

15. ORGANSKI OSTACI U KERAMIČKIM POSUDAMA

ARHEOLOŠKI BIOMARKERI

Iako se prvi radovi o organskim ostacima u znanstvenim časopisima pojavljuju u 60-im godinama prošlog stoljeća, te intenzivno rastu u 80-ima, tek u zadnjih 10-ak godina analiza organskih ostataka u keramičkim posudama postala je vrlo raširena disciplina u arheologiji (Barnard & Eerkens 2007). U međuvremenu, radile su se mnoge analize i eksperimenti na keramičkom materijalu kako bi se utvrdili tragovi arheoloških biomarkera, odnosno supstanci u organskim ostacima koji nam pružaju informacije vezane za ljudsku aktivnost u prošlosti (Evershed 2008: 897).

Organske ostatke nalazimo na gotovo svakom arheološkom nalazištu, neke kao vidljive dokaze ljudske aktivnosti (poput kostiju, ugljena, drva, karboniziranih sjemenki, pigmenata); neke manje primjetne poput biljnih i životinjskih masti i ulja, smola i voskova; te veći dio kao neprijetne supstance koje se „kriju“ u obliku arheoloških biomarkera poput lipida ili proteina (Miloglav & Balen 2013).

Svi organski ostaci na arheološkim nalazištima biološkog su porijekla i mogu se analizirati kombinacijom raznih metoda. Jedna od najčešće korištenih metoda za analizu molekularnih struktura organskih ostataka je metoda plinske kromatografije-masene spektrometrije (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry - GC-MS*). Korištenje ove metode pri analizi arheoloških keramičkih artefakata omogućilo je rastavljanje i detaljno analiziranje molekularnih komponenti biološkog materijala. Dosadašnje analize pokazale su da organski ostaci apsorbirani u stijenkama posude, kao produkt procesiranja biljnih i životinjskih masti prežive u čak 80% slučajeva kod posuda koje su se koristile za kuhanje i pripremu hrane (Evershed 2008: 904). Informacije koje dobijemo ovom vrstom analize pružaju nam mogućnost da odgovorimo na pitanja koja su vezana za funkciju posude, lokalnu ili regionalnu ekonomiju te tehnološke izbore i promjene.

Organski ostaci na/u keramičkom materijalu mogu preživjeti u nekoliko oblika:

1. kao originalni sadržaj posude *in situ* što je ujedno i najrjeđi oblik sačuvanosti organskih ostataka u arheološkom okruženju;
2. kao vidljivi ostaci na unutrašnjoj ili/i vanjskoj strani posude. Ovi pokazatelji daju nam direktne i vidljive dokaze o upotrebi posude za kuhanje. Vanjska strana često ima tragove čađe, a unutrašnja karbonizirane ostatke, što je posljedica izlaganja vatri. Vidljivi organski ostaci na keramičkim posudama mogu nam poslužiti i za radiokarbonsko datiranje. Međutim, mogućnost kontaminacije ovakvih uzoraka povećana je činjenicom da su ovi ostaci direktno izloženi vanjskim utjecajima iz okoliša ili aktivnostima koje su vezane za nepravilno pohranjivanje nakon iskopavanja. Analiza datiranja keramičkih ulomaka ^{14}C metodom može se napraviti na osnovi sačuvanih lipida u keramici. S pomoću preparativne kapilarne plinske kromatografije (*Preparative capillary gas chromatography - PCGC*) izdvajaju se ulomci koji u sebi imaju dovoljnu količinu lipida, odnosno masnih kiselina (životinjske masti), apsorbiranih u stijenkama keramičkog ulomka. Da bi se dobili adekvatni uzorci za radiokarbonsko datiranje akceleratorskom tehnikom (AMS) dovoljna je minimalna količina ugljika ($200\ \mu\text{g}$) iz uzorka. Na ovaj način ^{14}C metoda može nam dosta uspješno omogućiti datiranje keramičke posude, odnosno vrijeme njezine posljednje upotrebe (Stott et al. 2003);

3. kao nevidljivi organski ostaci apsorbirani u stijenke posude. Ovo je najčešći oblik „preživljavanja” organskih ostataka koje nalazimo u keramičkim predmetima, a nekoliko je ključnih faktora koji su za to zaslužni.

Prije svega to je upotreba same posude, način i vremenski raspon korištenja, fizičke karakteristike posude, okruženje u kojem je pohranjena te način tretiranja nakon iskopavanja (Heron & Evershed 1993). Eksperimenti na keramičkom materijalu pokazali su da proteini gube svojstva i propadaju već u prvih nekoliko mjeseci pohrane u zemlji. Lipidi su puno otporniji na uvjete iz okoliša, hidrofobni su i manje podložni strukturalnim modifikacijama, te ostaju pohranjeni u keramičkom ulomku u velikoj koncentraciji i po nekoliko tisuća godina. Međutim, kontaminacija lipida veći je problem za lipide nego za proteine, tijekom i nakon arheološkog iskopavanja. Ona može biti uzrokovana nepravilnim pohranjivanjem keramike u plastične vrećice, lijepljenjem, pranjem, pa čak i učestalim pregledavanjem keramike. Npr. tragovi kolesterola mogu biti životinjskog porijekla (iz životinjskih masti), ali su isto tako prisutni i na površini ljudske kože.

Skvalen, koji je pronađen na nekoliko analiziranih uzoraka, također se može naći u ljudskom organizmu te u biljnom i životinjskom svijetu, a smatra se glavnim indikatorom suvremenih „ljudskih otisaka”. To je polinezasićeni tekući ugljikovodik koji se nalazi posvuda u ljudskom tijelu u malim količinama, a također se ispušta preko ljudske kože, ali se i brzo razgrađuje. Ovaj lipid prisutan je u biljnom svijetu u vrlo malim količinama, kao npr. u ulju pšeničnih klica. Prisutnost oba navedena spoja u keramičkim ulomcima, u određenom omjeru, smatra se indikativnim karakteristikama moderne kontaminacije koja je posljedica rukovanja keramikom (Evershed 1993).

Plastifikatori također uzrokuju propadanje lipida, što je vrlo čest oblik kontaminacije arheološkog materijala koji se uobičajeno pohranjuje u plastične vrećice. Iako pranje keramike ne utječe na kontaminaciju lipida, njihova koncentracija se znatno smanjuje što dovodi u pitanje rezultate koje ćemo dobiti. To se posebno odnosi na odstranjivanje tragova zemlje s unutrašnje i vanjske strane ulomka ili slabo vidljive organske ostatke. Stoga je preporučljivo da se keramički ulomci koji

se namjeravaju slati na analizu ne peru, ne lijepe, niti signiraju, a ako je moguće uzorak treba poslati zajedno sa zemljom u kojoj je bio pohranjen. Upravo radi svega navedenog, a u svrhu što bolje sačuvanosti organskih ostataka i otklanjanja mogućnosti kontaminacije, analize ovakvog tipa trebale bi biti unaprijed uvrštene u proces iskopavanja (Miloglav & Balen 2013).

Životinjske masti najčešći su ostaci organskih tvari pohranjenih u stijenka posude, a karakterizira ih visoka prisutnost slobodnih masnih kiselina, posebno palmitinske (C 16) i stearinske (C 18). Ove masne kiseline lako se mogu izdvojiti i analizirati, a nalazimo ih u posudama koje su služile za spremanje ili pohranu hrane. Analize su pokazale da najčešće dolaze iz same posude, a manje iz okoliša, odnosno zemlje u kojoj je posuda pohranjena (Craig 2002; Copley et al. 2003). Međutim,



Slika 73 – primjer nataloženosti supstanci na vanjskoj strani posude nastalih tijekom dugotrajnog odlaganja u zemlji

Fig. 73 – Example of deposits on the external side of a vessel, resulting from the long period of time it spent underground

vrlo je moguća kontaminacija lipida njihovom migracijom iz zemlje u kojoj je posuda odložena (Evershed 1993: 87) (Slika 73).

Usporedba i analiza vanjske i unutrašnje strane ulomka stoga je posebno važna u slučajevima kada uzorci zemlje nisu dostupni (Stern et al. 2000). Ovakav je slučaj dosta uobičajen kada je riječ o slanju uzoraka sa starijih istraživanja ili iz muzejskih fundusa. Analizom unutrašnje i vanjske strane ulomka isključuje se kontaminacija nastala tijekom dugotrajnog odlaganja u zemlji, rukovanja posudom tijekom i nakon arheološkog istraživanja te neadekvatnom pohranom (Slika 74). Kontaminacija ovog tipa uobičajeno je prisutna u jednakoj koncentraciji na obje površine, dok su organski ostaci od arheološke važnosti prisutni samo na jednoj strani (Steele 2011).



Slika 74 – priprema vanjske i unutrašnje strane ulomka za analizu
Fig. 74 – Preparation of the external and internal side of a sherd for analysis

Analiza organskih ostataka u keramičkim posudama, kao vrlo dobar pokazatelj arheoloških biomarkera, bit će interpretativno točnija ako se uspoređi s ostalim analizama koje su dokaz ljudske aktivnosti u istom okruženju. To prije svega uključuje analizu biljnih i životinjskih vrsta na nalazištu, analizu keramičkog materijala kojom možemo utvrditi vezu između oblika posude i njezine utilitarne funkcije, abrazivne i neabrazivne procese na posudi te kontekst odlaganja posude (Miloglav & Balen 2013).

Svi ovi tragovi vidljivi su na keramičkim posudama i lako se mogu prepoznati i analizirati, o čemu je bilo riječi u Poglavlju 8. Stoga, dobivene informacije analizom GC-MS nikako se ne bi trebale interpretirati samostalno.

Kao i kod bilo koje druge analize, veliku ulogu u interpretaciji dobivenih rezultata ima uzorkovanje. Slanjem ulomaka koji nisu funkcionalno ili stratigrafski određivi (iz naselja ili npr. grobnih cjelina) dobit ćemo rezultate koji su interpretacijski neiskoristivi. Da bi se izbjegle ovakve situacije uzorkovanje mora biti promišljeno i planirano, adekvatno unaprijed postavljenom istraživačkom pitanju.

Koncentracija lipida u različitim dijelovima posude (otvor, tijelo, dno) ima veliku ulogu u određivanju funkcije posude jer akumulacija lipida na različitim dijelovima posude može sugerirati njezinu funkciju (npr. za kuhanje ili pečenje) (Charters & Evershed 1995). U tu svrhu napravljeni su mnogi eksperimenti koji su uključivali analizu originalnih dijelova posude i njihovih replika (Charters et al. 1997). Pokazalo se da je kod posuda koje su služile za zagrijavanje vode i kuhanje hrane najveća koncentracija lipida nađena na otvoru posude. Razlog tome je flotacija lipida koji su oslobođeni iz hrane, a talože se na površini vode i isparavaju prema otvoru. Drugi razlog je niža temperatura na otvoru posude (oko 100 C°) gdje ne dolazi do degradacije lipida kao na dnu (gdje temperatura može doseći i do 800 C°). Također, eksperimenti su pokazali da se ostaci lipida mogu identificirati već nakon samo jednog kuhanja. Sa svakim sljedećim zagrijavanjem ta koncentracija se povećava, posebno na tijelu posude i na otvoru. Upravo zbog svega navedenog uzorkovanje

različitih dijelova posude, različitih funkcionalnih oblika, različitog konteksta odlaganja, kao i reprezentativnost uzorka omogućit će nam dobivanje podataka koje komparativnim i kombiniranim analizama možemo interpretirati u okvirima postavljenog analitičkog pitanja ili problema.

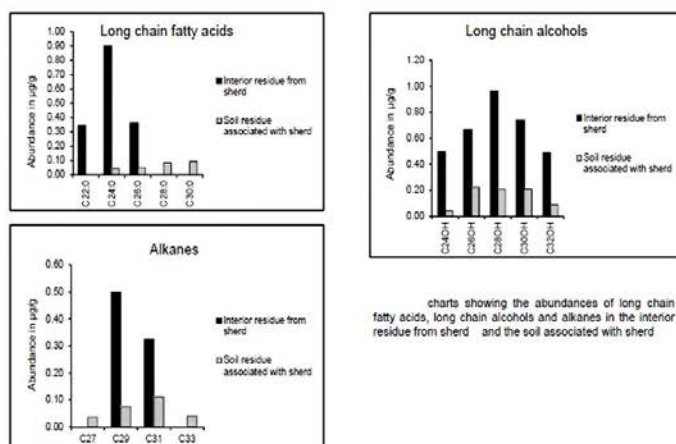
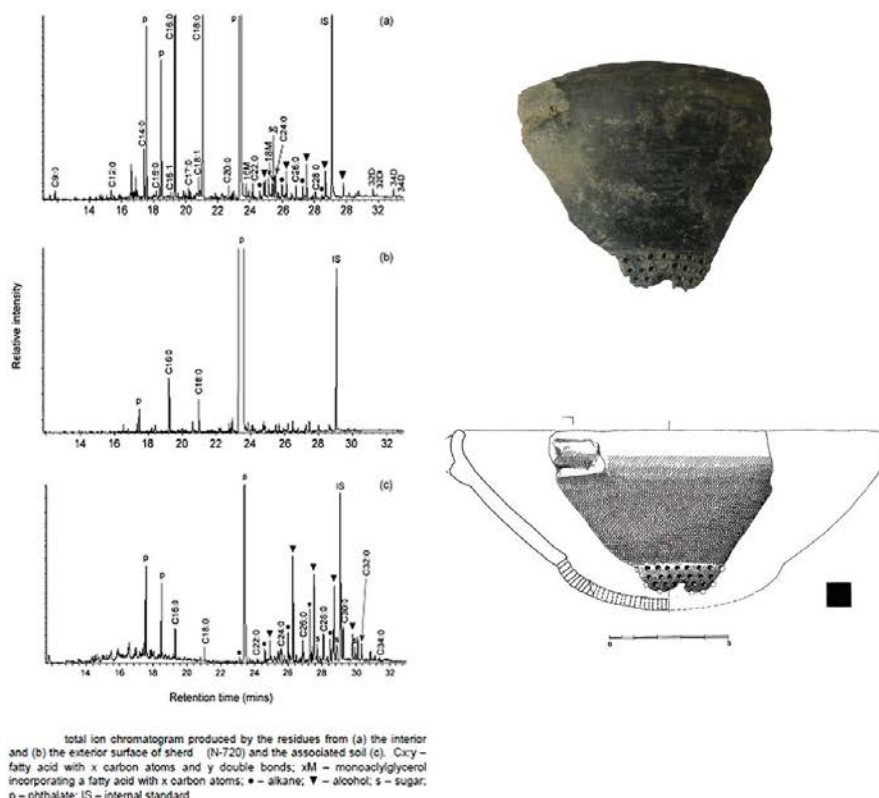
REZULTATI ANALIZE KERAMIČKIH ULOMAKA METODOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE-MASENE SPEKTROMETRIJE (GC-MS)

Metodom GC-MS sveukupno je analizirano 10 keramičkih ulomaka, 8 s lokaliteta na Ervenici i 2 s lokaliteta na Damića gradini (Slika 75). Analize su napravljene na Sveučilištu u Bradfordu (*Division of Archaeological, Geographical and Environmental Sciences*). Uzorkovanje je napravljeno na različitim dijelovima posuda (dno, tijelo, otvor), na različitim funkcionalnim oblicima



Slika 75 - tipovi posuda kojima pripadaju analizirani uzorci. Oznake se odnose na naziv uzorka, a ne tipa posude

Svi analizirani ulomci bili su u određenoj mjeri kontaminirani plastifikatorima od pohrane u plastičnim vrećicama, a većina ulomaka sadržavala je kolesterol i skvalen koji su posljedica rukovanja posudama/ulomcima. Koncentracija lipida nije bila dovoljna za dodatnu analizu stabilnih izotopa (*Gas Chromatography – Combustion – Isotope Ratio Mass Spectrometry - GC-C-IRMS*) kojom bi se dobile detaljnije informacije o porijeklu životinjskih ili biljnih vrsta (Steele 2011). Ovom analizom moguće je preciznije odrediti i razlikovati masti preživača (govedo, koza, ovca) od nepreživača te posebno mliječne proizvode koje je inače teško razlučiti iz životinjskih masti zbog nedostatka jedinstvenih biomarkera za mlijeko (Dudd et al. 1999; Craig 2002; Evershed 2008).



Slika 77 - kromatogram i grafovi s prikazom supstanci ekstrahiranih iz keramičkog ulomka DG 1 i pripadajućeg uzorka zemlje

Svi uzorci sadržavali su veliku zastupljenost C16:0 i C18:0 masnih kiselina koje su nastale iz degradiranih životinjskih masti (Steele 2011). Preciznije razlikovanje životinjskih masti moglo se utvrditi na dva funkcionalna oblika, plitkoj zdjeli (ER 3) i cjedilu (DG 1), a mogući tragovi mliječnih masti zabilježeni su na uzorku koji pripada funkcionalnom tipu šalice.

Degradirane masti prisutne su na obje površine uzorka koji pripada šalici (ER 1), iako su manje zastupljene na vanjskoj nego na unutrašnjoj strani ulomka. Prema interpretaciji (Steele 2011) originalni ostaci životinjskih masti nalaze se u unutrašnjosti posude, a vrlo je moguće da su tragovi s vanjske površine nastali od prolijevanja sadržaja. Također, navedeni ostaci mogu ukazivati na ostatke masti preživača ili mliječnih masti (*Slika 76*).

Iako je vrlo nezahvalno interpretirati ostatke mliječnih masti bez dodatnih analiza stabilnih izotopa, ostale provedene analize pokazuju da je vrlo moguće interpretirati ovaj funkcionalni oblik kao posudu iz koje se pilo mlijeko. Prema analiziranim parametrima ovaj tip posude (šalica – tip C 1a) nije se koristio za pripremu hrane na vatri jer ni na jednom analiziranom ulomku nisu nađeni tragovi koji bi na to ukazivali. Također, prema analiziranim životinjskim ostacima gospodarstvo vučedolskog naselja na Ervenici bilo je temeljeno na stočarstvu, u prvom redu na uzgoju goveda (65,24%), svinje (25,00%) te ovce/koze (4,88%) što je općenita karakteristika eneolitičkog razdoblja. Zahvaljujući upravo analizi GC-MS danas znamo da su se mliječni proizvodi upotrebljavali i iskorištavali još u ranom neolitiku (Craig 2002; Copley et al. 2003; Craig et al. 2005; Evershed et al. 2008; Dunne et al. 2012; Isaksson & Halgren 2012; Salque et al. 2013), stoga je vjerojatno da su i mliječni proizvodi činili dio prehrambenih navika vučedolskog stanovništva.

Masti preživača nađene su i s unutrašnje strane cjedila tipa E 1a (DG 1 – *Slika 77*), kao originalni sadržaj posude (Steele 2011). Cjedilo koje pripada drugom tipološkom obliku (DG 2 – tip E 2a) također sadrži tragove lipida na unutrašnjoj strani, odnosno degradirane ostatke masti ili ulja koji se ne mogu preciznije odrediti zbog nedostatne koncentracije lipida. Cjedilo se u prapovijesti uobičajeno tumači kao posuda za pravljenje sira, dok ga neke interpretacije vežu i za proizvodnju meda (Regert et al. 2001: 567; Elster & Renfrew 2003). Kako na oba analizirana ulomka nisu nađeni ostaci voska već samo tragovi masti preživača, ili općenitije životinjske masti, a s obzirom na ekonomiju vučedolskog stanovništva, vjerojatno je da su oba cjedila služila za proizvodnju sira. Nedavne analize na ulomcima iz Poljske pokazale su da su se slična cjedila u proizvodnji sira koristila prije 7000 godina te da su imala veliku ulogu u proizvodnji mliječnih proizvoda kojima se reducirala laktoza (Salque et al. 2013).

Uzorak niske posude debelih stijenki (tip A 1a) sadržavao je daleko najviše ostataka masnih kiselina na unutrašnjoj strani, najvjerojatnije masti preživača, dok na vanjskoj strani nisu zabilježeni tragovi lipida (ER 3 – *Slika 75*). Ova posuda je zbog vrlo debelih stijenki (čak do 19 mm), male visine (do maksimalno 6,50 cm), vrlo velikog polumjera otvora (do 11,50 cm), tragova čađe i oksidacijskih mrlja na površini služila za termičku obradu hrane.

Tehnološki aspekt analiziranih ulomaka uočen je na tri posude na kojima su nađeni tragovi voska s unutrašnje i vanjske strane uzorka (ER 4 – tip A 4c; ER 5 – tip A 2a; ER 8 – tip C 1a). Na jednom uzorku prisutni su samo tragovi degradiranog voska na unutrašnjoj strani uzorka (ER 2 – tip D 1a). Identifikacija voska na keramičkim ulomcima nije novost, više možda rijetkost, a potvrđena je na keramičkim ulomcima još od neolitika (Heron et al. 1994; Regert et al. 2001; Copley et al. 2005; Mayyas et al. 2010). Poznato je da se med sakupljao kod najranijih prapovijesnih zajednica, a koristio se u medicini, umjetnosti, ritualima, kozmetici, kao dodatak hrani ili za pripremu pića (Needham & Evans 1987; Garnier et al. 2002). Rezultati nedavnog istraživanja 6500

godina stare ljudske mandibule iz Slovenije pokazali su da se radi o najranijem poznatom dokazu terapijsko-palijativnoj dentalnoj ispuni pčelinjim voskom (Bernardini et al. 2012).

Na keramičkim posudama vosak se može naći samostalno ili s drugim prirodnim materijalima, kao i sa životinjskim i biljnim uljima. Uglavnom se koristio kao sredstvo za začepljivanje pora na keramičkoj posudi kako bi se postigla vodootpornost (Schiffer et al. 1994; Charters et al. 1997; Regert et al. 2001; Ogrinc et al. 2014). U Poglavljima 5 i 6 vidjeli smo mnoge mogućnosti tretiranja površine nakon pečenja kako bi se smanjila propusnost i postigla čvrstoća posude. Vosak je inače kruta tvar koja nije topiva u vodi. Nalazimo ga kod biljaka i životinja, a dio je zaštitne prevlake pa ga možemo naći kod lišća u biljaka, krzna i perja kod životinja. Prirodni voskovi su mekši i tale se na nižim temperaturama (iznad 45°C) što ih razlikuje od masti i ulja. Najpoznatiji životinjski vosak je pčelinji vosak koji se tali na temperaturi oko 65°C. U slučaju uzoraka s Ervenice vjerojatno je da se radi o svojevrsnom vodootpornom filteru koji se dodavao na keramičku posudu kako bi začepio pore u keramici jer su ostaci voska nađeni i s unutrašnje i s vanjske strane posude (Stern 2011). Neke analize pokazuju da je vjerojatno dodavan na keramičku posudu nakon pečenja, i to dok je keramika još bila vruća. Na taj način se vosak otapa i ulazi u stijenke porozne keramike te blokira sitne rupice u strukturi glinene smjese. Stvaranjem takvog vodootpornog sloja onemogućilo bi se istjecanje tekućine iz posude.

Pokušavajući odgonetnuti ulogu voska u keramičkim posudama, napravljen je i eksperiment zagrijavanja voska nad samom posudom. Vosak se topi na temperaturi od 60-65°C, zatim se keramička posuda miče s vatre dok se vosak ne konsolidira s posudom kao tanak namaz/filter. Potom se posuda stavlja iznad vatre, tako da vosak bude u direktnom kontaktu s vatrom. Vosak tada gubi boju i postaje smeđe-crna katranasta masa koja prijanja uz posudu. Ovim bi postupkom posuda dobila crni sjaj i mekoću poput efekta glačanja (Heron et al. 1994). Analize i eksperimenti pokazali su da kada su mješavina masti i voska nađeni zajedno, vosak je u pravilu dodan na posudu prije životinjske masti (Charters & Evershed 1995).

Iako se radi o malom broju analiziranih uzoraka pojedini keramički oblici mogu se dovesti u vezu s određenom funkcijom posude. Tragovi voska na analiziranim ulomcima mogu se interpretirati u okvirima tehno-funkcionalnih karakteristika s obzirom na to da je vosak nađen na različitim oblicima posuda: dva različita tipa zdjela, šalici i vrču. On nije povezan s određenim tipom posude već s određenom upotrebom posude (Miloglav & Balen 2016). Niti jedan od analiziranih tipova posuda nema tragove korištenja na vatri te su služili za konzumaciju i/ili serviranje namirnica u suhom, tekućem ili polutekućem stanju bez termičke obrade. Prema kontekstu nalaza i prevedenoj arheobotaničkoj analizi zdjela tipa A 4 (ER 4 - *Slika 75*) najzastupljeniji je oblik u jami s najvećom količinom žitarica što također može ukazivati na moguću funkciju posude povezanu s odlaganjem otpada zajedno s korištenim namirnicama.

Plitka zdjela (ER 3) služila je za termičku obradu hrane, kao i jedan uzorak lonca tipa B 1a koji ima tragove masnih kiselina samo s unutrašnje strane posude (ER 7 - *Slika 75*). Cjedilo je po svim pokazateljima služilo za pripremu sira, dok je ulomak zdjele na križnoj nozi (ER 6) bio do te mjere kontaminiran plastifikatorima da, nažalost, nije dao nikakve relevantne pokazatelje lipida koji bi bili od arheološke važnosti.