardini, F., Budja, M., Cooney, G., Cubas, M., Danaher, E. M., Diniz, M., Domboróczki, L., Fabbri, C., González-Urquijo, J. E., Guilaine, J., Hachi, S., Hartwell, B. N., Hofmann, D., Hohle, I., Ibáñez, J. J., Karul, N., Kherbouche, F., Kiely, J., Kotsakis, K., Lueth, F., Mallory, J. P., Manen, C., Marciniak, A., Maurice-Chabard, B., McGonigle, A., M., Mulazzani, S., Özdoğan, M., Perić, O. S., Perić, S. R., Petrasch, J., Pétrequin, A., Pétrequin, P., Poensgen, U., Pollard, C. J., Poplin, F., Radi, G., Stadler, P., Stäuble, H., Tasić, N., Urem-Kotsou, D., Vuković, J. B., Walsh, F., Whittle, A., Wolfram, S., Zapata-Peña, L., Zoughlami, J., 2015. Widespread exploitation of the honeybee by early Neolithic farmers, *Nature*, 527 (7577), 226.

Rowley-Conwy i sur. 2013

Rowley-Conwy, P., 2011. Westward Ho! The spread of agriculturalism from central Europe to the Atlantic, *Current Anthropology*, 52, S431-S451.

Ruttkay 1997

Ruttkay, E., 1997. Zur jungneolithischen Furchenstichkeramik im östlichen Mitteleuropa – Die Facies Gajary, u: *Chronos. Beiträge zur prähistorischen Archäologie zwischen Nord- und Südosteuropa, Festschrift für Bernhard Hänsel*, Becker, C., Dunkelmann, M.-L., Metzner Nebelsick, C., Peter Rocher, H., Roeder M., Teržan, B. (ur.), Internationale Archäologie, Studia honoraria 1. Marie Leidorf Espelkamp, 160-185.

Ruttkay 2006

Ruttkay, E., 2006. Eine Siedlungsgrube mit jungneolithischer inkrustierter Keramik aus Punch-Scheibefeld, SG un VB Hollabrunn, Niederösterreich – Neue Beiträge zur Furchenstichkeramik und zum Scheibenhenkel, *Annales Naturhistorisches Museum Wien*, 107 A, 267-304.

Ruttkay i Mayer 1995

Ruttkay, E., Mayer Ch., 1995. Spätneolithikum, u: *Jungsteinzeit im Osten Österreichs*, Lenneis, E., Neugebauer-Maresch, C., Ruttkay, E. (ur.), St. Pölten – Beč, 108-204.

Salque i sur. 2013

Salque, M., Bogucki, P. I., Pyzel, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Grygiel, R., Szmyt, M., Evershed, R. P., 2013. Earliest Evidence for Cheese Making in the Sixth Millennium BC in Northern Europe, *Nature*, 439 (7433), <http://dx.doi.org/10.1038/nature11698>

Sealy 2001;

Sealy, J., 2001. Body tissue chemistry and palaeodiet, u: *Handbook of Archaeological Sciences*, Brothwell, D. R., Pollard, A. M. (ur.), Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 269-279.

Sherratt 1981

Sherratt, A. G., 1981. Plough and pastoralism: Aspects of the secondary products revolution, u: *Pattern of the past: Studies in honour of David Clarke*, Hammond, N., Hodder, I., Isaac, G. (ur.), Cambridge: Cambridge University Press, 261–305.

Sherratt 1983

Sherratt, A. G., 1983. The Secondary Products Revolution of animals in the Old World, *World Archaeology*, 15, 90–104.

Sherratt 1997

Sherratt, A., 1997. *Economy and Society in Prehistoric Europe, Changing perspectives*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey.

Smyth i Evershed 2015

Smyth, J., Evershed, R. P., 2015. Milking the megafauna: Using organic residue analysis to understand early farming practice, *Environmental Archaeology*, 21, 214-229.

Spangenberg i sur. 2006

Spangenberg, J. E., Jacomet, S., Schibler, J., 2006. Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland – evidence for dairying in the late Neolithic, *Journal of Archaeological Science*, 33, 1-13.

Spataro 2002

Spataro, M., 2002. *The First Farming Communities of the Adriatic: Pottery Production and Circulation in the Early and Middle Neolithic*, Società per la Preistoria e Protostoria della Regione Friuli-Venezia Giulia, Quaderno 9

Spiteri i sur. 2016

Debono Spiteri, C., Gillisd, R. E., Roffet-Salquee, M., Castells Navarro, L., Guilainef, J., Maneng, C., Muntonih, I. M., Saña Seguii, M., Urem-Kotsouj, D., Whelton, H. L., Craig, O. E., Vigne, J., Evershed, R. P., 2016. Regional asynchronicity in dairy production and processing in early farming communities of the northern Mediterranean, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(48), DOI: 10.1073/pnas.1607810113

Srejović 1971

Srejović, D., 1971. Die Lepenski Vir-Kultur und der Beginn der Jungsteinzeit and der mittleren Donau, u: *Die Anfänge des Neolithikums vom Orient bis Nordeuropa, Teil 2: Östliches Mitteleuropa*, Schwabedissen, H. (ur.), Cologne: Fundamenta. Monographien zur Urgeschichte, Reihe A, Band 3, 1–19.

Stacey 1999

Stacey, R. J., 1999. *Lipid residues from Late Iron Age pottery: patterns and processes in their absorption and preservation*, doktorska disertacija, University of Bradford

Stacey 2009

Stacey, R. J., 2009. Organic residues: Origins, Analysis and Scope – An Overview for the Archaeological Ceramicist, *The Old Potter's Almanack*, 14/1, 1-8.

Stern 2008

Stern, B., Heron, C., Tellefsen, T., Serpico, M., 2008. New investigations into the Uluburun resin cargo, *Journal of Archaeological Science*, 35, 2188-2203.

Stern 2011

Stern, B., 2011. Analiza uzoraka metodom plinske kromatografije-masene spektrometrije/Analysis of samples by Gass Chromatography-Mass spectrometry, u: Balen, J., *Dakovo Franjevac – kasno bakrenodobno naselje/Dakovo Franjevac – Late Eneolithic settlement*, Katalozi i monografije 7, Arheološki muzej u Zagrebu, 148-155.

Stern i sur. 2003

Stern, B., Heron, C., Corr, L., Serpico, M., Bourriau, J., 2003. Compositional variations in aged and heated pistacia resin found in Late Bronze Age Canaanite amphorae and bowls from Amarna, Egypt, *Archaeometry*, 45, 457-469.

Šavel i sur. 2009

Šavel, I., Sankovič, S., Jereb, M., KAvur, B., Repec, S., 2009. *Pod Kotom – jug pri Krogu*, Zbirka Arheologija na avtocestah Slovenije 7, Ljubljana, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, 2009

Šimić 2012

Šimić, J., 2012. *Šetnje slavonskom i baranjskom prapoviješću*, Osijek, Filozofski fakultet u Osijeku

Šoberl i sur. 2008

Šoberl, L., Žibrat Gašparič, A., Budja, M., Evershed, R. P., 2008. Early Herding Practices Revealed Through Organic Residue Analysis of Pottery from the Early Neolithic Rock Shelter of Mala Triglavca, Slovenia, *Documenta Praehistorica*, 35, 253-260.

Šošić i sur. 2015

Šošić Klindžić, R., Radović, S., Težak-Gregl, T., Šlaus, M., Pehoč, Z., Altherr, R., Hulina, M., Gerometta, K., Boschian, G., Vukosavljević, N., Ahern J. C. M., Janković, I., Richards, M., Karavanić, I., 2015. Late Upper Paleolithic, early Mesolithic and early Neolithic from the cave site Zemunica near Bisko (Dalmatia, Croatia), *Eurasian Prehistory*, 12 (1-2), 3-46.

Šošić Klindžić i Hršak 2014

Šošić Klindžić, R., Hršak, T., 2014. Starčevačka kultura, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J., Hršak, T., Šošić Klindžić, R. (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu; Muzej Slavonije Osijek; Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Šoštarić 2009

Šoštarić, R., 2009. Karbonizirani ostatci žitarica – tragovi poljodjelstva, u: *Crno vrilo 2*, Marijanović, B. (ur.), Sveučilište u Zadru, Zadar, 49-52.

Štraus i Petrik 2009

Štraus, B., Petrik, J., 2009. Lipidi i lipoproteini, u: *Štrausova medicinska biokemija*, Čvorišćec, D., Čepelak, I. (ur.), Medicinska naklada, Zagreb. 124-161.

Tasić 1967

Tasić, N., 1967. *Badenski i vučedolski kulturni kompleks u Jugoslaviji*, Beograd.

Tasić 1997



Tasić, N. N., 1997. *Hronologija starčevačke kulture*, Doktorska disertacija, Filozofski fakultet, Beograd.

Tasić i sur. 2015

Tasić, N., Marić, M., Penezić, K., Filipović, D., Borojević, K., Borić, D., Reimer, P., Russell, N., Bayliss, A., Barclay, A., Gaydarska, B., Whittle, A., 2015. The end of the affair: formal chronological modelling for the top of the Neolithic tell of Vinča-Belo Brdo. *Antiquity*, 89, 1064–1082.

Težak-Gregl 1998

Težak-Gregl, T., 1998. Neolitik i eneolitik. u: *Prapovijest*, Dimitrijević, S., Težak-Gregl, T., Majnarić-Pandžić, N. (ur.), Naprijed, Zagreb, 57-157.

Težak-Gregl 2014

Težak-Gregl, T., 2014. Uvod, u: *Darovi zemlje, Neolitik između Save, Drave i Dunava*, Balen, J., Hršak, T., Šošić Klindžić, R. (ur.), Arheološki muzej u Zagrebu; Muzej Slavonije Osijek ; Filozofski fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Točik 1961

Točik, A., 1961., Keramika zdolbená brázdenyum vpichom na jugozápadnom Slovensku, *Pámatky archeologické*, 52/1, 321-344.

Tomaž 2012

Tomaž, A. 2012. *Turnišče*, Arheologija na avtocestah Slovenije 28, Zavod za varstvo kulturne dediščine Slovenije, Ljubljana

Trbojević Vukičević i Babić 2007

Trbojević Vukičević, T., Babić, K., 2007. Prehrana stanovnika naselja, u: *Slavonski Brod, Galovo, deset godina arheoloških istraživanja* (autor: Minichreiter, K.), Institut za arheologiju, Zagreb, 188-189.

Urem-Kotsou i sur. 2002

Urem-Kotsou, D., Kotsakis, K., Stern, B., 2002. Defining function in Neolithic ceramics: the example of Makriyalos, Greece, *Documenta Praehistorica*, XXIX, 109-118.

Velušček 2004

Velušček, A. 2004. *Hočevarica – eneolitsko kolišče na Ljubljanskem Barju*, Zbirka Opera Instituti archaeologici Sloveniae 8, Ljubljana 2004.

Vigne 2008

Vigne, J.-D., 2008., Zooarchaeological aspects of the Neolithic diet transition in the Near East and Europe, and their putative relationships with the Neolithic demographic transition, u: *The Neolithic Demographic Transition and its Consequences*, Bocquet-Appel, J.-P., Bar-Yosef, O. (ur.), Springer, New York, 179-205.

Vigne i sur. 2005

Vigne, J.-D., Helmer, D., Peters, J., 2005. New archaeozoological approaches to trace the first steps of animal domestication: general presentation, reflections and proposals, u: *The First Steps of Animal Domestication*, Vigne, J.-D., Peters, J., Helmer, D. (ur.), Proceedings of the 9th ICAZ Conference, Durham 2002, Oxbow Books, Oxford, 1-16.

Vitasović 2001

Vitasović, A., 2001. Gromače – neolitičko/eneolitičko naselje na Brijunima, *Histria Archaeologica*, 30, Pula, 5-67.

Warriner i sur. 2014

Warinner, C., Hendy, J., Speller, C., Cappellini, E., Fischer, R., Trachsel, C., Arneborg, J., Lynnerup, N., Craig, O. E., Swallow, D. M., Fotakis, A., Christensen, R. J., Olsen, J. V., Liebert, A., Montalva1, N., Fiddymment, S., Charlton, S., Mackie, M., Canci, A., Bouwman, A., Rühli, F., Gilbert, M. T. P., Collins, M. J., 2014. Direct evidence of milk consumption from ancient human dental calculus, *Scientific Reports*, 4 :7104, DOI:10.1038/srep07104

Whittle 1996

Whittle, A., 1996. *Europe in the Neolithic: the creation of new worlds*, Cambridge, Cambridge University Press.

Whittle i sur. 2016

Whittle, A., Bayliss, A., Barclay, A., Gaydarska, B., Bánffy, E., Borić, D., Drasovean, F., Jakucs, J., Marić, M., Orton, O., Pantović, I., Schier, W., Tasić, N., Vander Linden, M., 2016. A Vinča potscape, formal chronological models for the use and development of Vinča ceramics in southeast Europe, *Documenta praehistorica*, XLIII, 1-60.

Woodburry i sur. 1995

Woodbury, S. E., Evershed, R. P., Rossell, J. B., Griffiths, R. E., Farnell, P., 1995. Detection of vegetable oil adulteration using gas chromatography combustion/isotope ratio mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 67, 2685-2690.

Zavodny i sur. 2014

Zavodny E., McClure S. B., Culleton B. J., Kennett D. J., Podrug E., 2014. Neolithic animal management practices and stable isotope studies in the Adriatic, *Environmental Archaeology*, 19, 184–195.

Zavodny i sur. 2015

Zavodny, E., McClure, S. B., Culleton, B. J., Podrug, E., Kennett, D. J., 2015. Identifying Neolithic animal management practices in the Adriatic using stable isotopes, *Documenta praehistorica*, XLII, 261-274.

Zohary i sur. 2012

Zohary D., Hopf, M., Weiss, E., 2012. *Domestication of Plants in the Old World*. (4. izdanje), Oxford University Press.

### **Internetske stranice**

<http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/waxes/index.htm> (25.2.2015.)

<http://goldbook.iupac.org/U06554.html> (8.10.2014.)

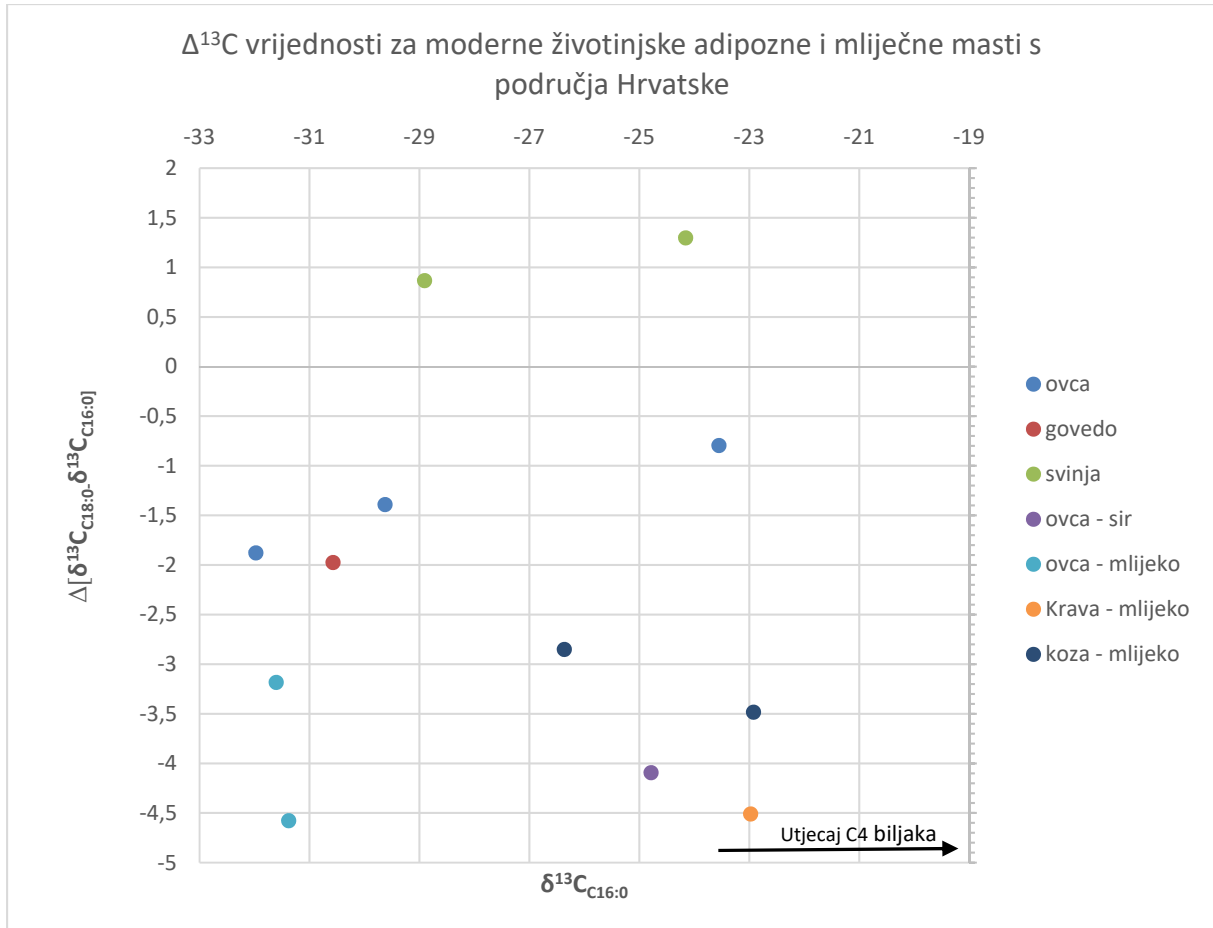
Perko 2007: <http://www.belupo.hr/default.aspx?sid=6261> (10.10.2014.)

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/212568/food> (1.2.2019.)

<https://biologydictionary.net/c3-c4-cam-plants/> (1.2.2019.)

## 9. PRILOZI

### PRILOG A – vrijednosti izotopa za moderne masti s područja Hrvatske



Slika 9. 1. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}$  na palmitinskoj i stearinskoj kiselini na uzorcima modernih adipoznih masti preživača i nepreživača i mliječnih masti preživača na uzorcima s područja Hrvatske

## Prilog B – popis kratica

B-G – Bapska – Gradac

BSTFA – N, O – bis (trimetilsilil) trifluoroacetamid

CMD – Čepinski Martinci Dubrava

C<sub>n</sub> – C=ugljin, n=broj atoma

C<sub>n:x</sub> – masna kiselina s n atoma ugljima i x dvostrukih veza

CVAK – Čeminac – Vakanjac

DAG – diacilglicerol

DCM – diklorometan

DNA – deoksiribonukleinska kiselina

EI – elektronski ionizator

EN -eneolitik

FAME – engl. *Fatty Acid Methyl Ester* (metilni ester masne kiseline)

FID – engl. *Flame Ionization Detector* (detektor ioniziranog plamena)

GAL – Galovo

GC – engl. *Gas Chromatography* (plinska kromatografija)

GC-C-IRMS – engl. *Gas Chromatography – combustion – Isotope Ratio Mass Spectrometry* (plinska kromatografija – izgaranje – masena spektrometrija omjera izotopa)

GC-FID – engl. *Gas Chromatography – Flame Ionization Detector* (plinska kromatografija s detektorom ioniziranog plamena)

GC-MS – engl. *Gas Chromatography – Mass Spectrometry* (plinska kromatografija – masena spektrometrija)

HTGC – engl. *High Temperature Gas Chromatography* (plinska kromatografija na visokoj temperaturi)

ID – Ivandvor

KN – kasni neolitik

KONJ - Konjevrate

LC – engl. Liquid Chromatography (tekućinska kromatografija)

LC-APCI-MS – engl. *Liquid Chromatography – Atmospheric Pressure Chemical Ionization – Mass Spectrometry* (tekućinska kromatografija – kemijska ionizacija na atmosferskom tlaku – masena spektrometrija)

LP mutacija – engl. *Lactase Persistence* mutacija (mutacija za laktazu)

M – molekularni ion

MAG – monoacilglicerol

MSD – eng. *Mass Selective Detector* (Selektivni detektor masa)

NMR – nuklearna magnetska rezonanca

POK - Pokrovnik

QqTOF – tandemski maseni spektrometar (engl. Q – *quadrupole*, q – *frequency*, TOF – *Time of Flight*)

RN – rani neolitik

SIM – engl. *Select Ion Monitor* (Monitor selektiranih iona)

SLA – Slavča

SN – srednji neolitik

SOP – Sopot

TAG - triacilglicerol

TLE – engl. *Total lipid extract* (ukupni ekstrakt lipida)

TMCS – trimetilklorsilan

TMS - trimetilsilil

VEL – Čista Mala – Velištak

VK – Vinkovci – tel Tržnica

VPDB – *Vienna Pee Dee Belemnite*

VS – Vela spila

## **10. POPIS PRILOGA**

### **10.1. POPIS TABLICA**

Tablica 4.1. Tipične mase fragmenata iona kemijskih spojeva (uključujući kontaminante) (prema Evershed 1992; Stacey 1999)

Tablica 4.2. Kriteriji za razlikovanje različitih vrsta masti (prema Regert 2011; Debobo Spiteri 2012)

Tablica 5.1. Uzorci keramičkih posuda iz dalmatinskih nalazišta

Tablica 5.2. Uzorci keramičkih posuda iz Pokrovnika s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.3. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Pokrovnika

Tablica 5.4. Uzorci keramičkih posuda iz Konjevrata s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.5. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Konjevrata

Tablica 5.6. Uzorci keramičkih posuda iz Čiste Male – Velištaka s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.7. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čiste Male - Velištaka

Tablica 5.8. Uzorci keramičkih posuda iz Vele spile s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.9. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Vele spile

Tablica 5.10. Uzorci keramičkih posuda iz nalazišta istočne Hrvatske

Tablica 5.11. Keramički ulomci iz Galova s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.12. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Galova

Tablica 5.13. Keramički lonci iz Vinkovaca – Tel Tržnice s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.14. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Vinkovaca

Tablica 5.15. Keramički ulomci iz Sopota s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.16. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Sopota

Tablica 5.17. Keramički ulomci iz Bapske – Gradca s vjerojatnim sadržajem



Tablica 5.18. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Bapske – Gradca

Tablica 5.19. Keramički ulomci iz Slavče s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.20. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Slavče

Tablica 5.21. Keramički ulomci iz Čepinskih Martinaca s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.22. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čepinskih Martinaca

Tablica 5.23. Keramički ulomci iz Čeminca – Vakanjca s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.24. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Čeminca – Vakanjca

Tablica 5.25. Keramički ulomci iz Ivandvora s vjerojatnim sadržajem

Tablica 5.26. Rezultati analize GC-MS uzoraka iz Ivandvora

Tablica 6.1. Tvari (organski ostatci) prisutne u keramičkim posudama

## 10.2. POPIS SLIKA

Slika 1.1. Neolitičko selo (Autor: Paul Coulbois, <http://www.paulcoulbois.com/historical> 25.3.2019.)

Slika 2.1. Izbor keramičkih oblika kulture impreso-keramike (Batović 1979)

Slika 2.2. Izbor keramičkih oblika danilske kulture (Batović 1979)

Slika 2.3. Izbor keramičkih oblika hvarske kulture (Batović 1979)

Slika 2.4. Izbor keramičkih oblika starčevačke kulture (Dimitrijević 1979)

Slika 2.5. Izbor keramičkih oblika sopotske kulture (Dimitrijević 1979)

Slika 2.6. Izbor keramičkih oblika vinčanske kulture (Garašanin 1979).

Slika 2.7. Izbor keramičkih oblika lasinjske kulture (Dimitrijević 1979)

Slika 2.8. Primjer keramičkih posuda kulture Retz-Gajary

Slika 2.9. Karta s prikazom nalazišta u Dalmaciji

Slika 2.10. Karta s prikazom nalazišta u istočnoj Hrvatskoj

Slika 3.1. Karbonizirana zrna žitarica i divljih biljaka (preuzeto iz: Reed i sur. 2017, *fig.* 4)

Slika 3.2. Špiljski crtež iz Teshuinata II u Libiji s prikazom mužnje (Dunne i sur. 2012)

Slika 4.1. Stearinska i palmitinska kiselina (<http://zenstoves.net/Fuels.htm>, 11.10.2014.)

Slika 4.2. Kolesterol ([www.raw-milk-facts.com](http://www.raw-milk-facts.com), 11.10.2014.)

Slika 4.3. Prikaz kromatograma sa sirovim podacima iz programa MSD ChemStation (Agilent Technologies Inc.)

Slika 4.4. Maseni spektar metil palmitata (<http://www.lipidhome.co.uk/ms/methesters/me-0db/index.htm>, 7.2.2019.)

Slika 5.1 Očuvanost lipida na uzorcima iz Dalmacije

Slika 5.2. Djelomični kromatogram uzorka POK8

Slika 5.3. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Pokrovnika (POK) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.4.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Pokrovnik (POK) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.5. Djelomični kromatogram uzorka KONJ9I

Slika 5.6. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Konjevrata (KONJ) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.7.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Konjevrate (KONJ) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.8. Djelomični kromatogram uzorka VEL2I

Slika 5.9. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Čiste Male – Velištaka (VEL) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.10.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čistu Malu – Velištak (VEL) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.11. Djelomični kromatogram uzorka VS8

Slika 5.12. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Vele spile (VS) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.13.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Velu spilu (VS) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.14. Očuvanost lipida na uzorcima iz istočne Hrvatske

Slika 5.15. Djelomični kromatogram uzorka GAL3I

Slika 5.16. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uroke iz Galova (GAL) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.17.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Galovo (GAL) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.18. Djelomični kromatogram uzorka VK2I

Slika 5.19. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Vinkovaca Tel Tržnice (VK) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.20.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Vinkovce – Tel Tržnicu (VK) s mliječnim mastima, adipoznim mastima preživača i masti svinje

Slika 5.21. Djelomični kromatogram uzorka SOP5I

Slika 5.22. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za uzorke iz Sopota (SOP) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.23.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Sopot (SOP) u odnosu na srednje vrijednosti za mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.24. Djelomični kromatogram uzorka B-G 7I

Slika 5.25. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Bapsku-Gradac (B-G) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.26.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Bapsku-Gradac (B-G) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.27. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Slavču (SLA) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.28.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Slavču (SLA) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.29. Djelomični kromatogram uzorka SLA7

Slika 5.30. Djelomični kromatogram uzorka CMD1

Slika 5.31. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Čepinske Martince (CMD) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.32.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čepinske Martince (CMD) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.33. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za (Čeminac-Vakanjac) CVAK sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.34.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Čeminac-Vakanjac (CVAK) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.35. Djelomičan kromatogram uzorka CVAK 9I

Slika 5.36. Vrijednosti izotopa palmitinske i stearinske kiseline za Ivandvor (ID) sa srednjim vrijednostima  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_{16:0}$  i  $\text{C}_{18:0}$ ) za mliječne i adipozne masti preživača, svinje i teoretskim krivuljama miješanja

Slika 5.37.  $\Delta^{13}\text{C}$  vrijednosti za Ivandvor (ID) u odnosu na mliječne masti, adipozne masti preživača i masti svinje

Slika 5.38. Djelomičan kromatogram uzorka ID 6I

Slika 6.1. Očuvanost lipida na svim ulomcima

Slika 6.2. Broj ulomka analiziranih na GC-C-IRMS-u

Slika 6.3. Broj ulomaka i očuvanost lipida po geografskim područjima

Slika 6.4. Očuvanost lipida po nalazištima

Slika 6.5. Očuvanost lipida po vremenskim razdobljima

Slika 6.6. Dijelovi posuda po geografskim područjima

Slika 6.7. Dijelovi posuda po razdobljima

Slika 6.8. Očuvanost lipida po dijelovima posuda

Slika 6.9. Tipovi posuda po razdobljima

Slika 6.10. Očuvanost lipida na ukrašenim ulomcima

Slika 6.11. Identificirani organski ostatci po nalazištima i razdobljima

Slika 6.12. a i b. Identificirani organski ostatci prema geografskom području

Slika 6.13. Izbor keramičkih ulomaka: a. Bapska-Gradac (cjedilo), b. Čista Mala-Velišćak (polukuglasta posuda), c. Galovo, d. Konjevrate, e. Pokrovnik (polukuglasta posuda), f. Vinkovci-tel Tržnica (polukuglasta posuda s-profila)

Slika 9. 1. Vrijednosti izotopa  $\Delta^{13}\text{C}$  na palmitinskoj i stearinskoj kiselini na uzorcima modernih adipoznih masti preživača i nepreživača i mlijelnih masti preživača na uzorcima s područja Hrvatske

## 11. ŽIVOTOPIS

Mateja Hulina rođena je 15. lipnja 1986. god. u Zagrebu. Prediplomski studij arheologije i antropologije upisala je 2005. god., a diplomski studij prapovijesne arheologije 2008. god. Diplomirala je 2011. god. temom „Prapovijesni keramički nalazi iz Pupićine peći“ te je dobila Nagradu za izvrsnost u studiju. Doktorski studij arheologije upisala je u akademskoj godini 2012/2013. Od 2014. do kraja 2016. god. radila je na Institutu za arheologiju kao stručna suradnica, a tijekom 2018. godine radila je u Geoarheo d.o.o. Sudjelovala je na brojnim arheološkim istraživanjima u suradnji s Filozofskim fakultetom, Institutom za arheologiju, Muzejom Brdovec, tvrtkama Delmat-Galiot d.o.o., Geoarheo d.o.o. i drugima, tijekom i nakon studija. 2014. god. boravila je kratko na Max Planck Institutu za evolucijsku antropologiju u Leipzigu gdje je učila metode analiza organskih ostataka iz keramike, a u još nekoliko prilika kraće je boravila i na Sveučilištu u Tübingenu (2015., 2017. i 2018. god.) gdje je obavljala analize lipida. Za boravak 2017. godine dobila je stipendiju Erasmus+ stručne prakse i The Andrew Sherratt Funda. Također je sudjelovala u dvije radionice na Sveučilištu u Tübingenu, vezane uz primjenu kemijskih analiza i metoda prirodnih znanosti u arheologiji (Paleodietary workshop 2017. i Pyrolysis training course 2019. god.). Sudjelovala je na nekoliko stručnih skupova u Hrvatskoj i inozemstvu te objavila nekoliko radova. Znanstveni interes vezan joj je u prvome redu za neolitik i eneolitik, prehranu u prapovijesti, keramiku, organske ostatke na arheološkom materijalu i primjenu kemijskih analiza u arheologiji.

### Znanstveni i pregledni radovi

1. Šošić Klindžić, Rajna; Radović, Siniša; Težak-Gregl, Tihomila; Šlaus, Mario; Perhoč, Zlatko; Altherr, Rainer; Hulina, Mateja; Gerometta, Katarina; Boschian, Giovanni; Vukosavljević, Nikola; Ahern, James C.M.; Janković, Ivor; Richards, Michael; Karavanić, Ivor, 2015. Late Upper Paleolithic, Early Mesolithic and Early Neolithic from the cave site Zemunica near Bisko (Dalmatia, Croatia). *Eurasian Prehistory* 12, 1-2, 2-46.
2. Hulina, Mateja, 2012. Neolitička keramička figurica iz Pupićine peći (Neolithic ceramic figurine from Pupićina Cave). *Tabula: časopis Filozofskog fakulteta u Puli* 10

3. Hulina, Mateja; Forenbaher, Stašo; Miracle, Preston, 2012. Prapovijesna keramika iz unutrašnjeg dijela Pupićine peći (iskopavanje 2001 godine). *Histria archaeologica* : časopis Arheološkog muzeja Istre, 42 (2012), 137-184.

### **Drugi radovi u časopisima**

1. Hulina, Mateja, Poljana Križevačka 1 i 2 - naselja lasinjske kulture, Arheološka istraživanja Bjelovarsko-bilogorske županije i okolnih krajeva, Izdanja HAD-a, u pripremi
2. Kalafatić, Hrvoje; Hulina, Mateja 2017. Zaštitna istraživanja srednjovjekovnog lokaliteta Kutina - Sečevine Okoli, *Annales Instituti Archaeologici*, vol 13.
3. Kalafatić, Hrvoje; Hulina, Mateja 2016. Zaštitno arheološko istraživanje lokaliteta AN7B Čeminac – Vakanjac na dionici autoceste A5 Beli Manastir – Osijek 2014. i 2015. godine (Rescue archaeological excavation at the AN7B Čeminac – Vakanjac site along the A5 Beli Manastir – Osijek motorway in 2014 and 2015). *Annales Instituti Archaeologici*, vol 12.
4. Tonc, Asja; Hulina, Mateja, Preliminarni rezultati zaštitnih istraživanja na prostoru prezentacijskog platoa kod špilje Vrlovke. *Annales Instituti archaeologici*, XII (2016), 136-138.
5. Hulina, Mateja, Arheološka iskopavanja na lokalitetu Bapska-Gradac godine 2007. i 2008. *Obavijesti - Hrvatsko arheološko društvo*, XLI (2009), 2; 43-46.

### **Poglavlja u knjizi**

1. Gluščić, Valentina; Horvatiček, Marina; Jelinčić Vučković, Kristina; Delaš, Ivančica; Stankov, Vladimir; Hulina, Mateja 2020. Total Lipid Extraction from Archaeological Samples from Roman Sites on the Island of Brač, Croatia. U: I. Miloglav (ur.), *Recent Developments in Archaeometry and Archaeological Methodology in South-Eastern Europe*. Cambridge Scholars Publishing, 103.-121.
2. Hulina, Mateja, 2018. Bakreno doba. U: *Poljana Križevačka 1 i 2: Nove spoznaje o prošlosti križevačke okolice*, Ložnjak Dizdar, Daria; Okroša Rožić, Lana (ur.). Križevci: Gradski muzej Križevci, Institut za arheologiju , 8.-9.



## **Sažeci u zbornicima i časopisima**

1. Hulina, Mateja, Lipid Residue Analysis of Neolithic Pottery from Eastern Croatia. International Doctoral Student Conference on Archaeology: Conference Programme and Book of Abstracts, Kaić, Iva (ur.). Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Humanities and Social Sciences, 2015. str. 27.
2. Mateja Hulina; Cynthia Debono Spiteri, "Analize organskih ostataka s keramičkog posuđa: metode i primjeri s ranoneolitičkih lokaliteta Pokrovnik i Konjevrate kod Šibenika", 02. znanstveni skup Metodologija i arheometrija, Ina Miloglav (ur.), Zagreb: Hrvatsko arheološko društvo, 2014., str. 34.

## **Posterska priopćenja na znanstvanim skupovima**

1. Mateja Hulina, Jelena Lapić, Sandra Šoštarić, „Just a Victim of the Headlines: Communicating Archaeology in Croatia Through Social Media”, 21st Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, Glasgow 2-5 September 2015.
2. Mateja Hulina, Marcel Burić, Maxime Rageot, Sara Cafisso, Cynthia Spiteri, „Organic residue analysis of late Neolithic pottery from Bapska-Gradac, Croatia“, International Open Workshop, Socio-Environmental Dynamics over the Last 12,000 Years: The Creation of Landscapes V, Kiel, March 20-24, 2017
3. Mateja Hulina, Hrvoje Kalafatić, Cynthia Spiteri, Maxime Rageot, Sara Cafisso, „Dietary practice of Middle Copper Age populations in Eastern Croatia– evidence from organic residue analysis“, 8th International Symposium on Biomolecular Archaeology, 18th - 21st September 2018, Jena, Germany