

# Koncentracije metala u arheološkim kostima i životne navike starohrvatske populacije

---

**Stipišić, Angela**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2011**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, School of Medicine / Sveučilište u Splitu, Medicinski fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:171:837687>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-10**



*Repository / Repozitorij:*

[MEFST Repository](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU  
MEDICINSKI FAKULTET

**Angela Stipišić**

KONCENTRACIJE METALA U ARHEOLOŠKIM  
KOSTIMA I ŽIVOTNE NAVIKE  
STAROHRVATSKE POPULACIJE

**Doktorska disertacija**

Split, 2011.

Rad je izrađen u Nastavnom Zavodu za javno zdravstvo županije splitsko-dalmatinske, Kliničkom odjelu za sudsku medicinu Kliničkog zavoda za patologiju, sudsku medicinu i citologiju KBC-a Split i Katedri za sudsku medicinu Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Splitu. Nastao je u suradnji s djelatnicima Muzeja hrvatskih arheoloških spomenika u Splitu.

Istraživanja obrađena u ovoj doktorskoj disertaciji su dio projekta Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa, rješenje br. 216-2160800-0655.

**Voditelj rada:** dr.sc.Davorka Sutlović, docent

Lektor: prof. dr. sc. Ivan Bošković

*Hvala svima koji su mi pomogli i radovali se mojim  
uspjesima.*

*Iskreno se zahvaljujem docent dr.sc. Davorki Sutlović  
na korisnim savjetima, stručnim primjedbama i  
sugestijama prilikom izrade disertacije.*

*Zahvaljujem se dragim kolegama i suradnicima na podršci.*

*Posebnu zahvalnost izražavam svojoj obitelji na podršci  
i razumjevanju.*

*Angela Stipišić*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
1.1. METALI .....	1
1.2. TOKSIČNI METALI.....	2
1.2.1. Olovo .....	3
1.2.2. Kadmij .....	4
1.2.3. Živa .....	5
1.3. ARHEOLOŠKI VAŽNI METALI .....	6
1.3.1. Kalcij.....	7
1.3.2. Stroncij.....	7
1.3.3. Cink.....	8
1.3.4. Bakar.....	9
1.3.5. Željezo i mangan.....	9
1.4. BIOARHEOLOGIJA.....	11
1.4.1. Osteološka građa.....	11
1.4.2. Bioarheološke analize .....	14
1.4.3. Bioarheološke studije u svijetu .....	15
1.4.4. Bioarheološka istraživanja u Hrvatskoj .....	19
1.4.5. Arheološka nalazišta bibrirske i kliške županije u Hrvatskoj.....	21
1.5. HRVATSKA U RANOM SREDNJEM VIJEKU .....	24
1.6. TEHNIKE ODREĐIVANJE METALA.....	27
1.6.1. Plamena atomska apsorpcijska spektrofotometrija (FAAS).....	28
1.6.2. Grafitna elektrotermalna spektrofotometrijska tehnika (GFAAS) .....	29
1.6.3. Tehnika induktivne spregnute plazma spektroskopije (ICP/AES) .....	30
1.6.4. Analizator žive (AMA).....	30
1.7. CILJ I PROBLEMATIKA RADA .....	30
<b>2. METODE I MATERIJALI</b> .....	32
2.1. UZORCI.....	32
2.1.1. Uzorci arheoloških kostiju .....	32
2.1.2. Uzorci recentnih kostiju.....	33
2.1.3. Uzorci zemlje.....	33
2.2. KEMIKALIJE I STANDARDI .....	34
2.3. INSTRUMENTI .....	35
2.4. PRIPREMA UZORKA.....	36
2.4.1. Uzimanje uzorka <i>femura</i> .....	36
2.4.2. Određivanje vlage .....	37
2.4.3. Mikrovalna digestija .....	37
2.5. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROFOTOMETRIJA .....	38
2.5.1. Radni uvjeti za GFAAS .....	38
2.5.2. Radni uvjeti za FAAS .....	41
2.5.3. Radni uvjeti za analizator žive.....	44

2.5.4. Kalibracijski pravci.....	45
2.6. VALIDACIJA METODE.....	50
2.6.1. Provjera preciznosti i točnosti metode.....	50
2.6.2. Granice detekcije .....	52
2.7. STATISTIČKI POSTUPCI .....	53
<b>3. REZULTATI.....</b>	<b>55</b>
3.1. MASENI UDJELI METALA U ARHEOLOŠKIM KOSTIMA.....	55
3.2. MASENI UDJELI METALA U RECENTNIM KOSTIMA .....	64
3.3. MASENI UDJELI METALA U UZORCIMA ZEMLJE.....	68
3.4. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA .....	72
3.4.1. Osnovni statistički podatci.....	72
3.4.2. Usporedba arheoloških i recentnih kostiju.....	79
3.4.3. Korelacije metala .....	85
3.4.4. Usporedba arheoloških kostiju s nalazišta Ostrovice i Naklice.....	88
3.5. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA PREMA BIOLOŠKIM VARIJABLAMA.....	92
3.5.1. Raspodjela metala prema spolu .....	92
3.5.2. Raspodjela metala prema životnoj dobi.....	96
3.5.3. Raspodjela metala prema životnoj dobi i spolu .....	97
3.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA ARHEOLOŠKIH KOSTIJU DJECE .....	101
<b>4. RASPRAVA .....</b>	<b>104</b>
4.1. KONCENTRACIJE TOKSIČNIH METALA ( Pb, Cd i Hg).....	105
4.2. KONCENTRACIJE OSTALIH ARHEOLOŠKI ZNAČAJNIH METALA (Ca, Sr, Zn, Cu, Fe i Mn).....	110
4.3. PROBLEMI DIJAGENEZE .....	117
4.4. RAZLIKE IZMEĐU ARHEOLOŠKIH LOKACIJA.....	120
4.5. UTJECAJ BIOLOŠKIH VARIJABLI.....	122
4.6. RASPODJELA METALA U ARHEOLOŠKIM KOSTIMA DJECE .....	124
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>126</b>
<b>6. SAŽETAK .....</b>	<b>128</b>
<b>7. ABSTRACT.....</b>	<b>129</b>
<b>8. LITERATURA.....</b>	<b>130</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>138</b>

## **POPIS OZNAKA I KRATICA**

AAS – atomska apsorpcijska spektrometrija

ANOVA – statistički test varijance (Analysis of variance)

AMA 254 – analizator žive

FAAS – plamena atomska apsorpcijska spektrofotometrijska tehnika

GD – granica detekcije

GFAAS – grafitna elektrotermalna spektrofotometrijska tehnika

HAS – Muzej Hrvatskih arheoloških spomenika

ICP/AES – tehnika induktivne spregnute plazma spektroskopije

MEAN –aritmetička sredina

NIST – National Institute of Standards and Technology

RSD – relativna standardna devijacija

SD – standardna devijacija

SE – standardna pogreška

SPSS – kompjuterski program (Statistical Package for the Social Sciences)

SRM – standardni referentni materijal

TFM – teflonske posude

## 1.UVOD

Ljudske kosti, ali i ostala kalcificirana tkiva dobri su pokazatelji okoliša u kojemu čovjek obitava, kao i njegovih prehrambenih navika. Koncentracije metala u kostima odražavaju istovremeno izloženost pojedinca uvjetima iz okoliša, ali i metaboličke promjene u tijelu. Studije na kostima „suvremenog“ čovjeka ukazuju da se antropogena izloženost metalima odražava u kostima i zubima. U arheološkim kostima ove analize pokazatelji su socijalnih prilika i uvjeta života određene populacije.

### 1.1. METALI

Metali su prisutni u čovjekovom okruženju od postanka planete Zemlje. Nalazimo ih u hrani, vodi i zraku. Prolaze biogeokemijski ciklus s različitim vremenom zadržavanja u pojedinim dijelovima ekosustava. Ovisno o vrsti i kemijskim svojstvima pojedinog metala, postoji razlika u njihovoj zastupljenosti u okolišu i u toksičnom djelovanju na čovjeka (1). U središtu biosfere nalazi se čovjek koji u svom organizmu također sadrži metale (2). Njihovo zadržavanje u organizmu može biti od nekoliko dana do nekoliko godina.

U ljudskom organizmu nalaze se esencijalni metali (Cu, Zn, Ca, Mg, Fe) koji su nužni za rast, razvoj, zdravlje i dugovječnost. Oni potpomažu poželjne fiziološke funkcije, sastavni su dio enzima, metaloproteina i tkiva. Međutim njihov prekomjerni unos i nakupljanje može uzrokovati toksične učinke, pa čak i smrt, dok njihov manjak izaziva poremećaj funkcije i oštećenje organizma (3).

Usljed povećanih ekoloških zagađenja u organizam ulaze toksični metali (Al, Cd, Pb, Hg) od kojih se neki izrazito nakupljaju. Pojedini metali imaju dug „biološki poluživot“, odnosno vrijeme potrebno da se njihova količina u organizmu smanji na polovinu (npr. biološki poluživot Cd i Pb iznosi 20 godina) (1, 4).



## 1.2. TOKSIČNI METALI

Problemi „suvremenog“ čovjeka kao što su zagađenje okoliša, izgaranje fosilnih goriva, umjetnih gnojiva i pesticida, industrijalizacija, promet, odlagališta smeća i slično, značajno mijenjaju vrstu i količinu unesenog metala u organizam čovjeka (2, 5-10).

Prosječno taloženje toksičnih metala u atmosferi odvija se u krugu od 10 kilometara od izvora emisije, dok za živu ono iznosi od 200-2 000 km. Brzina taloženja i udaljenost od izvora emisije ovisi o vremenskim prilikama, veličini čestica, topografiji i biljnom raslinju (1).

Čovjek metale iz zraka u organizam unosi inhalacijom, a iz hrane i vode te prašine i nekontroliranih izvora (posuđe) ingestijom. Pod uobičajenim životnim uvjetima namirnice su važniji izvor metala od zraka. Oko 90 % unosa metala u organizam vrši se putem hrane (11).

Posljednjih desetljeća zabilježena su brojna akcidentalna stanja u vezi s toksičnim metalima. Stoga ne čudi povećano zanimanje za njih, kao i brojne studije o njihovom utjecaju na ekosustav i čovjeka. Najveća se pozornost posvećuje određivanju izrazito toksičnih metala, kadmija, olova i žive u uzorcima hrane, vode i zraka, a sve s ciljem kako bi se procijenio rizik opće populacije te dobilo više saznanja o zagađenosti određenih geografskih područja (5, 6, 12-17).

U Hrvatskoj i svijetu mnogi autori su određivali sadržaj toksičnih metala u vodi, hrani, sedimentu i zraku, te različitim metodama procijenili dnevni i tjedni unos ovih metala u ljudski organizam, poglavito u područjima sa znatnim onečišćenjima (11-14, 16-18).

U zdravstvenoj ekologiji znanstvena istraživanja obuhvaćaju široko područje istraživačkih tema, analize različitih bioloških uzoraka (majčino mlijeko, ljudske i životinjske kosti, krv) i različite metodologije (19-24). Mehanizam toksičnog djelovanja metala može se očitovati na različite načine.

Oni u ljudskom organizmu mogu dovesti do:

- blokiranja osnovnih bioloških funkcionalnih grupa biomolekula (npr. proteina i enzima),
- istiskivanja esencijalnih iona metala ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ),
- modifikacije aktivnih oblika biomolekula (25).

Toksični metali posjeduju pojačani afinitet za vezanje s ligandima koji sadrže sumpor, dušik i kisik. Elektron donori u različitim biomolekulama (enzimi i proteini) koji su najviše dostupni za vezanje s metalima su (26):

- amino grupe ( $-\text{NH}_2$ ),
- karboksilne grupe ( $-\text{COOH}$ ),
- sulfhidridne grupe ( $-\text{SH}$ ).

Ukoliko se toksični metali unose u ljudski organizam tijekom dužeg razdoblja nakupljaju se i ugrađuju u kosti (27-29).

U radu Baranowske i suradnika (1995.) je određena koncentracija kadmija i olova u ljudskim kostima s područja industrijske zone poljske regije Gornja Šleska. Utvrđen je povećan sadržaj oba metala (koncentracija kadmija 0,4 -1,5 mg/kg kosti, koncentracija olova 20-200 mg/kg kosti;) u odnosu na populaciju iz neindustrijske zone Poljske (16).

### **1.2.1. Olovo**

U ljudskom organizmu olovo nije uključeno u normalne fiziološke metaboličke procese. Njegov unos u ljudski organizam isključivo je posljedica onečišćenja u ekosustavu. Povećani sadržaj olova u okolišu posljedica je urbanizacije, velikih prometnica i industrijskog onečišćenja (2, 5-9, 30). Frković i Alebić-Juretić (2006.) navode vrijednosti koncentracije olova u majčinom mlijeku od 5-20  $\mu\text{g/L}$ , a u područjima izrazitog zagađenja olovom i 20 puta više (22).

Olovo uneseno u ljudski organizam uglavnom (oko 95 %) se veže za eritrocite, a ostali dio (5%) na proteine plazme. Putem krvi olovo odlazi u sva tkiva, osobito u bubrege, jetru i živčani sustav. Uneseno olovo u organizam ugrađuje se u kosti u obliku olovnog fosfata. Dužim izlaganjem olovo se nakuplja u kostima i to: najveći dio u korteksu kosti, zatim u medularnom dijelu kosti, a tek manji dio u koštanoj moždini. Najviše se olova nakuplja u duge kosti: *tibija* i *femur* (27, 31, 32).

### 1.2.2. Kadmij

Najviše kadmija u okolišu potječe od spaljivanja otpada, metaloprerađivačke industrije, proizvodnje plastičnih masa i upotrebe fosfatnih gnojiva (5, 7). Kadmij je metal visokog stupnja otrovnosti i dugog biološkog vremena poluraspada (~ 20 godina), pa je zbog toga sve opasniji onečišćivač ekosustava. On je otrov koji se nakuplja, vrlo je toksičan, pa se zbog toga nalazi na popisu Programa zaštite okoliša Ujedinjenih naroda među deset najopasnijih onečišćivača. U hrani ga je nemoguće izbjeći. Nalazi se u iznutricama, školjkama, riži, povrću i voću (33). Zadržavanje kadmija unesenog preko hrane je razmjerno malo; međutim, njegova se apsorpcija znatno povećava kod nedovoljnog unosa kalcija. Kod unosa hrane siromašnije proteinima također je veća apsorpcija kadmija i olova, a time i njihova toksičnost (1, 31).

Kadmij je inhibitor mnogih enzima u tijelu, kao što su: PEP-karboksilaza, lipaza, invertaza i drugi, pri čemu se veže na –SH skupinu molekule enzima. Mnogi toksični učinci kadmija nastaju zbog njegovog međudjelovanja s esencijalnim elementima (bakar, cink, selen i željezo). Smatra se da za ulazak u organizam kadmij koristi prijenosne sustave esencijalnih metala, a ujedno smanjuje njihovu apsorpciju. Pri prodiranju kadmija u organizam ljudska crijeva zaustavljaju dio, ali ipak propuštaju do 10 %. Nakon unosa kadmija, u ljudskom organizmu potiče se proizvodnja metalotioneina (spoj cinka i bjelančevina bogatih aminokiselinom cistin). Atomi sumpora iz cistina privlače kadmij tako da se po sedam atoma kadmija pričvrsti za svaku molekulu proteina. Metalotionein prenosi kadmij do bubrega kako bi ga se tijelo oslobodilo (33). U bubrezima se kadmij tako čvrsto veže (čak 300 puta jače od cinka) da se tamo i zadržava. U početku se u bubrezima stvara kompleks kadmij-metalotionein male molekulske mase, koji ne predstavlja značajnu opasnost. S vremenom se njegova

koncentracija povećava te postaje izrazito toksičan. Gubitak preko urina glavni je put izlučivanja kadmija, dok se fecesom izlučuju samo male količine. Kadmij se lako vezuje za metalotionein i nakuplja u jetri i bubrezima, te u manjoj količini u koštanom i mišićnom tkivu (27, 28).

### 1.2.3. Živa

Velike količine žive nastaju kao posljedica ljudskih aktivnosti: proizvodnje cementa, izgaranja fosilnih goriva te onečišćenja voda u sklopu industrijske proizvodnje žive i klora (9). Živa u prirodi prolazi biogeokemijski ciklus preobrazbe od elementarne, anorganske do vrlo toksičnih organskih živinih spojeva. Njena otrovnost ovisi o koncentraciji u pojedinim razinama ekosustava, te o procesima bioakumulacije i biomagnifikacije (15, 18).

Živa u hrani uglavnom je prisutna u anorganskom obliku, te u vrlo malim koncentracijama u organskom obliku. Sadržaj ukupne žive u hrani iznosi od 0,005 do 0,050 mg/kg. Iznimka su ribe, školjke i drugi vodeni organizmi (do 1,5 mg/kg). U vodenim organizmima prisutna je, uz anorganski oblik, i organski vezana živa. Naime, ribe apsorbiraju živu u anorganskom obliku, koja se u ribljim škragama i probavnom traktu metilira uz pomoć bakterija u metil-živu (organski oblik) (18). Utvrđeno je da je omjer metil-žive prema ukupnoj živi u različitim vodenim vrstama približno jednak, te da živa u ribi značajno doprinosi zagađenju prehrambenog lanca organski vezanom živom (31).

Vodeni organizmi imaju izrazito visok biokoncentracijski faktor za živu. On pokazuje odnos između udjela ukupne žive u vodi i masenog udjela u vodenim organizmima. Konzumiranjem ribe, zbog svog mjesta na vrhu hranidbenog lanca, čovjek je izložen visokim koncentracijama žive. Prosječna dnevna apsorpcija žive iznosi kod stanovnika u Njemačkoj 5 µg, u Velikoj Britaniji, Kanadi i Švedskoj 10 µg, a u Japanu 40-80 µg. Ovi podaci dobro potvrđuju povezanost između apsorpcije žive i razlike u prehrani u odnosu na konzumaciju ribe (18).

Svi oblici žive su potencijalno toksični, ali se razine toksičnosti razlikuju. Otrovnost žive ovisi o količini, valentnosti, anionskom sastavu, topljivosti i raspodjeli u tkivima (25). Najtoksičniji organski spoj je metil-živa ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ). Stvara u tijelu stabilne spojeve s dugim poluvremenom zadržavanja u tkivima. Anorganski i organski oblici žive podliježu biomagnifikaciji u prehrambenom lancu. Taj je proces osobito izražen kod lipofilne metil-žive čija su svojstva takva da se vrlo djelotvorno asimilira iz hrane, a vrlo sporo eliminira iz organizma (18, 25).

Metil-živa lako prolazi krvno-moždanu barijeru, što određuje i njeno toksično djelovanje. Toksičnost žive u ljudskom organizmu očituje se kroz inhibiciju enzimske aktivnosti i oštećenje stanice (31). Živa kao i olovo ima sposobnost lakog vezanja za –SH skupine (aktivna mjesta enzima). Na taj način nepovoljno utječe na metabolizam  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  iona. Metil-živa izaziva translokacije kationa kroz mitohondrijske membrane interferirajući s  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  ATP-aza sustavima (25, 27, 31).

### 1.3. ARHEOLOŠKI VAŽNI METALI

U arheološkom studijama kao važni metali u ispitivanjima ističu se uz toksične (kadmij, olovo, živa) još i bakar, cink, kalcij, mangan, stroncij, te željezo (34 - 40).

Određivanje navedenih metala u arheološkim kostima autori su koristili kako bi dopunili saznanja o načinu života, običajima, prehrani, bolestima i društvenom statusu ljudi iz različitih geografskih i povijesnih razdoblja (41 - 44). Jankuhn i suradnici (2000.) odredili su koncentracije ovih metala, ali i njihove međuodnose, u arheološkim kostima. Utvrdili su pozitivne korelacije između Zn-Sr, Mn-Fe, dok su negativne korelacije zabilježili između Ca-Sr; Ca-Fe (45, 46). U različitim arheološkim studijama najčešće su analizirani metali Zn, Ca, Sr, te njihovi omjeri. Njihove vrijednosti autori su koristili kao pokazatelje prehrane određene populacije, dok su rjeđe analize drugih metala (Cu, Mn i Fe) upotrijebljene kao pokazatelji običaja, uporabe pojedinih predmeta (posude, nakit, oruđe za rad i sl) od bakra, bronce, željeza i sl. (41 - 44).

### 1.3.1. Kalcij

Kalcij je najzastupljeniji metal u ljudskom organizmu. Predstavlja 1,5 do 2% ukupne tjelesne težine, od čega je 99% u kostima i zubima, a ostatak je uključen u metabolizam kroz različite funkcije:

- stezanje mišića i upravljanje živčanim impulsima,
- regulira aktivnost membrana stanice,
- održava stabilnost pH i pomaže pri zgrušavanju krvi,
- nadzire diobu stanice,
- regulira rad paratiroidnog hormona (PTH) putem negativne povratne sprege, koja se postiže putem receptora za kalcij (47).

Izvor kalcija u hrani su mlijeko i mliječni proizvodi, leguminoze i zeleno lisnato povrće (48). Međutim apsorpcija kalcija unesenog povrćem otežana je zbog većeg sadržaja oksalne i fitinske kiseline u toj hrani. Apsorpcija kalcija regulirana je vitaminom D i kalbindinom-proteinom koji vezuje kalcij. Rast, pregradnja i mineralizacija kosti u velikoj mjeri ovisi upravo o kalciju. Pregradnja koštanog tkiva trajan je proces, čije su značajke kontinuirana pregradnja kosti, te odlaganje kalcija u novostvorenu kost. Ravnoteža između razgradnje i izgradnje kosti mijenja se starenjem (4, 31, 49).

### 1.3.2. Stroncij

Stroncij nije esencijalan element jer u organizmu nema nikakvu funkciju, a ipak ga u ljudskom organizmu ima u znatnim količinama. Zbog sličnih kemijskih svojstava s kalcijem završi u kostima. Najviše ga ima u kostima, 35-140 mg/kg, te vrlo malo u tkivima, 0,12-0,35 mg/kg. (49, 50). Prisutan je isključivo u hrani biljnog podrijetla, naročito u leguminozama. Njegovo određivanje u arheološkim kostima, te određivanje omjera Sr/Ca u bioarheološkim ispitivanjima je značajano (51). Vrijednost navedenog omjera ukazuje na podrijetlo kalcija. Povećani omjer ukazuje da kalcij potječe iz hrane biljnog podrijetla (48).

**Tablica 1.1.** Statistički podaci analiziranih metala u arheološkim kostima (52)

	Starije žene (srednja vrijednost)	N=50 * SD †	Mlade žene (srednja vrijednost)	N=50 * SD †
Sr (mg/kg)	249,6	54,7	306,8	42,6
Ca x 10 <sup>4</sup> (mg/kg)	36,2	1,3	35,9	1,1
Sr/Ca x 10 <sup>-4</sup>	6,92	1,57	8,55	1,20

Izvor: Mays S. (52)

\* broj uzoraka.

† standardna devijacija izražena u istoj mjernoj jedinici kao i mjerna vrijednost.

Pojedini autori, koristeći ove spoznaje, pokušali su ustanoviti razlike između ispitanih skupina arheoloških populacija. Mays (2003.) analizira omjer Sr/Ca u arheološkim kostima (10.-16. st.) između žena dojlja mlade i starije životne dobi, kako bi pojasnio razlike s obzirom na ugradnju kalcija u kost između navedenih skupina (tablica 1.1.) (52).

### 1.3.3. Cink

Cink nije otrovan metal, a važan je za čovjeka. Ima ga u oku, prostati, mišićima, te kostima i slezeni. Za razliku od željeza i bakra, cink ima samo jedno oksidacijsko stanje Zn<sup>2+</sup>. U takvom obliku nije otrovan i može se vezati na različite vrste molekula (49). U tlu je vrlo stabilan i nije podložan kemijskim promjenama. Iznimno je važan esencijalni metal, uključen je u strukturu i funkciju staničnih membrana, te aktivnost više od 200 enzima, koji u tijelu reguliraju rast, razvoj, plodnost i dugovječnost. Sastavni je dio enzima iz svih šest skupina (oksidoreduktaza, transferaza, hidrolaza, liaza, izomeraza, ligaza) (47). Dnevne potrebe za cinkom su od 15 do 25 mg. Ako se ne unose dovoljne količine usporava se rast, razvoj i spolno sazrijevanje. Nedostatak cinka u organizmu pojačava apsorpciju i taloženje toksičnih metala, poglavito kadmija i olova (4, 49).

Najbolji izvor cinka u hrani je crveno meso, dok ga voće sadrži najmanje. Namirnice bogate cinkom su školjke, žitarice, mliječni proizvodi i leguminoze. Cink unesen hranom apsorbira se u crijevima, ali reagira i s fitinskom kiselinom, pri čemu se stvara netopljivi cinkov-fitat koji organizam ne može apsorbirati. Ako su u prehranu uključeni prvenstveno povrće i leguminoze, apsorpcija cinka u organizam bit će slaba, jer ta hrana obiluje fitinskom kiselinom (4).

#### **1.3.4. Bakar**

Bakar je esencijalan element, neophodan za rad enzima u tijelu (citokrom c-oksidaaza, superoksid dismutaza), te za stvaranje elastina u krvnim žilama (47). Zastupljen je u različitim vrstama hrane, pa nema opasnosti da ga u organizmu neće biti dovoljno. Međutim, prevelik sadržaj bakra u organizmu može biti štetan. Visoke koncentracije bakra u organizmu mogu nastati usljed Wilsonove bolesti - metaboličkog poremećaja koji uzrokuje nemogućnost izlučivanja bakra, te se on prekomjerno taloži prvenstveno u jetri i mozgu (53). Ako je prisutan u višku može istisnuti željezo i cink, jer zamjenjuje te metale na njihovom aktivnom mjestu u enzimima (49). Najviše bakra ima u hrani bogatoj bjelančevinama, u svim vrstama mesa i iznutrica, te u hrani iz mora (školjke i riba). Određivanje bakra u arheološkim kostima nije zanimljivo isključivo s gledišta prehrane određene populacije, koliko zbog iznimne važnosti ovog metala tijekom povijesti. U prošlosti se bakar dosta koristio u izradi različitih predmeta: pribor za jelo, novac, noževi, alati, nakit i slično, poglavito u brončano doba (bronca – legura od bakra i kositra) (39). Na arheološkim nalazištima često su pronađeni takvi predmeti koji mogu utjecati na koncentracije bakra u arheološkim kostima (54).

#### **1.3.5. Željezo i mangan**

Željezo je esencijalan element. Ukupna količina u ljudskom tijelu je približno 4 grama. Sastavni je dio hemoglobina, te različitih enzima odgovornih u sintezi DNA. Hrana bogata željezom je meso, naročito iznutrice, vino, grah i suho voće. Međutim samo manji dio, svega 25 % željeza iz hrane, organizam može preuzeti. Najlakše se



apsorbira željezo iz crvenog mesa, dok se željezo iz biljne hrane, zbog prisustva fitata, vrlo teško apsorbira (49). Ljudski organizam apsorbira isključivo  $\text{Fe}^{2+}$ , a budući je u hrani željezo u obliku  $\text{Fe}^{3+}$ , prvo se uz pomoć askorbinske kiseline mora reducirati. Potom se u stanicama crijevne stijenke oksidira ponovo u  $\text{Fe}^{3+}$ , te se u tom obliku veže na transferin (bjelančevina u serumu odgovorna za njegovu razmjenu u stanicama) (1).

Mangan je također esencijalni element. Odgovoran je za rad enzima, a uključen je u metabolizam glukoze te u djelovanje vitamina B1. Veći dio mangana u ljudskom organizmu prisutan je u kostima (0,2-100 mg/kg), a tek manji dio u tkivima (0,2-2 mg/kg) (31, 49). Hrana biljnog podrijetla (šećerna repa, kukuruz, pšenica, riža) sadrži više koncentracije mangana od hrane životinjskog podrijetla (mlijeko, meso) (49).

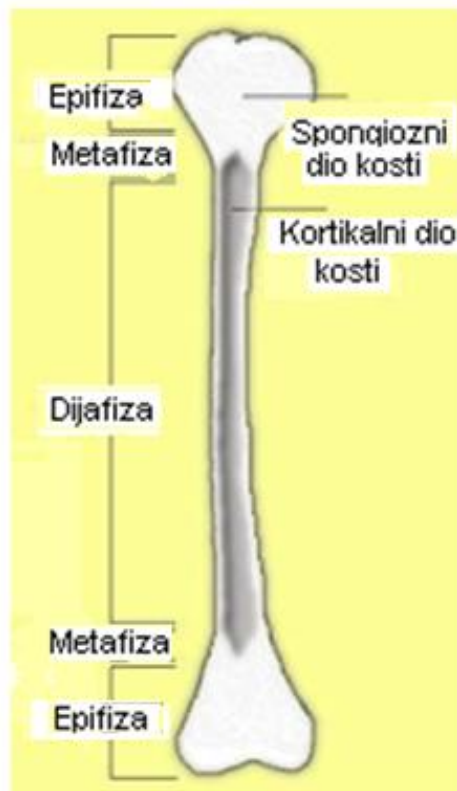
Rekonstrukcija prehrane arheološke populacije na temelju određenih koncentracija željeza i mangana u kostima nije moguća zbog njihovih specifičnih kemijskih svojstava i velike reaktivnosti. Naime, željezo i mangan su najraprostranjeniji elementi u tlu, gdje se pojavljuju u obliku soli, oksida i hidroksida. Mangan ima i velik broj oksidacijskih stanja (od +2 do +7). Stoga utvrđene koncentracije ovih metala u arheološkim kostima nisu posljedica prehrane, već naknadnih promjena u tlu. Zbog navedenoga, razlike u koncentracijama ovih metala u recentnim i arheološkim kostima su iznimno velike (36, 49):

- recente kosti (Fe = 35-140 mg/kg; Mn = 0,2-100 mg/kg) (49),
- arheološke kosti (Fe = 3 000-10 000 mg/kg; Mn = 300-2 000 mg/kg) (36).

Međutim, od određivanja pojedinačnih koncentracija ova dva metala interesantniji je njihov međuodnos. Koncentracije željeza i mangana koreliraju i pokazatelji su očuvanosti arheoloških kostiju. Izrazito visoke vrijednosti koncentracije oba metala ukazuju na loše očuvane arheološke kosti (36, 45, 55). Željezo, kao i bakar, u prošlosti je dosta korišten metal (željezno doba). Stoga se uz osteološku građu često mogu naći i različiti predmeti od željeza, što dovodi do porasta koncentracije željeza u arheološkim kostima (39).

## 1.4. BIOARHEOLOGIJA

### 1.4.1. Osteološka građa



**Slika 1.1.** Prikaz cjevaste kosti

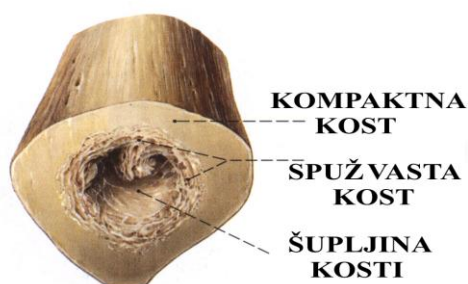
Kosti su vrsta kalcificiranog potpornog tkiva u čovjekovom organizmu. Sve kosti u ljudskom tijelu (oko 206) zajedno čine ljudski kostur. Kosti su čvrste i jake, šuplje unutrašnjosti, stoga nisu teške, čine oko 14% ukupne tjelesne mase kod čovjeka (lakše su od mišića).

U organizmu imaju funkciju zaštite, podupiranja, proizvodnje krvi, skladištenja minerala, pokretanja, provođenja zvuka (slušne kosti), detoksifikacije (koštano tkivo skladišti metale uzimajući ih iz krvi i tako štiti druge organe).

S obzirom na izgled, kosti se dijele na:

1. **cjevaste ili duge** (*lat. Ossa longa*) - ove kosti su duže od svoje širine. Sastoje se od koštane cijevi (dijafiza), te od dva proširenja na krajevima (epifiza). Dio između dijafize i epifize naziva se metafiza. U ove kosti spada bedrena ili goljениčna kost, te kosti ruke (slika 1.1.),
2. **kratke** (*lat. Ossa brevia*) - kosti zgloba šake, stopala, prstiju,
3. **plosnate** (*lat. Ossa plana*) - kosti lubanje, lopatice i zdjelične kosti,
4. **nepravilne** (*lat. Ossa irregularia*) – kralješci, pršljenovi i neke kosti lubanje.

Kosti su građene od kompaktne i spongiozne koštane tvari. Dijafiza uglavnom sadrži kompaktnu tvar - kortikalna kost koja okružuje šupljinu (*lat. cavum medullare*) ispunjenu koštanom srži. Epifiza i krajnji dijelovi kosti građeni su od spongiozne tvari – trabekularna kost presvučena tankim slojem kompaktne tvari (slika 1.2.).



POPREČNI PRESJEK BEDRENE KOSTI

**Slika 1.2.** Poprečni presjek kosti

Kosti se sastoje od anorganskog dijela (kalcijev i magnezijev fosfat, kalcijev karbonat i kalcijev fluorid) i organskog dijela (fibrile i koštane stanice). Kombinacija organskog i anorganskog dijela daje kostima čvrstoću i elastičnost (54).

Očuvanost arheoloških kosti ovisi o: kiselosti zemlje, utjecaju podzemnih voda, vegetaciji, temperaturi i drugim faktorima. Očuvanost kostiju stoga može biti različita čak i unutar istog nalazišta.



**Slika 1.3.** Ljudska bedrena kost-*femur*

Ako je pH tla neutralan ili blago alkaln, kosti će biti dobro očuvane i nekoliko tisuća godina. Međutim, kisela tla, velika vlažnost i prisustvo podzemnih voda mogu potpuno uništiti arheološke kosti (52). Arheološke kosti ne razgrađuju se istom brzinom. Duge kosti (*femur*, *tibia*) ostaju očuvane najdulje, dok se kosti lica, krajevi rebara i prstiju razgrađuju najbrže (35, 54). Bedrena ili natkoljениčna kost (*lat. femur*) je najduža i najjača kost u ljudskom tijelu. To je jedina kost u natkoljenici, a nalazi se između zgloba kuka (*lat. articulatio coxae*) i koljenog zgloba (*lat. articulatio genus*). Veličina *femura* varira od osobe do osobe, ali uvijek čini oko  $\frac{1}{4}$  visine (slika 1.3.).

Prije analize metala potrebno je pažljivo pristupiti čišćenju i odabiru dijela kosti za kemijsku analizu. Najčešće se uzima *femur* ili *humerus*, jer su ti dijelovi kostura i najbolje očuvani. Za analizu se uzima kompaktni dio kosti, koji se mora odvojiti pažljivo kako ne bi došlo do zagađenja. Taj dio kosti je manje izložen zagađenju (*dijagenezi*), od trabekularnog dijela, koji je puno osjetljiviji (41, 52).

### 1.4.2. Bioarheološke analize

Određivanje spola i životne starosti temelj su svih vrsta analiza ljudske koštane građe iz arheoloških zbirki. Pri određivanju spola odraslih osoba u obzir se uzima cijeli kostur. Ako je očuvanost osteološke građe bolja, točnost određivanja bit će veća. U bioarheološkim analizama spol se ne određuju na kosturima djece (43, 54, 56-58).

Određivanje životne dobi zapravo predstavlja „koštanu dob“, koja približno određuje kronološku dob. Naime određuje se stupanj rasta, razvoja ili propadanja pojedinih dijelova kostura, pa stoga „koštana dob“ može odstupati od stvarne kronološke dobi. Pri određivanju nije moguće odrediti točnu dob budući da rast i starenje određuje kvaliteta i uvjeti života neke populacije. Ako se radi o djeci, kronični nedostatak unosa bjelančevina u prehrani tada znatno usporava brzinu rasta svih dijelova kostura. Zbog toga se u bioarheološkim analizama uzima procjena dobi u rasponu od pet godina (54).

Iz patoloških promjena na arheološkoj koštanoj građi moguće je dijagnosticirati različite nespecifične zarazne bolesti (periostitis, osteitis i ostemijelitis), specifične zarazne bolesti (tuberkuloza, lepra), metaboličke (skorbut, rahitis i anemija) i reumatske bolesti (spondilitis). Osteološki pokazatelj anemije kod arheološke populacije je *cribra orbitalia*. Nastaje zbog hipertrofije središnjeg poroznog dijela kosti lubanje, a očituje se u pojavi malih rupičastih lezija na svodovima orbita (59, 60). Uzrokovana je nedostatkom željeza, premalim unosom bjelančevina, nepravilnom prehranom, nehigijenskim uvjetima i gastrointestinalnim bolestima (dijareja) (54).

U bioarheološkim ispitivanjima analiza trauma donosi važne informacije o životu pojedinca; međutim, učestalost pojavljivanja traumatskih promjena na kostima i zubima kod ispitivanja određene populacije može biti pokazatelj namjernog nasilja i ratova u različitim kulturnim, političkim i društvenim sustavima (61, 62).

Analiza zubala može upotpuniti podatke o koštanoj građi. Dok prosječna kost sadrži oko 50% anorganskih tvari, udjel u zubnoj caklini iznosi čak 96%. Stoga zubi mogu ostati očuvani u zemlji više tisuća godina. Analiza zubala može dati vrijedne podatke o zdravlju pojedinca, ali i zaključke o vrsti i načinu prehrane određene

populacije, kao i različitosti između pojedinih podskupina (spolnih, društvenih ili ekonomskih) (54, 56, 63).

Određivanje koncentracije pojedinih metala u arheološkim kostima daje više saznanja o običajima, prehrani i vrsti namirnica koje su koristili.

Sva navedena ispitivanja međusobno se nadopunjuju i omogućavaju bolju rekonstrukciju kvalitete i uvjeta života određene populacije. Može se reći da su ljudske kosti s arheoloških nalazišta vrlo vrijedan dokument prošlosti. Iz dobro očuvane i velike arheološke zbirke moguća je rekonstrukcija načina života određene populacije. Ako su dobiveni rezultati usporedivi s uvjetima drugih prostorno ili vremenski bliskih nalazišta to je rekonstrukcija potpunija (64, 65).

### **1.4.3. Bioarheološke studije u svijetu**

Holger Schutowski i suradnici (1999.) u svom su radu , na arheološkim kostima iz 6.-8. st., na području sjeverozapadne Njemačke, usporedili dobivene koncentracije kalcija i stroncija iz ljudskih i životinjskih kostiju. U arheološkim ljudskim kostima utvrdili su povećan sadržaj oba metala u odnosu na životinjske kosti. Napravili su rekonstrukciju prehrane tih ljudi iz analizom utvrđenih količina Ca, Sr, Zn, Cu, te omjera Sr/Ca u arheološkim kostima. U arheološkim kostima utvrdili su nizak sadržaj cinka, povećani sadržaj bakra, stroncija, te omjera Sr/Ca.

Koristili su dostupne podatke iz literature za masene udjele navedenih elemenata u određenoj vrsti hrane (tablica 1.2.). Zastupljenost cinka u leguminozama i korjenastom povrću niža je nego u mesu, dok su vrijednosti bakra najviše u leguminozama. Stroncij se unosi hranom prvenstveno biljnog podrijetla, pa je stoga važan omjer Sr/Ca koji ukazuje na izvor kalcija. Veći omjer nastaje kao posljedica većeg unosa hrane biljnog podrijetla (žitarice i leguminoze), dok manji omjer Sr/Ca nastaje kao posljedica unosa hrane životinjskog podrijetla bogatije kalcijem (mlijeko i mliječni proizvodi). Iz navedenoga su zaključili da su tijekom života ti ljudi konzumirali veće količine hrane biljnog podrijetla (34).

**Tablica 1.2.** Maseni udio metala u različitim vrstama hrane koja se konzumirala u povijesnom razdoblju srednjeg vijeka (mg/kg) (34)

Hrana	Ca	Sr	Sr/Ca*	Zn	Cu
<b>Korjenasto i gomoljasto povrće</b>	420	2,6	0,0062	35,0	1,1
<b>Meso</b>	200	1,1	0,0055	42,8	2,1
<b>Žitarice</b>	700	2,0	0,0029	50,3	4,6
<b>Leguminoze</b>	2120	4,7	0,0022	28,5	5,4
<b>Zeleno povrće</b>	11690	21,1	0,0018	50,0	1,1
<b>Mliječni proizvodi</b>	8070	5,0	0,0006	35,0	2,8
<b>Mlijeko</b>	9600	0,5	0,0001	3,8	0,4

\* izražena vrijednost nema mjernu jedinicu

Izvor: Schutkowski H. and Herrmann B. (34).

Vuornien i suradnici, objavili su nekoliko radova na arheološkim kostima (35-37). Vuornien i Mussalo-Rauhamaa (1990.) analizirani su metale: Cu, Zn, Ca, Mn, Pb, Sr, i Fe u arheološkim kostima (*femurima*) s područja Ficiane u Italiji, iz razdoblja 6.-8. st. (37). U studiji su utvrdili važnost odabira dijela kosti za analizu pojedinog metala. Sadržaj kalcija u *femuru* varira prema položaju kosti. Uloga odabranog dijela kosti (kraj ili središnji dio) bitno utječe na analizirani kalcij. U epifizi on je niži nego u dijafizi. Međutim, raspodjela stroncija u kosti više je ujednačena. Znatno je lakše raditi analizu kostiju odraslih nego djece, prvenstveno zbog većeg broja raspoloživih uzoraka. Analiza kostiju male djece često je onemogućena zbog veće brzine propadanja i osjetljivosti na destrukciju. U sklopu iste studije, znanstvenici su, uz osteološke ostatke, pronašli više različitih predmeta od bronce (prstenje, nakit, fibule) koji su uzrokovali postmortalnu kontaminaciju kostiju s bakrom.

Njihova je studija istaknula i međuodnos koncentracije cinka i stroncija s obzirom na spol i dob. Utvrdili su statistički značajne vrijednosti: koncentracije stroncija i cinka kod mlađih žena niže su od koncentracija oba metala kod mlađih muškaraca. Istodobno navedene koncentracije kod žena starije životne dobi više su od vrijednosti kod starijih muškaraca (37).

**Tablica 1.3.** Usporedba kvalitete kosti i koncentracije pojedinih metala (mg/kg) (36)

Kvaliteta kosti (N*)	Ca x 10 <sup>4</sup>	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
Dobra (30)	13,7	303	3203	18,4	85,5	51
Umjerena (73)	15,0	1235	5524	18,3	95,4	25
Loša (38)	13,6	1799	9157	26,5	92,5	12,5

\* broj uzoraka

**Izvor:** Vuorinen HS, et al. (36).

U bioarheološkim studijama gotovo uvijek se analizira cink. Često se uzima kao indikator bolesti - anemije. On je esencijalni element i ima važnu ulogu u organizmu kao metaloenzim. Neadekvatna prehrana, siromašna proteinima životinjskog podrijetla uzrok je niskog omjera Zn/Ca u arheološkim kostima, jer više cinka sadrži hrana bogatija proteinima životinjskog podrijetla (37).

Vuornien i suradnici (1996.) objavili su rezultate analiziranih metala u 141 uzorku arheoloških kostiju iz razdoblja 1580. -1650. god. s područja pokrajine Turku u Finskoj. Njihovi rezultati ukazuju da koncentracije cinka i stroncija imaju statistički značajno veće vrijednosti u ranijem povijesnom razdoblju (16 st.) od kasnijeg povijesnog razdoblja (sredina 17. st.), što je objašnjeno promjenom prehrambenih navika. Osim analize arheoloških kostiju obavili su i analizu zemlje, kako bi utvrdili eventualno zagađenje (*dijageneza*). Odnos je pokazao da su analizirani metali u zemlji uglavnom bili niži od analiziranih u kostima, iznimka je bakar čija je koncentracija bila viša u zemlji nego u kostima. Posebno su analizirali dobro očuvane i oštećene kosti. (tablica 1.3.) (36).

Koncentracije željeza i mangana bile su obrnuto proporcionalne s kvalitetom kosti. Njihove najniže vrijednosti bile su u dobro očuvanim kostima, a naviše u najslabije očuvanim. Za razliku od njih, koncentracija stroncija opadala je linearno od dobrih do lošijih kostiju. Vrijednosti kalcija, bakra i cinka nisu se značajnije mijenjale s kvalitetom kostiju (36).



Pojedini autori osvrnuli su se na ispitivanje pojedinih metala u različitim povijesnim razdobljima (38, 39). Pyatt i suradnici (2005.) odredili su sadržaj bakra i olova u arheološkim kostima iz brončanog i bizantinskog doba, te kostima životinjskog podrijetla današnjeg doba (ispod 10 godina starosti) s područja južnog Jordana. Utvrdili su više koncentracije oba metala u starim kostima u odnosu na novije kosti. Naime bakar i olovo su se intenzivno koristili u izradi različitog posuđa i ostalih predmeta u brončanom, romanskom i bizantinskom razdoblju. Najviše vrijednosti (bakar 177-197 mg/kg; olovo 170-196 mg/kg) utvrđene su u ljudskim kostima iz bizantinskog razdoblja, dok su vrijednosti iz brončanog razdoblja niže (bakar 82-108 mg/kg; olovo 74-98 mg/kg) (38).

Martinez-Garcia i suradnici (2005.) ispitivali su sadržaj bakra, cinka, kadmija, olova i željeza u arheološkim kostima iz različitih povijesnih razdoblja s područja Cartagene u Španjolskoj. Utvrdili su niže koncentracije olova u neolitikumu (~ 45 mg/kg), vrijednosti tijekom brončanog doba su više (~ 80 mg/kg), a maksimalne su zabilježene tijekom romanskog (742 mg/kg) i bizantinskog doba (898 mg/kg). Koncentracije bakra su najviše u kostima iz bizantinskog doba (111,2 mg/kg), a željeza za vrijeme osmanskog carstva (15 383 mg/kg). Vrijednosti cinka su rasle tijekom povijesnih razdoblja, dok su vrijednosti kadmija neznatno opadale (39).

Dobrovolskaya (2005.) je objavila znanstvenu studiju o razlikama u prehrani u kasnom paleolitikumu, mezolitikumu i neolitikumu, na temelju analize metala (Ca, Zn, Sr, Cu) u arheološkim kostima s područja sjeverozapadne Rusije. Zaključila je da se tip prehrane mijenjao tijekom povijesti, a bio je uvjetovan razvojem čovječanstva, izmjenama u flori i fauni te socijalnim i ekološkim prilikama. Unutar određenih skupina utvrdila je razlike između navedenih metala, koje su potvrđene i drugim bioarheološkim ispitivanjima. Unutar određene ispitne skupine iz perioda neolitika utvrđene su niske vrijednosti cinka, visok sadržaj stroncija i povećan omjer Sr/Ca. Analitički dobiveni rezultati ukazuju na povećano konzumiranje hrane biljnog podrijetla, što je potvrđeno i promjenama na zubalu. Naime, različiti defekti na kruni i korijenu zuba ukazuju na zubni karijes, koji je čest kod arheološke populacije, a ujedno potvrđuje i veće konzumiranje hrane (žitarica) s visokim udjelom ugljikohidrata (škrob, šećer). U jednoj od analiziranih skupina neolitika (Minino I), koja je živjela uz jezero i čija je prehrana sadržala veće količine ribe, vrijednosti cinka u kostima bile su više od ostalih skupina (66).

#### 1.4.4. Bioarheološka istraživanja u Hrvatskoj

Suvremena bioarheološka istraživanja u Hrvatskoj počinju se intenzivnije provoditi početkom devedesetih godina prošlog stoljeća. Bioarheološka analiza obuhvatila je antropološka i arheološka istraživanja (određivanje spola, dobi, trauma, analizu zubala, kao i osteoloških promjena koje ukazuju na različite bolesti) za područje kontinentalne i primorske Hrvatske (58, 62, 67). Međutim u sklopu navedenih ispitivanja u Hrvatskoj do sada nitko nije obradio analize metala u arheološkim kostima.

U razdoblju 1995.-2004. provedene su bioarheološke analize na nekoliko starohrvatskih groblja s područja istočne obale Jadrana. Analiza je obuhvaćala određivanje spola, dobi i učestalosti trauma. Uzorci datiraju iz perioda ranosrednjovjekovnih nalazišta (8.-11. st): Donje polje-Sveti Lovre kod Šibenika, Radašinovci i Velim Velištak kraj Benkovca te Glavice kod Sinja. Na svim je nalazištima, zbog niske kiselosti zemlje i velikog udjela pijeska očuvanost koštane građe bila jako dobra (54). Uz grobove su pronađeni različiti predmeti (obične karičice, jednojagodne naušnice, keramičke posude, željezni nožići i sl.).

U svrhu bolje predodžbe uvjeta i kvalitete života arheološke populacije sa spomenutih nalazišta, provedena je usporedba s još dvije komparativne starohrvatske zbirke (54). Prva skupina obuhvaća pet kasnoantičkih nalazišta (4.-6. st.), a druga skupina šest kasnosrednjovjekovnih nalazišta (11.-13. st.) s prostora kontinentalne Hrvatske.

Usporedba kasnoantičkog uzorka pokazala je veliku sličnost s kasnosrednjovjekovnim uzorkom. Međutim, ranosrednjovjekovni uzorak pokazao je više statistički značajnih razlika prema uzorku kasnosrednjovjekovnog uzorka (Tablica 1.4.). Ova različitost ukazuje na pogoršanje uvjeta i kvalitete života, najvjerojatnije kao posljedica političkih i vojnih čimbenika (54).

Šlaus (2008.) je u svom radu izvršio usporedbe antropoloških i arheoloških istraživanja za dvije različite regije (kontinentalna i primorska Hrvatska) i dva različita povijesna razdoblja (kasnoantičko 3.-5. st. i ranosrednjovjekovno 6.-10. st.) (68).

**Tablica 1.4.** Razlike između ranosrednjovjekovnih i kasnosrednjovjekovnih nalazišta (54)

<b>Razlike:</b>	<b>Ranosrednjovjekovna nalazišta (8.-11. st.)</b>	<b>Kasnasrednjovjekovna nalazišta (11.-13. st.)</b>
Osteološka građa	veći broj kostiju, bolja očuvanosti	manji broj uzoraka kosti, lošija očuvanost
Omjer djeca:žene:muškaraci	0,87:0,95:1,00	0,88:1,03:1,00
Životni vijek	duži	kraći
- muškarci	~ 40 godina	~ 34,3 godina
- žene	~ 39,7 godina	~ 34,6 godina
Učestalost traume lubanje kod muškaraca	2,8 %	15 %
Smrtnost u dobi 20-25 godina kod muškaraca	manja 5 %	veća 20 %
Smrtnost u dobi 25-29 godina kod žena	manja 5,5 %	veća 16 %
Životni uvjeti	lakši	teži (politički i vojni čimbenici)

**Izvor:** Šlaus M. (54).

Kasnoantički uzorak obuhvaća uglavnom tadašnje prostore većih gradova, a ranosrednjovjekovni seoska područja. Najveće statistički značajne razlike zabilježene su za primorsku regiju između dva povijesna razdoblja. U analiziranom kasnoantičkom uzorku zabilježen je veći broj trauma, te periostitisa - upalnih promjene na periostu kosti različite etiologije (npr. mikroorganizmi i stresom inducirani periostitis). U istom uzorku zabilježen je i porast osteoloških promjena (*cribria orbitalia*) u odnosu na kontinentalnu regiju (59). Utvrđene različitosti posljedica su burnih političkih i vojnih prilika (gubljenje granica, ratovi i sl.) koje su prvenstveno zahvatile primorsku regiju. Drugi razlog je migracija i iskorištavanje raspoloživih prirodnih resursa.

U primorskoj regiji samo je nekoliko plodnih polja, a uzgoj poljoprivrednih kultura (manje plodnog tla) i stoke (nedostaje travnatih površina za prehranu stoke) je otežan. Ovi razlozi primorali su Hrvate iz primorske regije da se okrenu iskorištavanju mora. Međutim nedostatak znanja i spretnosti razlozi su nedovoljnog iskorištavanja morskih resursa. Analize životinjskih ostataka prikupljenih s nekoliko nalazišta pokazuju da nema ostataka ribljih kostiju, kao ni oruđa za ribolov (68).

#### **1.4.5. Arheološka nalazišta bibrirske i kliške županije u Hrvatskoj**

Tijekom 90-tih godina 20. st. Muzej hrvatskih arheoloških spomenika proveo je iskopavanja većeg broja lokaliteta s područja dvije županije ranofeudalne Hrvatske, bibrirske oko rijeke Krke (Greblje) i kliške na širem priobalju oko današnjeg Splita (Naklice, Tugare i Bijaći). Na tim lokacijama otkrivena su starohrvatska groblja iz vremena ranog srednjeg vijeka, odnosno 9. i 10. st. Radi se o manjim ukopima s grobovima koji su locirani u prostoru bez crkvenog objekta i prema dosadašnjim spoznajama odražavaju teritorijalnu, ali i rodovsku strukturu zajednica kojima pripadaju. Arheološki nalazi iz tih grobova pripadaju uglavnom ukrasnim predmetima (naušnice, prstenje i sl.) koje je arheologija već definirala kao hrvatsko-dalmatinsku kulturnu skupinu i datirala je od 9. do 11. st., dakle tijekom dinastije Trpimirovića. Groblja s osteološkim ostacima mogu se svrstati u dvije skupine:

1. groblja srednje veličine oko 50-150 ukopa ( Stombrate-Bijaći i Greblje),
2. manja groblja do 20 ukopa (Naklice, Svećurje i Tugare).

Groblja iz prve skupine mogu se razlučiti prema sociološkim karakteristikama. U Stombratama se radi o groblju zajednice koja je živjela pri vladarskom posjedu nastalom na temeljima rimske *villae rusticae*. Za lokalitet Greblja je karakteristično da se radi o tipičnom naseobinskom groblju lociranom uz utvrdu, koje je nastalo iz dva manja pretpostavljena rodovska nukleusa, od kojih se jedno odmah gasi (7 ukopa), a drugi se nastavlja sve do 10. st. gdje se nalazi i veća skupina grobova s ukopima u drvene sanduke.

Drugu skupinu čine manja groblja s kratkim vremenom korištenja (2-3 desetljeća).

Utvrđeni materijalni nalazi u grobovima određuju kulturnu i vremensku pripadnost ukopa iz razdoblja ranog srednjeg vijeka. Pronađen je jednostavan nakit (naušnice, prstenje, aplikacije za odjeću) u više tipoloških inačica karakterističnih za umjetnički obrt predromaničke epohe (9.-11. st.). Također su pronađeni jednostavni oblici keramičkih lonaca, atipični poljodjelski i obrtnički alati (srpovi, noževi, motike), dijelovi konjske opreme (potkove), strelice, ključevi, te slični metalni proizvodi.

#### **1.4.5.1. Bribir**

Arheološki lokalitet Bribirska Glavica (antički Varvaria i starohrvatski Bribir) obuhvaća površinu od 72 000 m<sup>2</sup> i nalazi se na 300 m nadmorske visine. Jedan je od najbogatijih arheoloških nalazišta liburnskog doba, rane i kasne antike, starohrvatske povijesti, te ranog i srednjeg vijeka (slika 1.4.). U doba Ilira i Rimljana zvao se Berbera. U srednjem vijeku tu se nalazilo sjedište Šubića, bribirskih knezova s utvrđenim gradom. Među arheolozima ovaj lokalitet je poznat kao „Hrvatska Troja“, kako ga je 1908. god. nazvao fra Lujo Marun, otac hrvatske arheologije. Bribir s Ostrovicom još nosi naziv i „ključ Zadra“, jer je sjevernu Dalmaciju branio od provala iz unutrašnjosti tijekom cijele povijesti, a posebice u srednjem vijeku te u 16. i 17. st. za vrijeme tursko-mletačkih ratova.

#### **1.4.5.2. Naklice**

Naklice su malo mjesto blizu Omiša. Geografski smještaj Naklica je u središnjim Poljicima (slika 1.5.). Poljička republika je nekada bila upravno-politički, a danas je isključivo geografsko-povijesni pojam. To je prostor između uvira rijeke Cetine u Omišu i rječice Žrnovnice u Stobreču. U zaleđu se prostire preko planine Mosor do Cetine ispod Garduna blizu Trilja. Po zemljopisnoj strukturi Poljička republika se odlikuje iznimnom ljepotom i povijesnom bogatom prošlošću.

Groblje u Naklicama prvo je do sada otkriveno groblje starohrvatskog doba (9. st.) na tlu Poljica. Ono svjedoči o vremenu prvog naseljavanja Hrvata u ruralnoj mikroregiji mosorskog podbrežja. Potkrepljuje povijesnu tezu o pripadnosti poljičkog prostora ranosrednjovjekovnoj hrvatskoj državi.



**Slika 1.4.** Bribirska Glavica



**Slika 1.5.** Geografski položaj Naklica (srednja Poljica)

### 1.4.5.3. Svećurje

Svećurje je starohrvatsko i srednjovjekovno groblje koje svjedoči o bogatom nalazu na lokalitetu u Kaštel Novom. Uz pomoć Grada Kaštela i Muzeja grada Kaštela, stručna ekipa HAS-a obavila je zaštitna iskopavanja na ugroženom dijelu lokaliteta te otkrila i istražila 20 grobova, koji su samo dio većega starohrvatskog groblja. Ono što izdvaja ovo groblje u odnosu na većinu drugih istodobnih u ranosrednjovjekovnoj Hrvatskoj je bogatija tipološka raznolikost nalaza, među kojima ima i sasvim novih oblika (starohrvatski nakit). Stotinjak metara od ovog groblja nalazi se crkva sv. Jurja od Žestinja oko koje se prostire veće srednjovjekovno groblje. Crkva i groblje su neistraženi, a pripadaju razdoblju srednjeg vijeka.

## 1.5. HRVATSKA U RANOM SREDNJEM VIJEKU

Pojam „Hrvatska“ je u ranom srednjem vijeku obuhvaćao prostor omeđen zaleđem istočnog Jadrana s jedne strane, dok se s druge strane prostirao u dijelu zapadne Hercegovine, zapadne i središnje Bosne, pa u Liku, Gacku i Krbavu, a u primorskim krajevima do Vinodola i Labina (slika 1.6.).

U malobrojnim i uglavnom šturim izvorima s ranosrednjovjekovnog hrvatskog prostora zaključuje se o iznimno teškom životu. Antropološka istraživanja na kosturima ukazuju na čestu pojavu hipertrofiranih mišićnih hvatišta i ostifikaciju pojedinih tetivnih vlakana, što ukazuje na visok stupanj fizičke aktivnosti – teški fizički rad.



**Slika 1.6.** Karta Hrvatske u srednjem vijeku.

Izvor: [http://hr.wikipedia.org/wiki/Srednjovjekovna\\_hrvatska\\_](http://hr.wikipedia.org/wiki/Srednjovjekovna_hrvatska_)

Ranosrednjovjekovni čovjek u Hrvatskoj morao se neprestano boriti s prirodom, a krajnji rezultat je bio neizvjestan. Neimaština i glad doveli su do različitih bolesti (lepra i tuberkuloza) i smrti. Po antropološkim istraživanjima, životni vijek uglavnom nije prelazio 45 godina, s velikom smrtnošću dojenčadi i djece. Čest osteološki pokazatelj anemije uzrokovane nedostatkom željeza, zbog neadekvatne prehrane, nehigijenskih uvjeta života i kroničnih gastrointestinalnih bolesti na arheološkim kostima je *cribira orbitalia* (54, 68, 69). Češće je uočena na arheološkim kostima djece.



Prirodni čimbenici koji utječu na razvoj društva stoljećima ostaju gotovo nepromijenjeni. Sadašnja klima, reljef, vode, flora i fauna uz male varijacije u današnjoj Hrvatskoj odgovaraju stanju koje je vladalo i u srednjem vijeku.

Od prehrambenih proizvoda srednjovjekovni čovjek najviše je koristio žitarice (raž i ječam). Jake abrazije zubala ukazuju da su zube koristili kao oruđe, te da su jeli mnogo biljne hrane i kruh od grubo mljevenih žitarica. Od povrća i voća poznavali su još grah, leću, bob, lan, konoplju, mak, crveni i bijeli luk, te jabuke, kruške, smokve. U to vrijeme neke biljke još nisu korištene u Evropi (krumpir, kukuruz, rajčica, riža, šećer).

Starohrvatska populacija jela je meso divljih životinja (srne, zečevi), dok su morske resurse slabo iskorištavali. Bavili su se stočarstvom, uzgojem koza i ovca, koje su vrlo dobro prilagođene jadranskom i primorskom podneblju (69).

## 1.6. TEHNIKE ODREĐIVANJE METALA

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je visoko selektivna tehnika za kvalitativno i kvantitativno određivanje metala u širokom rasponu koncentracija. Prednosti ove tehnike su visoka osjetljivost, specifičnost, preciznost te brzina i jednostavnost analize.

AAS je instrumentalna tehnika pri kojoj slobodni atom metala apsorbira elektromagnetsko zračenje određene valne duljine i prelazi iz osnovne energetske razine na višu energetske razine. Ova sposobnost atoma da apsorbira energiju određene valne duljine, koja je proporcionalna količini prisutnih atoma, koristi se za određivanje pojedinog elementa.

Uzorak se unosi u tekućem obliku u instrument. Raspršuje se pod utjecajem visoke temperature i atomizira u atomsku paru neioniziranih slobodnih atoma elemenata (osnovno energetske stanje). Ako se atomska para obasja svjetlošću određene valne duljine, koja dolazi iz svjetlosnog izvora (katodna lampa) atomi prelaze u pobuđeno energetske stanje i pri tome apsorbiraju rezonantnu frekvenciju svijetla. Atomi u pobuđenom stanju ostaju kratko, a zatim se vraćaju u osnovno stanje emitirajući višak energije. Intenzitet rezonantne linije smanjen je za količinu apsorbirane energije koja je proporcionalna koncentraciji elementa koji se određuje (70).

Iz omjera početnog i propuštenog intenziteta svijetlosti može se na osnovu Lamber-Beerova zakona izračunati apsorbancija odnosno koncentracija metala:

$$A = \log I_0 / I = k \times n \times b \quad [1]$$

gdje su:

A - apsorbancija

$I_0$  – početni intenzitet svijetlosti,

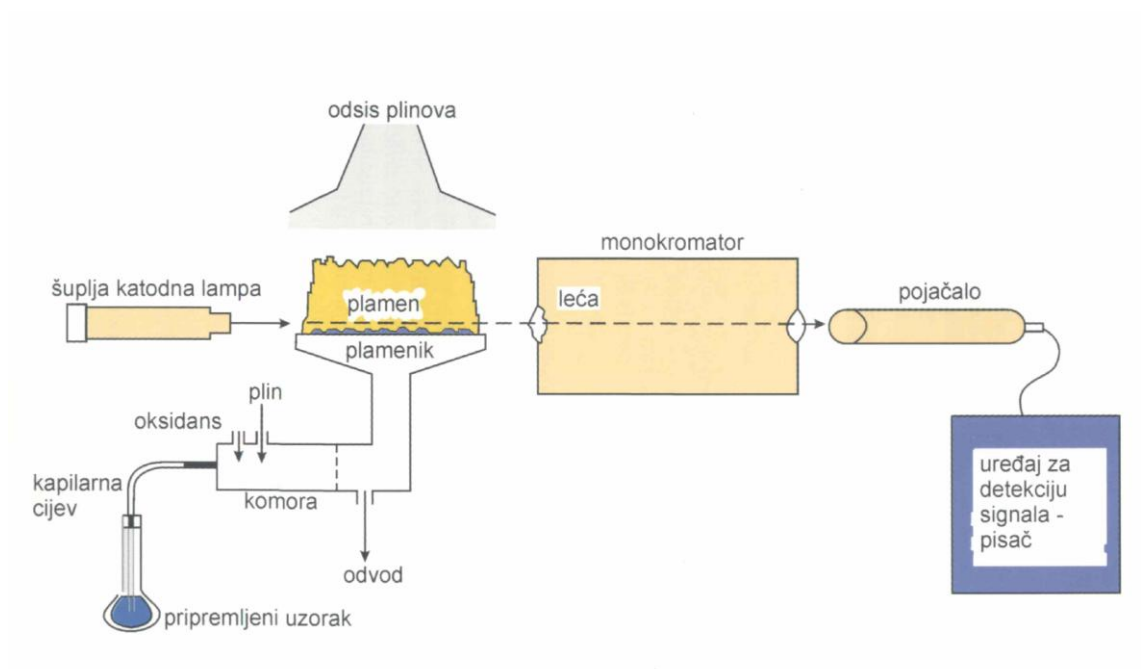
I – intenzitet svijetlosti nakon prolaska kroz ispitivani uzorak

k – konstanta proporcionalnosti (ovisi o ispitivanom elementu)

n – broj atoma analiziranog elementa

b – debljina sloja raspršenih čestica koje sadrže analizirani element.

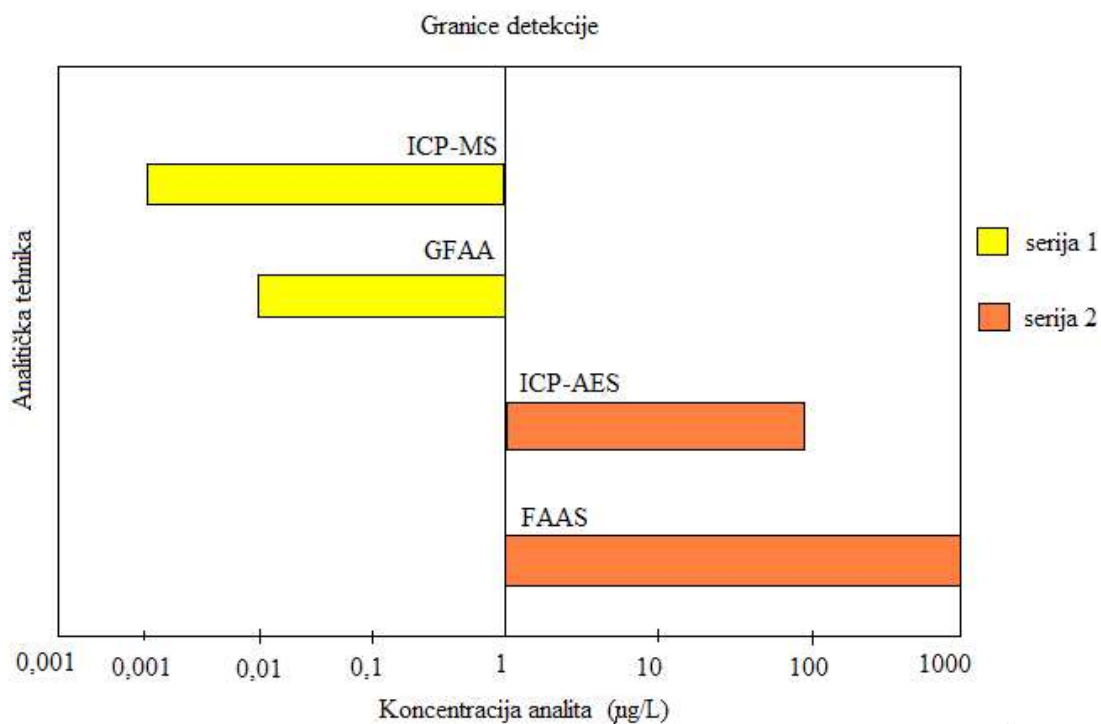
### 1.6.1. Plamena atomska apsorpcijska spektrofotometrija (FAAS)



**Slika 1.7.** Shematski prikaz FAAS. Izvor: Bošnjir J, Čulig J. (1).

U plamenoj atomskoj apsorpcijskoj spektrofotometriji (FAAS) atomizacija se postiže plamenom, a primjenjuje se nekoliko kombinacija goriva i oksidansa.

Plameni nastali pomoću smjese zrak-acetilen, čije se temperature kreću u području  $2\ 200 - 2\ 400\ ^\circ\text{C}$ , prikladni su za većinu atomskih apsorpcijskih metoda. Međutim ta smjesa nije zadovoljavajuća za zemnoalkalijske metale (Ca, Sr), koji tvore otporne okside i ne mogu se potpuno atomizirati pri tim temperaturama. Za dobivanje emisijskih spektara većine metala acetilen se koristi kao gorivo, a dušikov (I) oksid kao oksidans. Takve smjese stvaraju plamen temperature od  $2\ 950$  do  $3\ 050\ ^\circ\text{C}$  (slika 1.7.).



**Slika 1.8.** Granice detekcije različitih tehnika AAS

### 1.6.2. Grafitna elektrotermalna spektrofotometrijska tehnika (GFAAS)

U grafitno elektrotermalnoj atomskoj apsorpcijskoj spektrofotometrijskoj tehnici (GFAAS) koristi se elektrotoplinski atomizator koji omogućava atomizaciju u vrlo kratkom vremenu od svega nekoliko milisekunda. GFAAS je osjetljivija tehnika od FAAS, pa se stoga primjenjuje za analizu niskih koncentracija metala (slika 1.8.). Tekući uzorak se unosi u grafitnu kivetu uronjenu u inertni plin (argon). Svjetlosna zraka izlazi iz katodne lampe i prolazi kroz grafitnu peć u čiju se sredinu unosi kapljica ispitivanog uzorka. Kroz grafitnu peć se propušta inertni plin, a na krajeve se dovodi odgovarajući električni napon, pri čemu se grafitna kiveta užari (3 000 °C). Detektor u trenutku apsorpcije registrira signal, a on odgovara koncentraciji ispitivanog metala u uzorku.

### **1.6.3. Tehnika induktivne spregnute plazma spektroskopije (ICP/AES)**

Većina autora pri određivanju metala i metaloida u biološkim uzorcima koristila je tehnike FAAS i GFAAS (17, 34, 38, 55, 66, 71).

Razvoj analitičkih tehnika doveo je do primjene nove spektroskopske tehnike – induktivna spregnuta plazma s atomskim emisijskim spektrofotometrom (ICPS/AES) (41, 52, 72). Kod ove tehnike atomi u plazmi emitiraju svjetlo (fotone) karakterističnih valnih duljina koji se bilježe na optičkom spektrometru. Temperature atomizacije kod ovih uređaja su znatno veće (6 000 – 8 000 °C), a njihovo postizanje znatno brže nego kod FAAS (2 ms). Prednost ove tehnike je istovremeno kvantificiranje većeg broja metala u vrlo maloj količini uzorka, uz minimalne kemijske interferencije (1, 70).

### **1.6.4. Analizator žive (AMA)**

Princip ove tehnike je također atomska apsorpcijska spektrometrija, ali se instrument isključivo koristi za kvantitativno određivanje žive u krutim i tekućim uzorcima, bez prethodne pripreme uzoraka. Omogućava određivanje vrlo niskih koncentracija (granica detekcije 0,0005 mg/kg). Dekompozicija uzorka se obavlja brzo u struji kisika, uz minimalne interferencije. Oslobođena živa iz uzorka hvata se na amalgamatoru presvučenom zlatom, te se detektira kao signal. Instrument pokazuje vrijednost koncentracije žive u uzorku određene prema kalibracijskoj krivulji (73).

## **1.7. CILJ I PROBLEMATIKA RADA**

Iz navedenih referenca može se uočiti značaj određivanja metala u arheološkim kostima. Međutim, takve analize do sada nisu provedene u Hrvatskoj. Moderna arheologija i antropologija pokušavaju uvesti nove metode i kemijske analize kako bi što bolje objasnili procese migracije stanovništva, razne običaje, prehranu i vrste namirnica koje su određene populacije rabile.

O pronađenim kosturnim ostacima, otkrivenim tijekom 90-ih godina 20. st., na starohrvatskim grobljima u Naklicama, Tugarima te Bijacima (kliške županije) i Greblju (bribirske županije), još uvijek se zna premalo, a i to isključivo iz arheoloških ostataka (naušnice, prstenje, posude i sl.). Cilj rada je određivanjem koncentracije metala upotpuniti dosadašnja saznanja o starohrvatskoj populaciji, o uvjetima i kvaliteti njihovih života.

Razvoj civilizacije i industrijalizacije (21. st.) pridonijeli su povećanju toksičnih metala u biosferi u odnosu na period starog vijeka (9. st.). To se odrazilo na drugačiju raspodjelu toksičnih metala u recentnim kostima u odnosu na arheološke kosti (16, 41). S druge strane analiza metala (Cu, Zn, Ca, Mn, Sr i Fe) omogućava rekonstrukciju života i prehrane arheološke populacije (66).

Sukladno iznesenom ciljevi istraživanja su:

1. odrediti koncentraciju pojedinog metala (Cu, Zn, Cd, Ca, Mn, Pb, Sr, Fe, Hg) u recentnim i arheološkim kostima,
2. utvrditi razliku u izloženosti toksičnim metalima (Cd, Pb i Hg) između „suvremenog i starohrvatskog čovjeka,
3. odrediti međuodnose pojedinih metala (Zn/Ca; Mn/Fe, Sr/Ca),
4. utvrditi razliku raspodjele metala prema spolu i dobi, te postoje li razlike u socijalnom statusu između žena i muškaraca, te djece i odraslih,
5. odrediti koncentraciju toksičnih metala (Cd, Pb, Hg), te ostalih arheološki važnih metala (Cu, Zn, Ca, Mn, Sr i Fe) u uzorcima zemlje, prikupljene s ukopnih mjesta za vrijeme arheoloških iskapanja, kako bi se ispitao utjecaj tla na kontaminaciju kosti (*dijageneza*),
6. utvrditi da li postoji značajna razlika u raspodjeli metala u kostima starohrvatske populacije i drugih populacija u svijetu, iz različitih povijesnih razdoblja,
7. utvrditi mogu li se provedene metode analize metala u kostima uzeti kao standard pri budućim arheološko-antropološkim ispitivanjima.

## 2. METODE I MATERIJALI

### 2.1. UZORCI

#### 2.1.1. Uzorci arheoloških kostiju

Uzorke su prikupili i obradili arheolozi - djelatnici Muzeja Arheoloških spomenika u Splitu. Obradeni su uzorci iz sljedećih lokacija i groblja:

- **Bribirska županija:** A1. Ostrovica 105 grobova s 128 jedinki.
- **Kliška županija :** B2. Svećurje 10 grobova s 13 jedinki.  
B4. Grebčine- Naklice 11 grobova s 36 jedinki.

Ukupno je analizirano 100 arheoloških uzoraka jedinki. Analize su obavljene na uzorcima kortikalne dijafize *femura*. Na Zavodu za patologiju i sudsku medicinu KBC-a Split, antropometrijskim mjerenjima i DNA analizom prethodno su određeni spol i dob (56, 68) (tablica 2.1. i tablica 2.2.).

**Tablica 2.1.** Podjela arheoloških uzoraka *femura* prema spolu

Uzorcima <i>femura</i>	Ostrovica	Svećurje	Naklice	Ukupno
muškaraca	36	2	10	48
žena	15	1	7	23
djece	11	-	8	19
neodređenih	2	1	7	10
ukupno	64	4	32	100

**Tablica 2.2.** Podjela arheoloških uzoraka *femura* prema dobnim skupinama

<b>Dobne skupine</b>	<b>Ostrovica</b>	<b>Svećurje</b>	<b>Naklice</b>	<b>Ukupno</b>
0-15 (djeca)	11	-	8	19
16-25	9	-	4	13
26-40	17	2	13	32
Iznad 40	22	1	-	23
neodređenih	5	1	7	13
ukupno	64	4	32	100

### 2.1.2. Uzorci recentnih kostiju

U svrhu usporedbe arheoloških i recentnih kostiju (ljudske kosti muškog i ženskog spola iz današnjeg vremena) obavljena su određivanja metala na isti način. Analizirana skupina recentnih kostiju sadržavala je 30 uzorka, od kojih je 15 *femura* muškaraca i 15 *femura* žena. Uzorci su razvrstani prema spolu, koji je određen DNA analizom, na Odjelu za patologiju i sudsku medicinu. Recentne kosti su prikupljene iz uzoraka redovnog rada na identifikacijama žrtava Domovinskog rata, a potječu iz regionalnog područja Dalmacije. Svi uzorci pripadaju osobama srednje životne dobi.

### 2.1.3. Uzorci zemlje

Analiza uzoraka zemlje (pH i udio metala) obavljena je kako bi se isključio utjecaj zemlje na kontaminaciju arheoloških kostiju (36). Uzorci zemlje prikupljeni su s ukopnih mjesta za vrijeme arheoloških iskapanja. Analizirana su tri lokaliteta kliške i bibrirske županije, a obuhvaćaju po dva uzorka zemlje gornji (0,5 m od površine) i donji sloj (1,0 m od površine):

1. Naklice,
2. Ostrovica,
3. Svećurje.



Uzorkovani donji sloj zemlje je na udaljenosti približnoj udaljenosti od 30 cm od skeleta. Na uzorcima zemlje primijenjena je ista metoda razaranja mikrovalnom digestijom, te kvantitativna analiza metala tehnikom atomske apsorpcijske analize (AAS) kao i u uzorcima kosti.

## 2.2. KEMIKALIJE I STANDARDI

U radu je korišteno laboratorijsko odmjerne posude klase „A“ s certifikatom. Proizvođač je Witeg LaborTechnik GmbH, Wertheim, Savezna Reпублиka Njemačka. Posebna je pozornost posvećena čistoći laboratorijskog posuđa. Za pranje je korištena vruća tekuća voda i detergent, zatim je sve držano 24 sata u 5 %-tnoj otopini nitratne kiseline, a potom isprano redestiliranom vodom i sušeno na zraku.

Sve korištene kemikalije bile su visoke čistoće od istog proizvođača, Merck (Darmstadt, Njemačka) s deklaracijama:

1. koridna kiselina, 30 % m/m, gustoće  $1,39 \text{ g/cm}^3$  suprapur,
2. nitratna kiselina 65 % m/m, gustoće  $1,15 \text{ g/cm}^3$  suprapur,
3. vodikov peroksid 30 % m/m, gustoće  $1,11 \text{ g/cm}^3$ , ekstra pure,
4. aceton 99,9 % m/m, gustoće  $0,791 \text{ g/cm}^3$ , p.a.,
5. titrisol c ( $\text{HNO}_3$ ) = 0,1 mol/L
6. modifikator – 0,1 %  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,
7. modifikator – 0,05 %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

U radu su korištene originalne standardne otopine Merck (Darmstadt, Njemačka) s deklaracijama proizvođača:

1. standardna otopina bakra,  $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
2. standardna otopina cinka,  $1001 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
3. standardna otopina kadmija,  $1000 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
4. standardna otopina kalcija,  $999 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
5. standardna otopina mangana,  $999 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
6. standardna otopina olova,  $999 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
7. standardna otopina stroncija,  $998 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
8. standardna otopina željeza,  $999 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,
9. standardna otopina žive,  $1001 \pm 2 \text{ mg/L}$ .

**Tablica 2.3.** Radne koncentracije standarda

Redni broj	Metal	Radne koncentracije metala (mg/L)					
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	-
1.	<b>Cu</b>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	-
2.	<b>Zn</b>	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	-
3.	<b>Cd</b>	0,0002	0,0004	0,0006	0,0008	0,001	-
4.	<b>Ca</b>	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	-
5.	<b>Mn</b>	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	-
6.	<b>Pb</b>	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	-
7.	<b>Sr</b>	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
8.	<b>Fe</b>	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	-
9.	<b>Hg</b>	0,01	0,03	0,1	0,2	0,3	-

Iz navedenih originalnih standarda, pripravljene su radne koncentracije, razrijeđene s redestiliranom vodom (tablica 2.3.).

### 2.3. INSTRUMENTI

U radu su korišteni uređaji i instrumenti:

1. Analitička vaga , s točnošću  $\pm 0,01$  mg, Mettler Toledo GmbH, Model AX 205 DR, Giben, Savezna Republika Njemačka,
2. Zubna brusilica KaVoK9 mikromotor, Dental GmbH (brzina vrtnje 1000-25 000 rpm), Biberach, Savezna Republika Njemačka,
3. Laboratorijski pH-metar - Model 720, Wissenschaftlich-technische Werkstätten GmbH (WTW) Weilheim, Savezna Republika Njemačka,
4. Treskalica Heidolph Promax Model 2020, Typ 5.42, GmbH, Kelheim, Savezna Republika Njemačka,
5. Sušionik Memmert/Une 200 GmbH + Co.KG, Schwabach, Savezna Republika Njemačka,
6. Analizator žive AMA 254 – Advanced Mercury Analyzer 254, Altec, Prag, Češka Republika (73),

7. Mikrovalna peć CEM Corporation, Model CEM MARS 5, Illinois, USA (74),
8. Atomski apsorpcijski spektrometar, Analytik Jena AG, Model AAS vario 6 s autosamplerom, Jena, Savezna Republika Njemačka (75).

U radu su korišteni plinovi visoke čistoće s certifikatom proizvođača Messer Croatia Plin d.o.o., Dugi Rat:

1. Argon 99,9995 %
2. Kisik, 99,9995 %
3. Acetilen 99,95 %
4. Dušik (I) oksid 99,95 %.

## **2.4. PRIPREMA UZORKA**

### **2.4.1. Uzimanje uzorka *femura***

Za određivanje sadržaja metala u kostima uzima se dugi dio bedrene kosti (*femur*). Zubnom brusilicom s nastavkom za brušenje uklone se površinski dijelovi kosti. Istom brusilicom s nastavkom za piljenje izdvoji se dio za analizu. Uzima se kompaktni dio kortikalne kosti dijafize na *femuru*. Uzorak se pomno ispere kroz nekoliko faza (41):

#### ***A. Pranje u vodikovom peroksidu***

Koristi se kako bi se uklonile grube i fine nečistoće. U teflonsku posudu komadićima *femura* dodaje se 4 ml 50 % vodikovog peroksida i 50 ml redestilirane vode, te se mučka 15 minuta. Uzorak se prebaci plastičnim hvataljkama u čistu epruvetu te se dobro ispere redestiliranom vodom.

#### ***B. Pranje u acetonu***

Primjenjuje se za uklanjanje masnoće i organskih nečistoća. Postupak je isti kao kod pranja u peroksidu, a koristi se 4 ml acetona.

### **C. *Pranje u nitratnoj kiselini***

Ovim pranjem uklanjaju se preostale nečistoće. Nakon ispiranja peroksidom i acetonom uzorak se plastičnim hvataljkama prebaci u čistu epruvetu s čepom. Doda se 4 ml nitratne kiseline ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ). Mućka se 5 minuta. Uzorak se potom ispiru nekoliko puta u redestiliranoj vodi, te suši. Komadići uzorka kosti samelju se u prah, prebace u označenu sterilnu epruvetu i pohrane do početka analize (41).

#### **2.4.2. Određivanje vlage**

Izvaže se uzorak kosti (kompaktni dio kortikalne kosti dijafize na *femuru*)  $1 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  u posudicu za vaganje. Suši se na  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 24 sata. Iz razlike u masi posudice s uzorkom prije i poslije sušenja odredi se sadržaj vlage.

#### **2.4.3. Mikrovalna digestija**

Usitnjen do veličine finog praha i homogeniziran, uzorak se razara smjesom agresivnih koncentriranih kiselina (nitratna i kloridna) i jakim oksidacijskim sredstvom (vodikov peroksid) u zatvorenom sustavu mikrovalne peći, uz visok tlak i temperaturu. Za mikrovalnu digestiju potrebno je odvagati  $\sim 0,5 \text{ g}$  usitnjenog i homogeniziranog uzorka na analitičkoj vagi u specijalnu teflonsku TFM - posudu s poklopcem, koja je sastavni dio mikrovalne peći (74). Prije rada teflonske - TFM posude se moraju dobro očistiti. Drže se 24 sata u nitratnoj kiselini ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ). Potom se dobro isperu s redestiliranom vodom i prosuše na zraku (74).

U odvagani uzorak postepeno se dodaju koncentrirane kiseline :

- 6 ml nitratne 65 % m/m, gustoće  $1,15 \text{ g/cm}^3$ ,
- 0,5 ml kloridne 30 % m/m, gustoće  $1,39 \text{ g/cm}^3$ .

Nakon 20 minuta dodaje se 1 ml vodikovog peroksida 30 % m/m, gustoće  $1,11 \text{ g/cm}^3$ .

Pusti se nekoliko sati da uzorak reagira s kiselinom. Posude se zatvore i stave u mikrovalnu peć prema odgovarajućem programu (tablica 2.4.) (74).

**Tablica 2.4.** Program za mikrovalnu digestiju

	<b>Snaga (W)</b>	<b>Snaga (%)</b>	<b>Tlak (kPa)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Vrijeme podizanja tlaka (min)</b>	<b>Vrijeme zadržavanja tlaka (min)</b>
<b>1.</b>	800	75	1380	125	20	15
<b>2.</b>	800	75	2070	180	20	10

Digestija traje oko 70 minuta, a potom slijedi hlađenje od 30 minuta. Posude se moraju pažljivo otvoriti i ostaviti nekoliko sati da se odstrane nitratne pare. Razoreni uzorak se prebaci u odmjernu tikvicu od 50 ml i nadopuni redestiliranom vodom. Nakon pripreme u uzorku se određuju metali. Slijepa proba priprema se na isti način kao i uzorak kako bi se provjerila čistoća kemikalija i laboratorijskog posuđa.

## **2.5. ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROFOTOMETRIJA**

U kvantitativnom određivanju metala korištena je instrumentalna metoda atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Svi metali, osim žive, određeni su na instrumentu AAS-vario 6, Analytik Jena AG, uz primjenu deuterijeve lampe u svrhu uklanjanja nepoželjnih interferencija (tzv. *deuterium background correction*) (75).

### **2.5.1. Radni uvjeti za GFAAS**

Koncentracije Cd i Pb određene su grafitno elektrotermalnom spektrofotometrijskom tehnikom (GFAAS) uz grafitnu kivetu s platformom. Nepoželjne kemijske interferencije uklonjene su primjenom modifikatora  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

U tablicama 2.5.a. - 2.6.b. prikazani su radni uvjeti za određivanje kadmija i olova (75).

**Tablica 2.5.a.** Radni uvjeti za određivanje kadmija

<b>Izvor radijacije</b>	Cd-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	228,8 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	2,5 s
<b>Struja lampe</b>	3,5 mA
<b>Napon lampe</b>	224 V
<b>Pukotina</b>	0,5 nm
<b>Plin nositelj</b>	argon
<b>Protok plina nositelja</b>	200 ml/min
<b>Kiveta</b>	grafitna kiveta s platformom
<b>Modifikator</b>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Volumen modifikatora</b>	5 µl
<b>Volumen injektiranog uzorka</b>	20 µl
<b>Autosampler</b>	MPE 50

**Tablica 2.5.b.** Radni uvjeti za određivanje kadmija

<b>Temperaturni program</b>		<b>Temp (°C)</b>	<b>Brzina (°C/s)</b>	<b>Vrijeme zadržavanja (s)</b>	<b>Vrijeme podizanja (s)</b>	<b>Protok plina</b>
1.	sušenje	90	5	20	34	max
2.	sušenje	105	3	20	25	max
3.	sušenje	110	2	10	12.5	max
4.	piroliza	900	250	10	13.2	max
5.	podešavanje nul-vrijednosti	900	0	4	4	stop
6.	atomizacija	1300	1500	3	3.3	stop
7.	pročišćavanje	2300	500	4	6	max

Tablica 2.6.a. Radni uvjeti za određivanje olova

<b>Izvor radijacije</b>	Pb-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	283,3 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	3,0 s
<b>Struja lampe</b>	3,5 mA
<b>Napon lampe</b>	340 V
<b>Pukotina</b>	0,5 nm
<b>Plin nositelj</b>	argon
<b>Protok plina nositelja</b>	200 ml/min
<b>Kiveta</b>	grafitna kiveta s platformom
<b>Modifikator</b>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Volumen modifikatora</b>	3 µl
<b>Volumen injektiranog uzorka</b>	20 µl
<b>Autosampler</b>	MPE 50

Tablica 2.6.b. Radni uvjeti za određivanje olova

<b>Temperaturni program</b>		<b>Temp (°C)</b>	<b>Brzina (°C/s)</b>	<b>Vrijeme zadržavanja (s)</b>	<b>Vrijeme podizanja (s)</b>	<b>Protok plina</b>
1.	sušenje	90	5	20	34	max
2.	sušenje	105	3	20	25	max
3.	sušenje	110	2	10	12	max
4.	piroliza	1200	250	10	15	max
5.	podešavanje nul-vrijednosti	1200	0	4	4	stop
6.	atomizacija	2050	1400	4	5	stop
7.	pročišćavanje	2300	500	4	5	max

### 2.5.2. Radni uvjeti za FAAS

Koncentracije Cu, Zn, Ca, Mn, Sr i Fe određene su postupkom termičke atomizacije raspršivanjem otopine uzorka u plamenu (FAAS). Pri određivanju Ca i Sr korišten je plamenik  $N_2O_2$ /zrak, koji postiže veće temperature atomizacije (75). U tablicama 2.7. i 2.8. prikazani su radni uvjeti za određivanje kalcija i stroncija.

**Tablica 2.7.** Radni uvjeti za određivanje kalcija

<b>Izvor radijacije</b>	Ca-HCL ( katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	422,7 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	3,0 s
<b>Struja lampe</b>	3,0 mA
<b>Napon lampe</b>	343,0 V
<b>Pukotina</b>	1,2 nm
<b>Plamenik</b>	$C_2H_2/N_2O$
<b>Protok goriva</b>	255 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	50 mm
<b>Visina plamenika</b>	6 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h



**Tablica 2.8.** Radni uvjeti za određivanje stroncija

<b>Izvor radijacije</b>	Sr-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	460,7 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	3,0 s
<b>Struja lampe</b>	3,5 mA
<b>Napon lampe</b>	337,0 V
<b>Pukotina</b>	1,2 nm
<b>Plamenik</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O
<b>Protok goriva</b>	250 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	50 mm
<b>Visina plamenika</b>	6 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h

Pri određivanju bakra, cinka, mangana i željeza korišten je plamenik C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/zrak. Radni uvjeti za navedene metale prikazani su u tablicama 2.9. - 2.12.

**Tablica 2.9.** Radni uvjeti za određivanje bakra

<b>Izvor radijacije</b>	Cu-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	324,8 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	1,5 s
<b>Struja lampe</b>	3,5 mA
<b>Napon lampe</b>	290 V
<b>Pukotina</b>	0,2 nm
<b>Plamenik</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /zrak
<b>Protok goriva</b>	50 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	100 mm
<b>Visina plamenika</b>	6 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h

**Tablica 2.10.** Radni uvjeti za određivanje cinka

<b>Izvor radijacije</b>	Zn-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	213,9 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	1,5 s
<b>Struja lampe</b>	4,5 mA
<b>Napon lampe</b>	310 V
<b>Pukotina</b>	0,5 nm
<b>Plamenik</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /zrak
<b>Protok goriva</b>	55 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	100 mm
<b>Visina plamenika</b>	6 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h

**Tablica 2.11.** Radni uvjeti za određivanje mangana

<b>Izvor radijacije</b>	Mn-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	279,5 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	3,0 s
<b>Struja lampe</b>	7,0 mA
<b>Napon lampe</b>	368 V
<b>Pukotina</b>	0,2 nm
<b>Plamenik</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /zrak
<b>Protok goriva</b>	60 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	100 mm
<b>Visina plamenika</b>	6 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h

**Tablica 2.12.** Radni uvjeti za određivanje željeza

<b>Izvor radijacije</b>	Fe-HCL (katodna lampa)
<b>Valna duljina</b>	248,3 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Vrijeme integriranja</b>	3,0 s
<b>Struja lampe</b>	8,0 mA
<b>Napon lampe</b>	279 V
<b>Pukotina</b>	0,2 nm
<b>Plamenik</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /zrak
<b>Protok goriva</b>	85 NL/h
<b>Tip plamenika</b>	100 mm
<b>Visina plamenika</b>	5 mm
<b>Protok kisika</b>	400 NL/h

### 2.5.3. Radni uvjeti za analizator žive

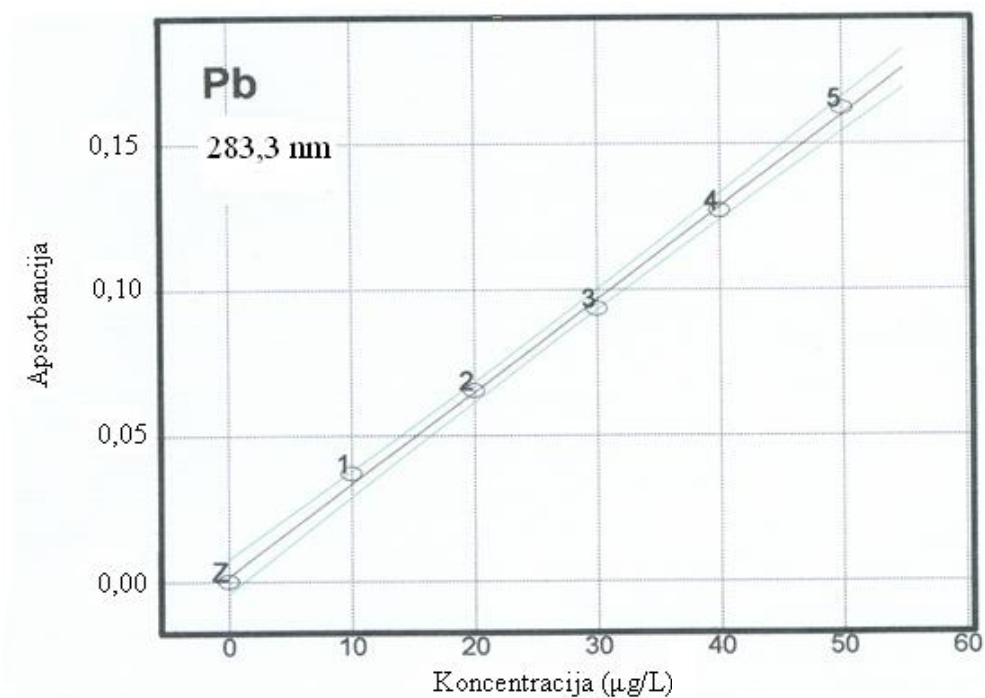
Živa je određena na analizatoru žive AMA 254. Princip rada ovog instrumenta je također na osnovi atomske apsorpcije, ali je očitavanje izravno iz krutog homogeniziranog uzorka, bez prethodnog razaranja mikrovalnom digestijom (tablica 2.13.) (73).

**Tablica 2.13.** Radni uvjeti za AMA 254

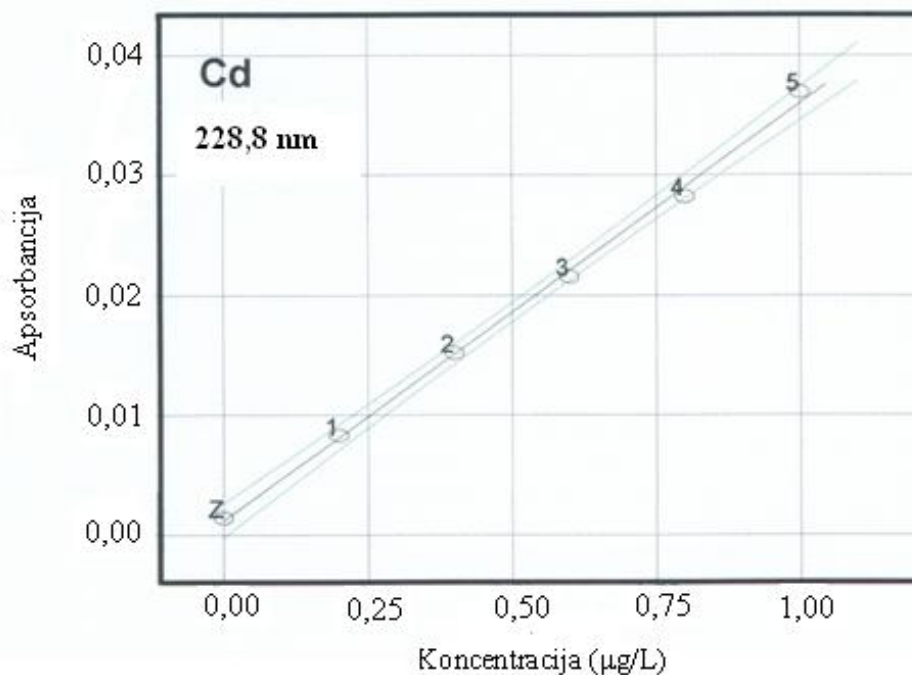
<b>Izvor radijacije</b>	Niskotlačna Hg-lampa
<b>Valna duljina</b>	253,7 nm
<b>Mjerni signal</b>	Površina signala
<b>Detektor</b>	Silikonska UV-dioda
<b>Plin nositelj</b>	kisik čistoće 99,9995 %
<b>Pritisak plina</b>	2,5 x 10 <sup>5</sup> Pa
<b>Masa uzorka</b>	100 mg
<b>Radno područje</b>	0,05 - 40 ng Hg

#### 2.5.4. Kalibracijski pravci

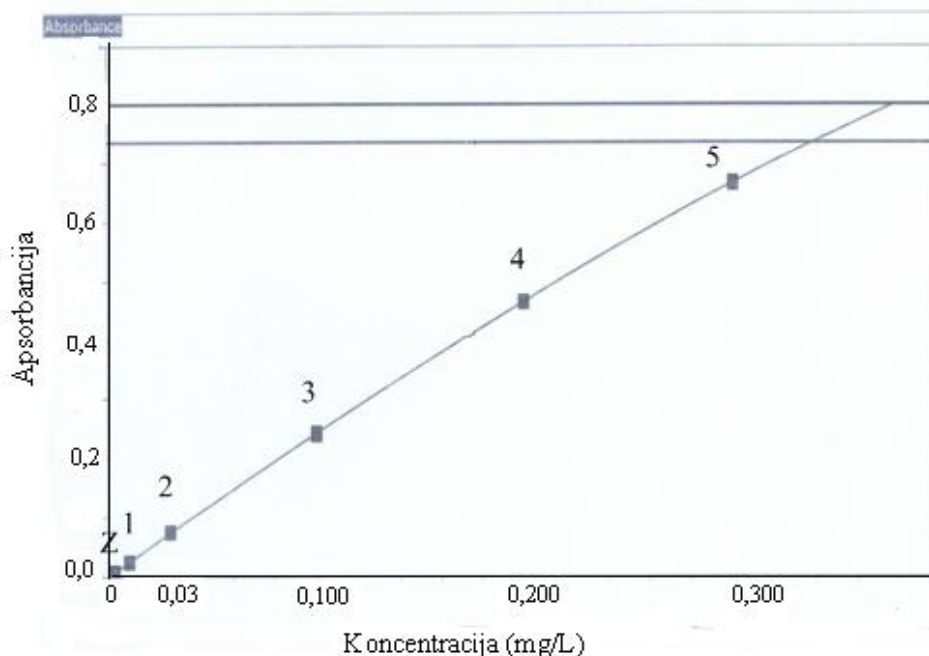
Kalibracijski pravci određeni su na instrumentima: atomskom apsorpcijskom spektrofotometru AAS vario 6 (73) i analizatoru žive AMA 254 (75). Pri izradi kalibracijskih pravaca korištene su radne koncentracije standarda metala (tablica 2.3.) i radni uvjeti (tablica 2.5. - 2.13.). Slike 2.1.-2.9. su zapisi s instrumenta (73, 75).



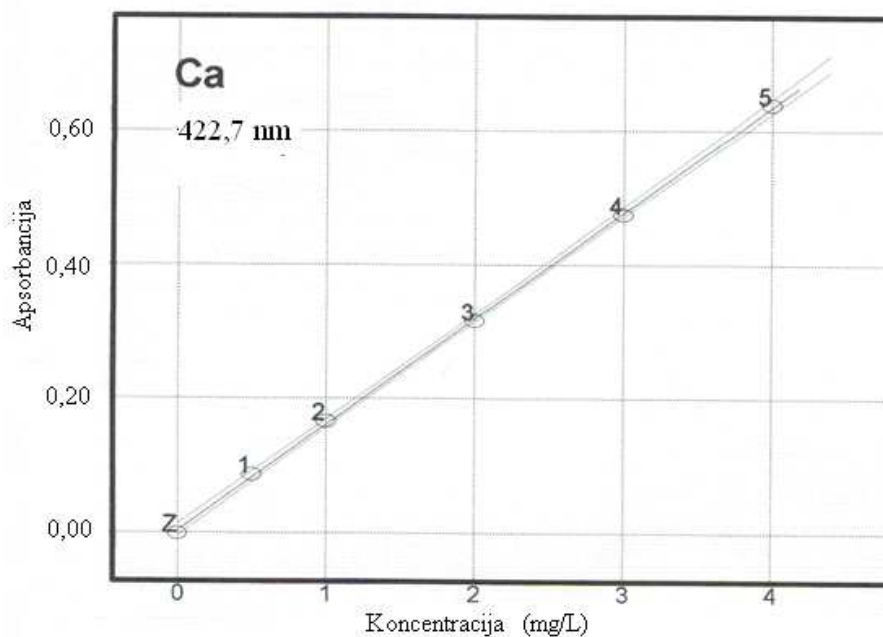
**Slika 2.1.** Kalibracijski pravac za olovo. Apscisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda olova (Pb) izraženu u  $\mu\text{g/L}$ : Z-0; 1-10; 2-20; 3-30; 4-40; 5-50. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti A (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



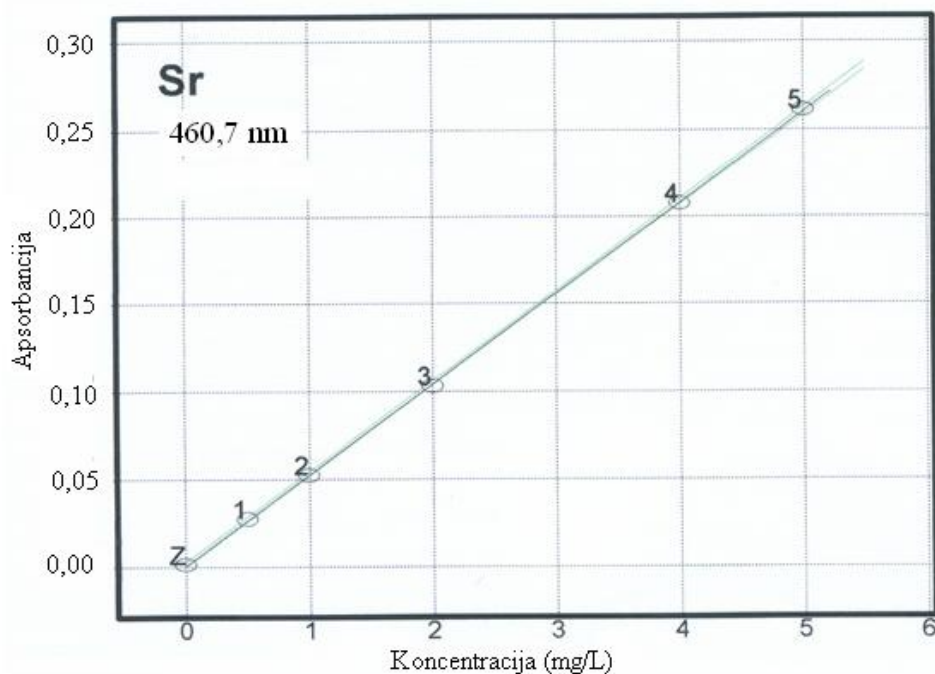
**Slika 2.2.** Kalibracijski pravac za kadmij. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda kadmija (Cd) izraženu u µg/L: *Z*–0; *1*–0,2; *2*–0,4; *3*–0,6; *4*–0,8; *5*–1,0. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



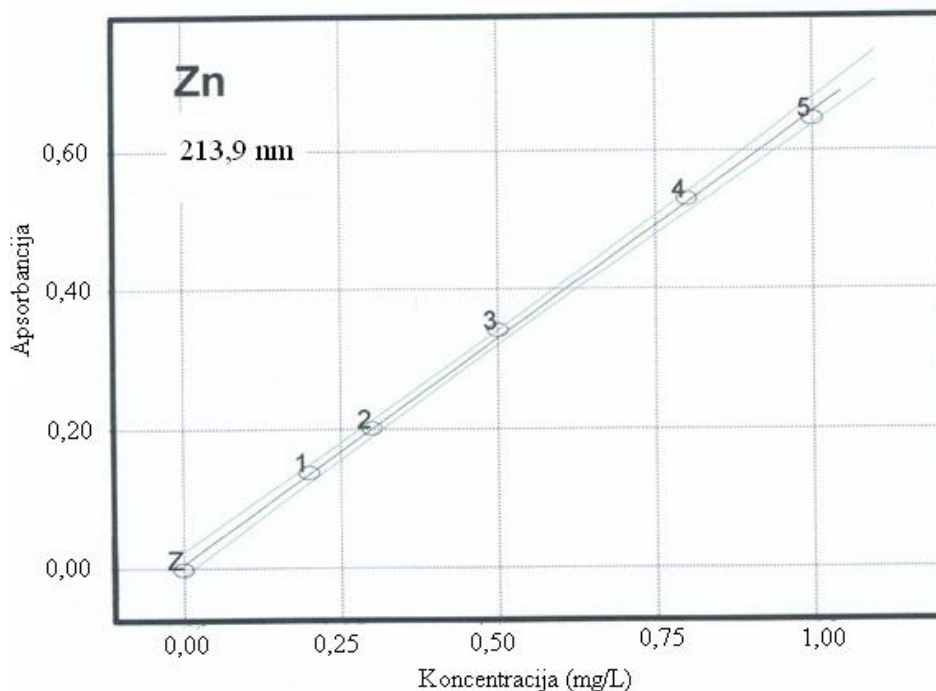
**Slika 2.3.** Kalibracijski pravac za živu. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda žive (Hg) izraženu u mg/L: *Z*–0; *1*–0,01; *2*–0,03; *3*–0,1; *4*–0,2; *5*–0,3. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



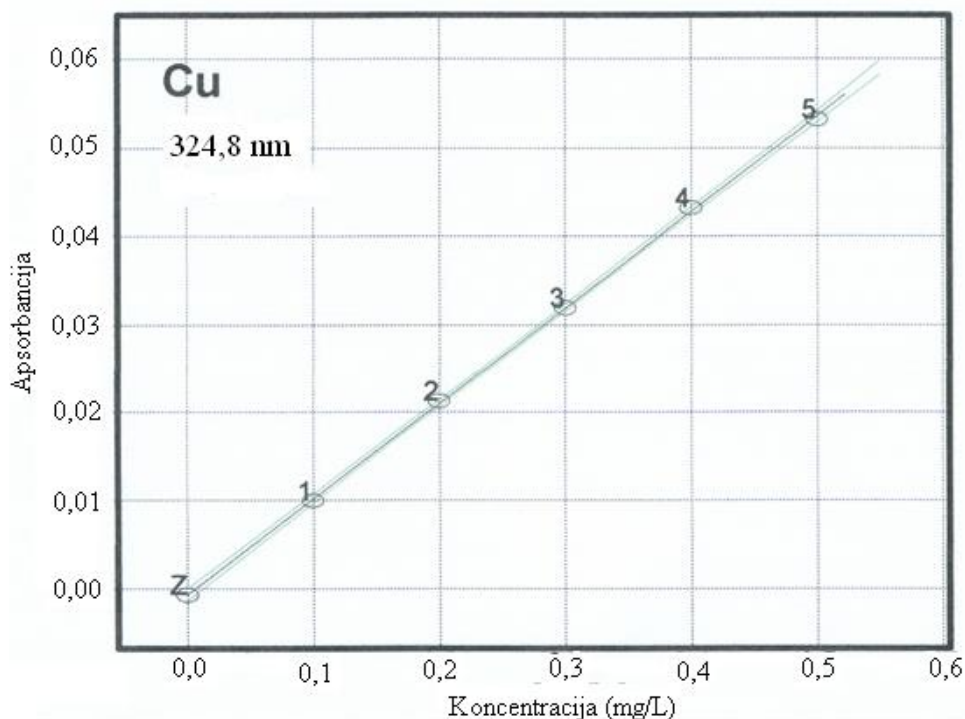
**Slika 2.4.** Kalibracijski pravac za kalcij. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda kalcija (Ca) izraženu u mg/L: Z–0; 1–0,5; 2–1; 3–2; 4–3; 5–4. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



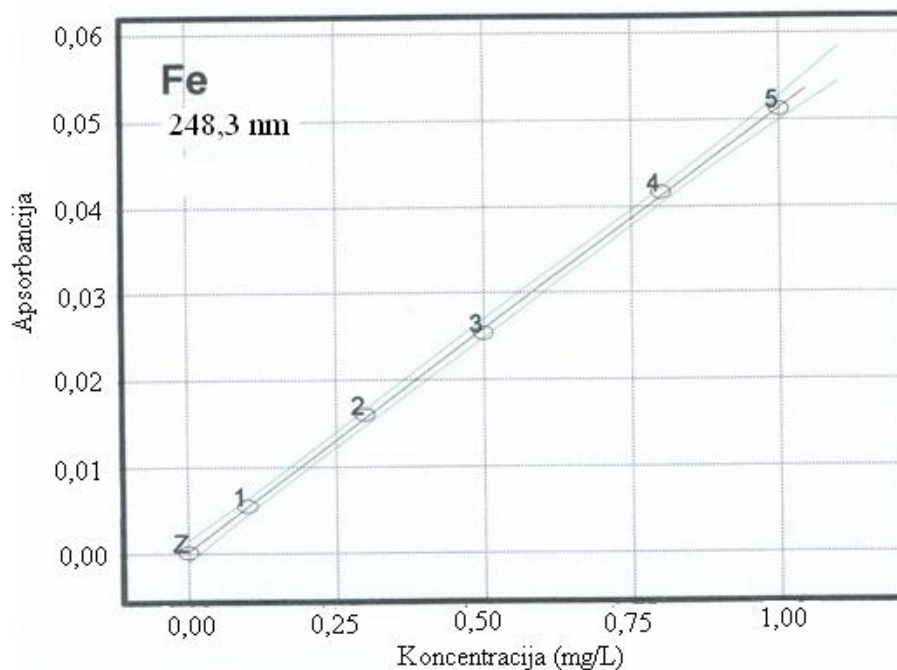
**Slika 2.5.** Kalibracijski pravac za stroncij Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda stroncija (Sr) izraženu u mg/L: Z–0; 1–0,5; 2–1; 3–2; 4–4; 5–5. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



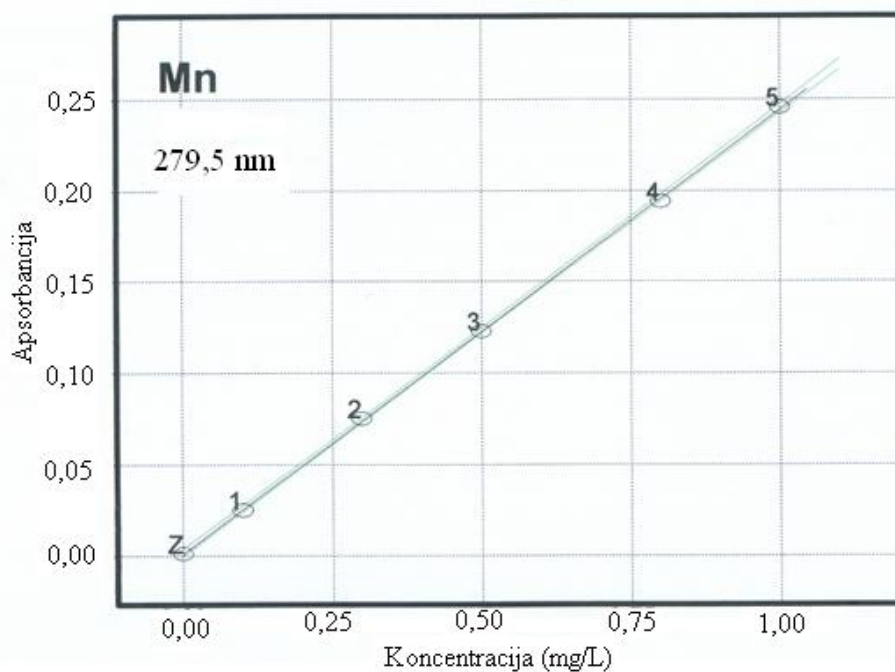
**Slika 2.6.** Kalibracijski pravac za cink. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda cinka (Zn) izraženu u mg/L: Z–0; 1–0,1; 2–0,3; 3–0,5; 4–0,8; 5–1. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



**Slika 2.7.** Kalibracijski pravac za bakar. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda bakra (Cu) izraženu u mg/L: Z–0; 1–0,1; 2–0,2; 3–0,3; 4–0,4; 5–0,5. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



**Slika 2.8.** Kalibracijski pravac za željezo. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda željeza (Fe) izraženu u mg/L: Z-0; 1-0,1; 2-0,3; 3-0,5; 4-0,8; 5-1,0. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



**Slika 2.9.** Kalibracijski pravac za mangan. Apcisa predstavlja koncentraciju radnih otopina standarda mangana (Mn) izraženu u mg/L: Z-0; 1-0,1; 2-0,3; 3-0,5; 4-0,8; 5-1,0. Ordinata predstavlja apsorbanciju svjetlosti (intenzitet svjetlosti prije i poslije propuštanja kroz analit).



Iz prikazanih kalibracijskih pravaca uređaj automatski određuje koncentracije metala u uzorcima. Uvrštavanjem dobivenih vrijednosti u jednadžbu [2] određen je udjel pojedinog metala:

$$\omega = \frac{c_u - c_{sp} \cdot R}{m} \quad [2]$$

gdje je :

$\omega$  – maseni udjel metala u uzorku ( $\mu\text{g/g}$  ili  $\text{mg/kg}$ )

$c_u$  – koncentracija metala u uzorku ( $\mu\text{g/ml}$ )

$c_{sp}$  – koncentracija metala u slijepoj probi ( $\mu\text{g/ml}$ )

$R$  – razrjeđenje (ml)

$m$  – odvaga uzorka (g)

## 2.6. VALIDACIJA METODE

Za potvrdu kvalitete primijenjene metode analiziran je standardni referentni materijal (SRM) uzorka zemlje (72). SRM je materijal poznatog udjela metala uz priloženi certifikat. U validaciji metode uporabljen je standardni referentni materijal SRM - 2710a Montana I Soil, pribavljen od National Institut of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, Maryland, USA) (76). Kao parametri validacije korištene metode određeni su preciznost, točnost metode i granice detekcije ispitivanih metala (77).

### 2.6.1. Provjera preciznosti i točnosti metode

Provjera preciznosti i točnosti uporabljene metode obavljena je pomoću standardnog referentnog materijala. SRM je pripremljen razaranjem u mikrovalnoj peći prema uvjetima navedenim u tablici 2.4. Potom je očitavanje metala (Cu, Zn, Cd, Ca, Mn, Pb, Sr, Fe, Hg) provedeno prema navedenim radnim uvjetima 2.5.1., 2.5.2. i 2.5.3.

SRM je pripremljen prema postupku 2.4.3. u pet uzoraka, a određivanje pojedinog metala je obavljeno u svakom uzorku po tri puta. (tablica 2.14.). Prema postupku 2.4.2. u SRM je određena suha tvar, te su dobivene vrijednosti metala izražene na suhu tvar.

Suha tvar (SRM) = 98,37%

**Tablica 2.14.** Rezultati određivanja metala u SRM - 2710a Montana I Soil (mg/kg)

<b>SRM</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Ca</b>	<b>Mn</b>	<b>Pb</b>	<b>Sr</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>
1.	3430	4370	11,03	9420	2100	5540	248	40400	11,00
2.	3610	4550	11,51	9010	2090	5760	229	41800	10,97
3.	3520	4520	11,09	9990	2160	5270	204	40600	10,90
4.	3490	4370	11,24	8680	2080	5600	253	40700	10,88
5.	3400	4490	11,26	8150	2170	5190	252	40700	11,00
<b>SV</b> *	3490	4460	11,23	9050	2120	5470	237	40800	10,95
<b>SD</b> †	80	80	0,186	700	40	240	20,9	550	0,057
<b>RSD</b> ‡	2,35	1,91	1,66	7,76	1,98	4,33	8,83	1,35	0,52

\* srednja vrijednost izražena u istoj mjernoj jedinici kao i mjerna veličina.

† standardna devijacija izražena u istoj mjernoj jedinici kao i mjerna veličina.

‡ relativna standardna devijacija izražena u %.

Ponovljivost pripreme i mjerenja uzorka izraženi su kao relativna standardna devijacija (RSD), koja predstavlja omjer standardne devijacije (SD) i srednje vrijednosti (SV). Sve utvrđene vrijednosti relativnih standardnih devijacija (koeficijenti varijabilnosti) su manje od 10 % što ukazuje na dobru preciznost mjerenja (tablica 2.14.).

Dobiveni rezultati uspoređeni su s certifikatom SRM (76), a prikazani su u tablici 2.15. Utjecaj matriksa i kemijskih interferencija sveden je na minimum korištenom metodom, što potvrđuju dobivene vrijednosti postotka iskorištenja (91,3 – 110,0 %) (55).

**Tablica 2.15.** Rezultati provjere točnosti metode

<b>Metal</b>	<b>Certificirane vrijednosti (mg/kg)</b>	<b>Izmjerene vrijednosti (mg/kg)</b>	<b>Iskorištenje (%)</b>	<b>Točnost metode (%)</b>
<b>Cu</b>	3420	3490	102	2
<b>Zn</b>	4180	4460	106,7	6,7
<b>Cd</b>	12,30	11,23	91,3	8,7
<b>Ca</b>	9640	9050	93,9	6,1
<b>Mn</b>	2140	2120	99,1	0,9
<b>Pb</b>	5520	5470	99,1	0,9
<b>Sr</b>	255	237	92,9	7,1
<b>Fe</b>	43200	40800	94,4	5,6
<b>Hg</b>	98800	1095000	110	10

### 2.6.2. Granice detekcije

Granica detekcije (GD) određena je za svaki metal pojedinačno prema jednadžbi [3] :

$$GD = \overline{X}_{sp} + 3SD_{sp} \quad [3]$$

gdje je :

GD - granica detekcije (mg/L)

$\overline{X}_{sp}$  - srednja vrijednost za slijepu probu (mg/L)

$SD_{sp}$  - standardna devijacija za slijepu probu (mg/L).

Standardna devijacija slijepa probe određena je prema jednadžbi [4]:

$$SD_{sp} = \sqrt{\frac{\sum (X_{sp} - \overline{X}_{sp})^2}{n-1}} \quad [4]$$

gdje je n – broj očitanih slijepih proba (n = 10) (77, 78).

Granice detekcije za analizirane metale tehnikom GFAAS iznose:

- Cd 0,0001 mg/L
- Pb 0,001 mg/L .

Granice detekcije za analizirane metale tehnikom FAAS su:

- Cu 0,05 mg/L
- Zn 0,01 mg/L
- Ca 0,10 mg/L
- Mn 0,01 mg/L
- Sr 0,20 mg/L
- Fe 0,05 mg/L

Utvrđena granica detekcije za Hg na instrumentu AMA 254 iznosi 0,0005 mg/L.

## 2.7. STATISTIČKI POSTUPCI

U statističkoj obradi podataka korišten je računalni program „Statistical Package for the Social Sciences“ (SPSS verzija 1103; 2010. god.), proizvođača IBM Company SPSS, Chicago, Illinois, USA (79).

Uporabom navedenog programa nacrtani su: grafovi, histogrami i 3D točkasti dijagram, obavljene su analize korelacija i neparametrijskih testova (80).

Za svaki pojedinačni metal unutar svake ispitne skupine određena je srednja vrijednost mjerenja (mean i median), standardna devijacija (SD), standardna pogreška (SE) i raspon mjerenja (minimalna i maksimalna vrijednost).

U statističkoj obradi podataka zavisne varijable su metali (Cu, Cd, Ca, Zn, Mn, Pb, Sr i Fe), dok su nezavisne varijable (spol, dob i lokacija). U radu su korišteni slijedeći statistički testovi (80, 81):

1. Spearmanov koeficijent korelacije – neparametrijski test za određivanje linearne korelacije. Ovaj se test primjenjuje kao način izražavanja povezanosti između dvije promatrane varijable u jedinicama neovisnim o konkretnim jedinicama mjerenja varijabli.

Jednandžba za izračun Spearmanovog koeficijenta korelacije je:

$$r_s = 1 - 6 \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad [5]$$

gdje je:

$r_s$  – Spearmanov koeficijent korelacije

$d$  – razlika vrijednosti „rangova“ za dvije promatrane varijable

$n$  – broj različitih serija

Vrijednost Spearmanovog koeficijenta, a time i korelacija može biti pozitivna i negativna. Kriterij za tumačenje koeficijenta korelacije  $r_s$ :

$r_s = 0$  do  $\pm 0,250$  (nema povezanosti),

$r_s = \pm 0,260$  do  $\pm 0,500$  (slaba povezanost),

$r_s = \pm 0,510$  do  $\pm 0,750$  (umjerena povezanost),

$r_s = \pm 0,760$  do  $\pm 0,999$  (vrlo dobra do izvrsna povezanost),

$r_s = \pm 1,000$  (matematička povezanost) (80, 82).

2.  $\chi^2$  -test – namjenjen za kategorizaciju varijabli koji nisu brojčani podatci, već su grupirane varijable
3. Mann-Whitneyev neparametrijski statistički test za usporedbu dvije skupine kvantitativnih varijabli koje nemaju normalnu raspodjelu
4. Kruscal- Walisova analiza varijance – statistički test koristi se za utvrđivanje različitosti između tri promatrane varijable,
5. Jednosmjerna ANOVA – test varijance za testiranje razlika između tri ili više neovisnih skupina. Predstavlja statistički test hipoteze. Postupak testiranja polazi od dvije tvrdnje (hipoteze) koje su sadržajno u suprotnosti. Prema postavljenoj hipotezi, potrebno je utvrditi značajnost testa (nivo značajnost, grešku, te vjerojatnost odbacivanja nulte hipoteze tipa I). Statistički test se provodi tako da zavisna varijabla ima interval ili omjer razmjera (80).

### **3. REZULTATI**

#### **3.1. MASENI UDJELI METALA U ARHEOLOŠKIM KOSTIMA**

Maseni udjeli pojedinačnih metala u uzorcima određeni su preko apsorbancija iz kalibracijskih pravaca. U tablici 3.1. navedeni su maseni udjeli metala određeni u 100 uzoraka arheoloških kostiju za tri arheološke lokacije. U svim uzorcima određena je vlaga. Maseni udjeli svih metala izraženi su u mg/kg na suhu tvar. U tablici su uz pojedinačne vrijednosti metala navedeni spol, dob i lokacija. U 10 analiziranih uzoraka nije bilo moguće odrediti spol, od tog broja sedam ih je s lokacije Naklice, dva uzorka iz Ostrovice, te jedan iz Svećurja. U 13 uzoraka nije bilo moguće odrediti životnu dob, od tog broja pet ih je iz Ostrovice, sedam iz Naklica i jedan iz Svećurja.

**Tablica 3.1.** Maseni udjeli metala u arheološkim kostima izraženi na suhu tvar (mg/kg)

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
1.	Ž	–	Ostrovica	92,23	0,323	0,053	0,0034	31,54	359	123	2,31	242	6,69
2.	Ž	–	Ostrovica	93,61	1,840	0,042	0,0092	36,30	446	83	5,38	246	6,98
3.	–	–	Ostrovica	92,57	1,471	0,051	0,0020	34,49	446	106	1,54	112	1,81
4.	Ž	26 -39	Ostrovica	93,41	1,980	0,103	0,0080	32,65	483	106	4,86	569	11,00
5.	Ž	16- 25	Ostrovica	93,82	1,932	0,047	0,0047	30,48	492	130	2,35	167	5,18
6.	–	–	Ostrovica	93,56	1,990	0,059	0,0117	34,21	537	139	6,60	450	13,82
7.	M	26- 39	Ostrovica	93,17	0,029	0,221	0,1355	36,11	487	132	72,9	821	20,90
8.	M	26 -39	Ostrovica	92,87	0,129	0,359	0,0162	30,44	524	161	6,16	1097	38,60
9.	M	>40	Ostrovica	92,73	0,816	0,123	0,0071	29,51	405	120	3,94	1099	19,41
10.	M	>40	Ostrovica	92,88	0,595	0,134	0,0043	39,86	211	111	3,52	1413	19,93
11.	Ž	26- 39	Ostrovica	92,94	0,002	0,056	0,0032	41,43	286	143	2,12	125	3,45
12.	M	>40	Ostrovica	94,69	0,146	0,084	0,0025	33,97	460	121	2,62	188	4,40

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
13.	Ž	26 - 39	Ostrovica	93,75	0,597	0,029	0,0647	34,85	516	128	9,07	357	21,8
14.	M	> 40	Ostrovica	93,28	0,728	0,092	0,0053	33,64	366	120	2,67	533	13,40
15.	M	–	Ostrovica	92,06	0,127	0,112	0,0049	33,04	613	141	2,43	281	7,21
16.	Ž	> 40	Ostrovica	93,41	0,597	0,149	0,0099	30,97	419	89	5,22	557	17,19
17.	M	26 - 39	Ostrovica	92,77	0,279	0,166	0,0081	34,00	451	138	7,46	273	23,50
18.	M	> 40	Ostrovica	92,77	0,308	0,033	0,0024	38,91	285	134	2,82	94	3,21
19.	dijete	0-15	Ostrovica	93,46	0,911	0,001	0,0024	33,19	315	102	2,11	69	14,11
20.	dijete	0-15	Ostrovica	93,28	0,747	0,106	0,0051	34,48	322	94	3,23	779	16,80
21.	Ž	26 - 39	Ostrovica	92,75	0,087	0,027	0,0010	32,28	434	126	1,31	67,3	3,53
22.	Ž	16 - 25	Ostrovica	92,93	0,389	0,010	0,0019	32,80	326	94	2,38	109	4,59
23.	dijete	0 - 15	Ostrovica	92,74	0,610	0,190	0,0073	33,34	380	87	4,90	689	17,30
24.	Ž	> 40	Ostrovica	92,63	1,060	0,089	0,0017	32,79	405	107	2,45	93	6,49
25.	M	26 - 39	Ostrovica	93,07	0,206	0,080	0,0028	39,98	224	311	0,83	113	13,42
26.	Ž	> 40	Ostrovica	93,14	0,015	0,091	0,0015	33,01	253	160	2,94	145	7,48



Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
27.	M	16 - 25	Ostrovica	93,26	0,483	0,075	0,0015	33,76	218	121	1,13	94	4,31
28.	dijete	0-15	Ostrovica	92,74	0,621	0,153	0,0055	34,48	370	104	4,61	477	15,40
29.	dijete	0-15	Ostrovica	92,89	0,787	0,098	0,0030	31,14	281	85	2,32	250	10,51
30.	dijete	0-15	Ostrovica	92,71	0,061	0,057	0,0063	35,72	473	126	10,2	106	1,83
31.	Ž	>40	Ostrovica	93,06	0,028	0,208	0,0060	32,35	287	109	7,19	144	6,85
32.	dijete	0-15	Ostrovica	92,85	0,331	0,008	0,0033	34,77	333	94	3,33	128	5,02
33.	M	26 - 39	Ostrovica	93,15	0,342	0,135	0,0012	34,71	305	151	1,15	108	3,74
34.	M	>40	Ostrovica	93,83	0,154	0,004	0,0016	42,84	513	116	1,25	11	0,40
35.	M	26 - 39	Ostrovica	92,75	0,454	0,029	0,0008	41,70	332	102	1,11	95	2,58
36.	M	26 - 39	Ostrovica	93,39	0,086	0,017	0,0017	34,23	339	160	1,27	42	3,40
37.	Ž	>40	Ostrovica	93,16	0,030	0,033	0,0045	38,38	350	79	3,30	171	7,39
38.	dijete	0 - 15	Ostrovica	62,71	1,110	0,148	0,0028	32,87	315	159	3,31	214	12,60
39.	M	26 - 39	Ostrovica	92,19	0,561	0,052	0,0024	36,14	292	149	2,69	77	12,02
40.	M	>40	Ostrovica	93,43	0,218	0,017	0,0020	35,60	305	118	0,81	82	1,96

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
41.	M	>40	Ostrovica	93,58	0,020	0,014	0,0016	40,18	389	123	1,78	68	1,64
42.	M	>40	Ostrovica	92,17	1,640	0,010	0,0026	35,87	345	91	2,12	53	2,32
43.	M	26 -39	Ostrovica	92,13	0,363	0,054	0,0019	36,43	273	111	2,28	36	1,03
44.	M	26 -39	Ostrovica	93,40	0,338	0,065	0,0019	37,09	234	132	3,04	49	1,09
45.	M	>40	Ostrovica	92,88	0,413	0,137	0,0025	33,43	251	128	3,28	83	2,83
46.	dijete	0 - 15	Ostrovica	92,64	0,202	0,022	0,0017	30,74	202	120	0,19	110	5,23
47.	M	>40	Ostrovica	92,86	0,900	0,013	0,0017	30,89	440	110	0,05	82	5,18
48.	Ž	>40	Ostrovica	93,82	1,261	0,148	0,0036	33,11	343	156	1,86	240	1,86
49.	M	26 -39	Ostrovica	93,04	1,652	0,004	0,0015	38,63	411	177	1,29	201	1,35
50.	Ž	>40	Ostrovica	93,47	1,939	0,009	0,0019	35,49	353	110	1,33	14	2,36
51.	M	>40	Ostrovica	93,16	0,081	0,009	0,0030	49,31	413	155	2,15	132	3,26
52.	M	>40	Ostrovica	93,79	0,411	0,072	0,0020	33,17	300	100	6,74	62	2,17
53.	M	>40	Ostrovica	93,63	0,658	0,006	0,0020	39,13	357	98	1,84	54	0,85
54.	M	16 -25	Ostrovica	93,21	0,913	0,007	0,0021	36,11	374	144	2,26	112	2,35

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
55.	M	16 -25	Ostrovica	93,28	0,369	0,005	0,0020	36,46	381	137	1,78	74	0,80
56.	M	26 -39	Ostrovica	93,42	0,232	0,010	0,0016	37,69	393	135	2,19	77	1,32
57.	M	16 -25	Ostrovica	93,68	0,403	0,013	0,0020	35,57	372	109	2,23	140	1,36
58.	M	16 -25	Ostrovica	92,82	0,277	0,018	0,0027	35,94	398	147	3,06	155	2,25
59.	M	>40	Ostrovica	92,96	0,997	0,015	0,0026	38,55	452	140	2,15	99	2,54
60.	M	16 -25	Ostrovica	93,75	0,111	0,013	0,0030	35,46	405	119	2,27	146	3,30
61.	M	16 -25	Ostrovica	93,80	0,830	0,076	0,0029	34,27	327	179	0,86	93	3,03
62.	M	26 -39	Ostrovica	96,16	2,790	0,141	0,0201	28,78	424	128	5,93	6784	58,60
63.	dijete	0-15	Ostrovica	96,39	1,420	0,029	0,0062	33,98	461	55	1,42	428	13,20
64.	dijete	0 - 15	Ostrovica	96,44	0,402	0,034	0,0078	35,62	456	55	2,69	311	6,41
65.	-	-	Naklice	95,03	1,220	0,009	0,0120	37,61	471	19	4,47	556	38,67
66.	-	-	Naklice	93,55	0,556	0,010	0,0110	34,98	630	18	7,09	234	20,14
67.	dijete	0 - 15	Naklice	94,70	0,368	0,002	0,0137	28,46	411	16	2,23	285	72,40

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
68.	dijete	0-15	Naklice	93,93	0,925	0,021	0,0529	30,46	559	15	3,76	502	94,15
69.	dijete	0-15	Naklice	92,77	0,111	0,023	0,0170	29,94	600	14	2,99	435	49,45
70.	-	-	Naklice	93,12	1,987	0,004	0,0209	30,95	390	35	5,29	845	283,04
71.	M	16- 25	Naklice	92,76	0,144	0,029	0,0212	41,43	554	155	3,29	849	173,00
72.	-	26 - 39	Naklice	93,07	0,850	0,155	0,0181	33,87	314	45	15,70	604	62,03
73.	M	26 - 39	Naklice	92,18	1,757	0,217	0,0258	33,56	327	35	47,33	2085	189,04
74.	Ž	16 - 25	Naklice	93,52	0,707	0,268	0,0120	36,37	287	62	8,02	505	34,61
75.	dijete	0-15	Naklice	92,53	0,420	0,123	0,0208	30,21	242	22	1,46	249	41,78
76.	dijete	0-15	Naklice	92,82	1,271	0,115	0,0252	31,92	423	70	7,44	1770	187,01
77.	dijete	0-15	Naklice	93,64	1,292	0,191	0,0411	33,35	381	51	33,21	4386	297,03
78.	dijete	0-15	Naklice	93,24	1,298	0,236	0,0219	30,83	333	50	9,71	2450	241,97
79.	-	26 - 39	Naklice	93,92	1,362	0,334	0,0293	35,91	461	55	4,55	1022	56,50

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
80.	-	-	Naklice	93,28	1,093	0,459	0,0417	32,47	526	43	8,07	2128	117,98
81.	Ž	26 - 39	Naklice	94,90	3,211	0,017	0,0388	30,46	481	51	9,11	4513	204,89
82.	M	26 - 39	Naklice	95,16	16,40	0,075	0,0358	36,84	267	110	18,29	2716	184,02
83.	M	26 - 39	Naklice	94,72	15,70	0,013	0,1705	32,97	278	104	16,47	3180	176,11
84.	M	26 - 39	Naklice	95,59	0,382	0,036	0,0221	40,09	473	62	2,37	149	23,70
85.	Ž	26 - 39	Naklice	95,18	0,868	0,047	0,0173	35,14	413	180	5,06	1068	194,97
86.	Ž	26 - 39	Naklice	96,83	4,281	0,028	0,1102	36,54	442	176	12,18	2654	220,03
87.	M	26 - 39	Naklice	94,26	3,731	0,035	0,0360	34,19	403	153	6,19	1259	82,57
88.	M	-	Naklice	93,74	1,01	0,049	0,0207	20,90	212	184	7,58	1786	341,01
89.	dijete	0-15	Naklice	95,51	0,912	0,015	0,0089	24,17	468	288	1,81	754	41,50
90.	Ž	26 - 39	Naklice	95,44	2,180	0,026	0,0513	24,35	582	255	7,90	2279	137,96

Broj uzorka	spol	dob	lokacija	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
91.	M	26-39	Naklice	95,95	0,469	0,014	0,0233	28,52	485	232	3,37	659	36,21
92.	Ž	16-25	Naklice	94,83	0,287	0,009	0,0121	24,64	469	131	1,55	171	41,78
93.	M	–	Naklice	94,88	0,340	0,007	0,0049	33,73	398	98	1,08	46	25,74
94.	M	26-39	Naklice	94,70	0,459	0,014	0,0058	31,47	467	75	1,77	423	29,00
95.	Ž	16-25	Naklice	96,04	0,520	0,021	0,0157	31,82	369	94	2,36	439	52,21
96.	–	–	Naklice	96,34	0,611	0,098	0,0106	32,73	222	99	5,99	197	7,75
97.	M	>40	Svećurje	97,08	8,297	0,125	0,0288	23,65	659	39	28,59	29787	420,02
98.	–	–	Svećurje	96,87	3,891	0,016	0,023	28,99	613	8	7,75	10687	683,87
99.	Ž	26-39	Svećurje	96,81	1,948	0,078	0,0094	34,11	535	4	4,25	1980	188,76
100.	M	26-39	Svećurje	96,67	3,810	0,049	0,0188	30,07	476	12	12,00	7613	230,05

### **3.2. MASENI UDJELI METALA U RECENTNIM KOSTIMA**

Recentne kosti obrađene su na isti način kao i arheološke kosti. Ova skupina je analizirana kako bi se mogla napraviti usporedba metala u arheološkim i recentnim kostima. Iz pripremljenih kalibracijskih pravaca određeni su maseni udjeli metala u 30 uzoraka recentnih kostiju, a rezultati su prikazani u tablici 3.2. Rezultati obuhvaćaju 15 uzoraka recentnih kostiju muškaraca i 15 uzoraka žena srednje životne dobi. Maseni udjeli svih metala izraženi su u mg/kg na suhu tvar.

**Tablica 3.2.** Maseni udjeli metala u recentnim kostima izrženi na suhu tvar (mg/kg)

Broj uzorka	spol	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
1.	M	94,02	5,311	0,009	0,0003	22,40	192	173	0,75	8,3	4,89
2.	M	92,22	2,310	0,002	0,0011	25,00	112	139	0,60	53,0	6,34
3.	M	94,72	8,713	0,004	0,0009	35,92	303	111	0,85	13,3	1,30
4.	M	93,61	7,840	0,003	0,0013	24,86	215	112	1,07	15,7	5,81
5.	M	95,12	1,558	0,011	0,0739	22,39	248	135	0,25	8,6	2,54
6.	Ž	93,62	3,880	0,026	0,0071	22,94	154	297	0,49	16,5	9,49
7.	M	94,54	2,411	0,152	0,0029	25,86	158	172	0,05	15,7	0,45
8.	Ž	95,48	4,419	0,037	0,0033	24,61	227	112	0,03	14,5	47,7
9.	Ž	94,76	1,080	0,018	0,0014	29,91	231	97	0,10	30,3	14,9
10.	Ž	96,03	9,323	0,021	0,0007	23,42	242	130	0,09	1,49	1,55



Broj uzorka	spol	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
11.	Ž	94,52	1,287	0,015	0,0005	23,34	169	182	0,37	17,6	4,43
12.	M	95,75	1,749	0,014	0,0004	23,16	264	179	0,14	6,46	0,11
13.	M	95,03	3,530	0,016	0,0021	24,61	95	171	0,31	6,36	0,85
14.	M	93,61	1,922	0,013	0,0019	24,94	193	95	0,52	8,50	4,66
15.	M	94,86	1,918	0,013	0,0015	23,22	55	95	0,47	1,92	1,59
16.	M	95,59	15,830	0,006	0,0061	22,01	62	85	4,35	70,7	7,76
17.	Ž	92,15	1,838	0,006	0,0022	23,68	156	171	1,88	33,0	1,86
18.	Ž	93,17	6,430	0,007	0,0026	27,76	63	172	4,45	43,3	5,11
19.	Ž	90,08	4,399	0,005	0,0015	24,87	269	93	1,76	68,9	5,78
20.	Ž	93,75	6,081	0,005	0,0154	25,75	110	89	3,28	20,3	0,24

Broj uzorka	spol	Suha tvar (%)	Pb	Cd	Hg	Ca x 10 <sup>4</sup>	Sr	Zn	Cu	Fe	Mn
21.	Ž	92,84	1,400	0,087	0,0077	24,59	52	84	3,55	80,2	4,28
22.	Ž	93,34	6,223	0,005	0,0093	25,33	98	172	2,07	15,7	2,45
23.	M	92,86	1,629	0,003	0,0081	25,35	66	176	4,22	9,12	0,09
24.	Ž	92,07	14,310	0,011	0,0029	24,88	96	97	3,21	7,89	1,05
25.	M	93,83	4,412	0,003	0,0050	24,69	137	85	2,78	8,96	2,14
26.	M	92,34	4,78	0,004	0,0105	24,39	129	176	0,99	6,00	4,05
27.	M	93,11	5,569	0,002	0,0070	25,32	173	172	2,08	43,80	6,11
28.	M	93,46	4,140	0,004	0,0141	23,58	111	84	4,17	117,03	24,00
29.	Ž	93,57	13,76	0,006	0,0128	25,01	342	81	0,19	35,49	0,62
30.	Ž	93,59	11,22	0,028	0,0239	26,42	170	68	0,78	17,30	1,51

### 3.3. MASENI UDJELI METALA U UZORCIMA ZEMLJE

Osim u uzorcima kostiju (arheološke i recentne), metali su određeni i u uzorcima zemlje. Ova je analiza provedena kako bi se mogao objasniti utjecaj zemlje na moguću kontaminaciju arheoloških uzoraka kostiju. Obradeni su uzorci zemlje s tri različite lokacije, u gornjem (0,5 m od površine) i u donjem (1,0 m od površine) sloju. Svaki navedeni uzorak zemlje analiziran je četiri puta. Određena je srednja vrijednost (mean) i standardna devijacija (SD) za svaki pojedini metal. Rezultati su prikazani u tablicama 3.3.-3.5. Budući da o kiselost tla ovisi očuvanost osteološke građe u navedenim uzorcima je određena i pH-vrijednost.

Vrijednosti pH najniže su za lokaciju Svećurje (donji sloj 7,94). Međutim sve tri lokacije imaju blago alkalnu kiselost tla (od 7,94 do 8,87) što povoljno djeluje na očuvanje osteološke građe. Utvrđeni maseni udjeli metala razlikuju se između lokacija, ali i unutar dva sloja za istu lokaciju. Kod toksičnih metala različitost je uočljiva između Pb, Cd i Hg. Olovo je tako u gornjem sloju zemlje više (za sve tri lokacije) nego u donjem sloju. Međutim vrijednosti za kadmij i živu (za sve tri lokacije) su više u dubljim slojevima. Za lokaciju Svećurje maseni udjeli olova su znatno viši u odnosu na druge dvije lokacije. Za istu lokaciju vrijednosti masenog udjela Pb su veće u gornjem sloju zemlje, što upućuje na veće zagađenje olovom iz okoliša (zraka).

Razlike su prisutne i kod drugih metala. U lokaciji Naklice izrazito su niske vrijednosti za Ca (donji sloj  $2,61 \times 10^4$  mg/kg) i Sr (donji sloj 22 mg/kg) naspram druge dvije lokacije. Maseni udjel Zn najniži je za lokaciju Ostrovice (donji sloj 46,3 mg/kg), dok je maseni udjel Cu najniži za lokaciju Svećurja (donji sloj 18,3 mg/kg). Najniže vrijednosti za Fe i Mn su u gornjem sloju za lokaciju Svećurja (Fe 4638 mg/kg; Mn 83,9 mg/kg). Razlike između pojedinih metala ukazuju na različiti sastav tla. U lokaciji Ostrovice u sastavu zemlje više je zastupljeno pjeskovito tlo (nizak Zn), naspram lokacija Naklice i Svećurje.

**Tablica 3.3.** Maseni udjeli metala u zemlji s područja Ostrovice (mg/kg; N = 4)

<b>Ostrovia</b>	<b>Gornji sloj zemlje</b>	<b>SD<sub>g.sloja</sub></b>	<b>Donji sloj zemlje</b>	<b>SD<sub>d.sloja</sub></b>
Suha tvar	98,16	2,36	94,13	1,84
pH (5%-tne vodene otopine)	8,87	-	8,17	-
Pb	0,098	0,005	0,075	0,010
Cd	0,356	0,033	0,502	0,021
Hg	0,0177	0,0007	0,0182	0,0008
Ca x 10 <sup>4</sup>	27,8	0,73	15,3	0,72
Sr	597	52,42	89,6	14,62
Zn	38,1	3,03	46,3	6,96
Cu	10,1	1,27	39,9	1,02
Fe	10745	1039	52564	2459
Mn	156	10,97	138	11,02

**Tablica 3.4.** Maseni udjeli metala u zemlji s područja Naklice (mg/kg; N = 4)

<b>Naklice</b>	<b>Gornji sloj zemlje</b>	<b>SD<sub>g.sloja</sub></b>	<b>Donji sloj zemlje</b>	<b>SD<sub>d.sloja</sub></b>
Suha tvar	96,93	3,14	91,12	2,17
pH (5%-tne vodene otopine)	8,30	-	8,11	-
Pb	0,020	0,009	0,009	0,008
Cd	0,758	0,0125	0,803	0,020
Hg	0,0263	0,0027	0,0273	0,0019
Ca x 10 <sup>4</sup>	5,23	0,28	2,61	0,76
Sr	28	4,16	22	35,4
Zn	178	12,7	196	10,0
Cu	19,8	1,31	39,8	1,52
Fe	10990	1205	23184	1547
Mn	441	11,3	637	13,9

**Tablica 3.5.** Maseni udjeli metala u zemlji s područja Svećurja (mg/kg; N = 4)

Svećurje	Gornji sloj zemlje	SD <sub>g.sloja</sub>	Donji sloj zemlje	SD <sub>d.sloja</sub>
Suha tvar	96,57	2,36	92,05	1,74
pH (5%-tne vodene otopine)	8,13	-	7,94	-
Pb	2,35	0,013	1,58	0,019
Cd	0,013	0,004	0,046	0,008
Hg	0,0119	0,0006	0,0239	0,0015
Ca x 10 <sup>4</sup>	34,6	0,79	19,4	0,82
Sr	450	37,2	218	35,8
Zn	118	10,3	129	11,6
Cu	5,56	0,95	18,3	1,75
Fe	4638	978	6523	1031
Mn	83,9	9,72	94,5	10,2

U tablici 3.6 prikazani su obrađeni usporedni rezultati masenih udjela metala određenih u slojevima zemlje (donji i gornji sloj) za arheološke lokacije Ostrovice i Naklice, i maseni udjeli metala u arheološkim kostima. Ovisno o tome koja je vrijednost veća, ona u zemlji ili u arheološkoj kosti, može se zaključiti je li prisutan utjecaj dijageneze.

Prema navedenim vrijednostima, maseni udjeli Cu, Cd, Mn, Fe i Hg su za lokaciju Ostrovice veći kako u gornjem, tako i u donjem sloju zemlje.

Za lokaciju Naklice utvrđeni su veći maseni udjeli Cu, Zn, Cd, Mn, Fe i Hg u zemlji nego u kostima. Navedeni metali imaju veće vrijednosti masenih udjela u dubljim slojevima zemlje. Stoga je utjecaj zemlje na navedene metale mogao izazvati na porast „stvarne“ vrijednosti tih metala u arheološkim kostima.

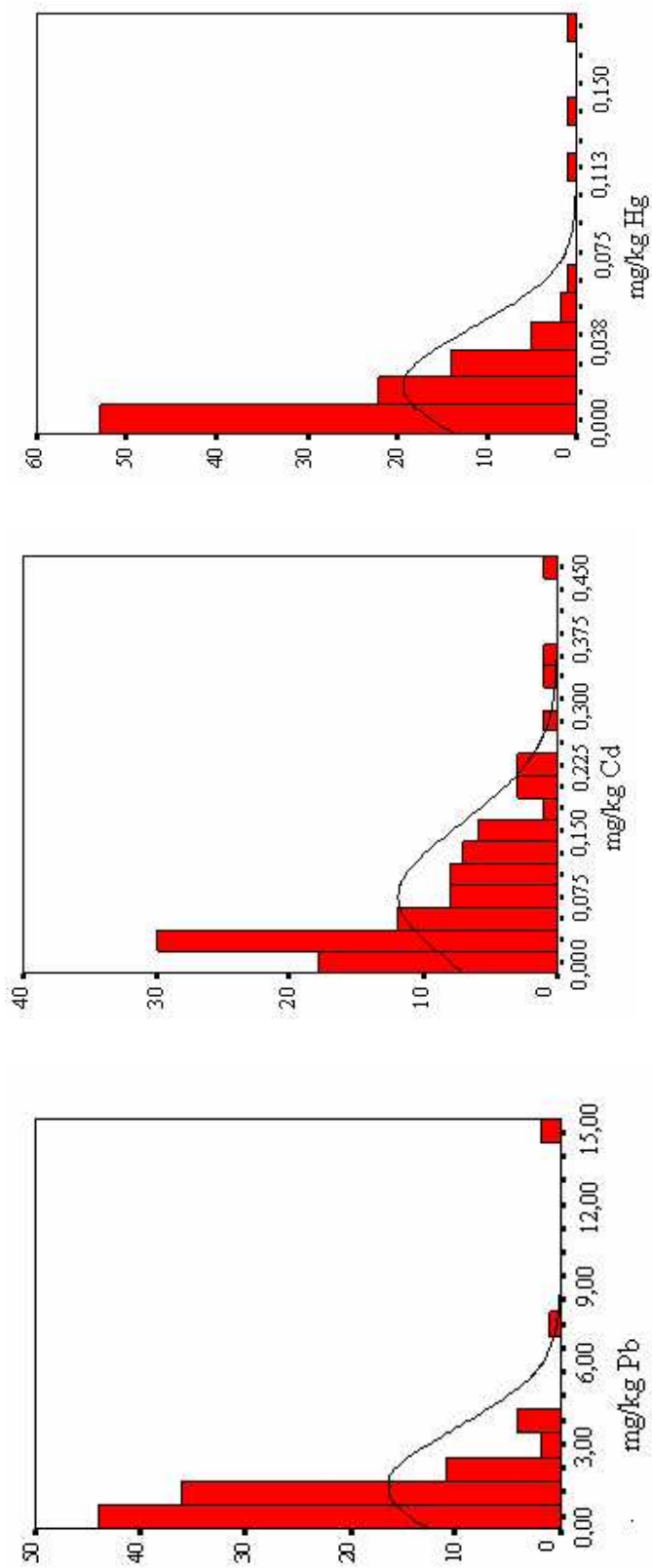
**Tablica 3.6.** Usporedba masenih udjela analiziranih metala u arheološkim kostima i u zemlji (mg/kg suhe tvari)

	<b>Donji sloj zemlje</b>	<b>Arheološke kosti</b>	<b>Gornji sloj zemlja</b>
	Median $\pm$ SD	Median $\pm$ SD	Median $\pm$ SD
<b>Ostrovica</b>			
Pb	0,075 $\pm$ 0,010	0,412 $\pm$ 0,622	0,098 $\pm$ 0,005
Cd	0,502 $\pm$ 0,021	0,053 $\pm$ 0,068	0,356 $\pm$ 0,033
Hg	0,01822 $\pm$ 0,0008	0,0028 $\pm$ 0,0183	0,0177 $\pm$ 0,0007
Ca	15,30 $\pm$ 0,72	34,49 $\pm$ 3,51	27,80 $\pm$ 0,73
Sr	89,60 $\pm$ 14,62	371 $\pm$ 89	597 $\pm$ 52,42
Zn	46,30 $\pm$ 6,96	121 $\pm$ 35,2	38,10 $\pm$ 3,03
Cu	39,90 $\pm$ 1,02	2,38 $\pm$ 8,98	10,10 $\pm$ 1,27
Fe	52564 $\pm$ 2459	130 $\pm$ 865	10745 $\pm$ 1039
Mn	138 $\pm$ 11,02	4,81 $\pm$ 9,72	156 $\pm$ 10,97
<b>Naklice</b>			
Pb	0,009 $\pm$ 0,008	0,918 $\pm$ 3,797	0,020 $\pm$ 0,009
Cd	0,803 $\pm$ 0,020	0,029 $\pm$ 0,111	0,758 $\pm$ 0,012
Hg	0,0273 $\pm$ 0,0019	0,0211 $\pm$ 0,323	0,0263 $\pm$ 0,0027
Ca	2,61 $\pm$ 0,76	32,60 $\pm$ 4,53	5,23 $\pm$ 0,28
Sr	22 $\pm$ 35,4	418 $\pm$ 111	28 $\pm$ 4,16
Zn	196 $\pm$ 10,0	66 $\pm$ 74	178 $\pm$ 12,7
Cu	39,8 $\pm$ 1,52	5,64 $\pm$ 9,63	19,8 $\pm$ 1,31
Fe	23184 $\pm$ 1547	799 $\pm$ 1215	10990 $\pm$ 1205
Mn	637 $\pm$ 13,9	77,5 $\pm$ 94,2	441 $\pm$ 11,3

### **3.4. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA**

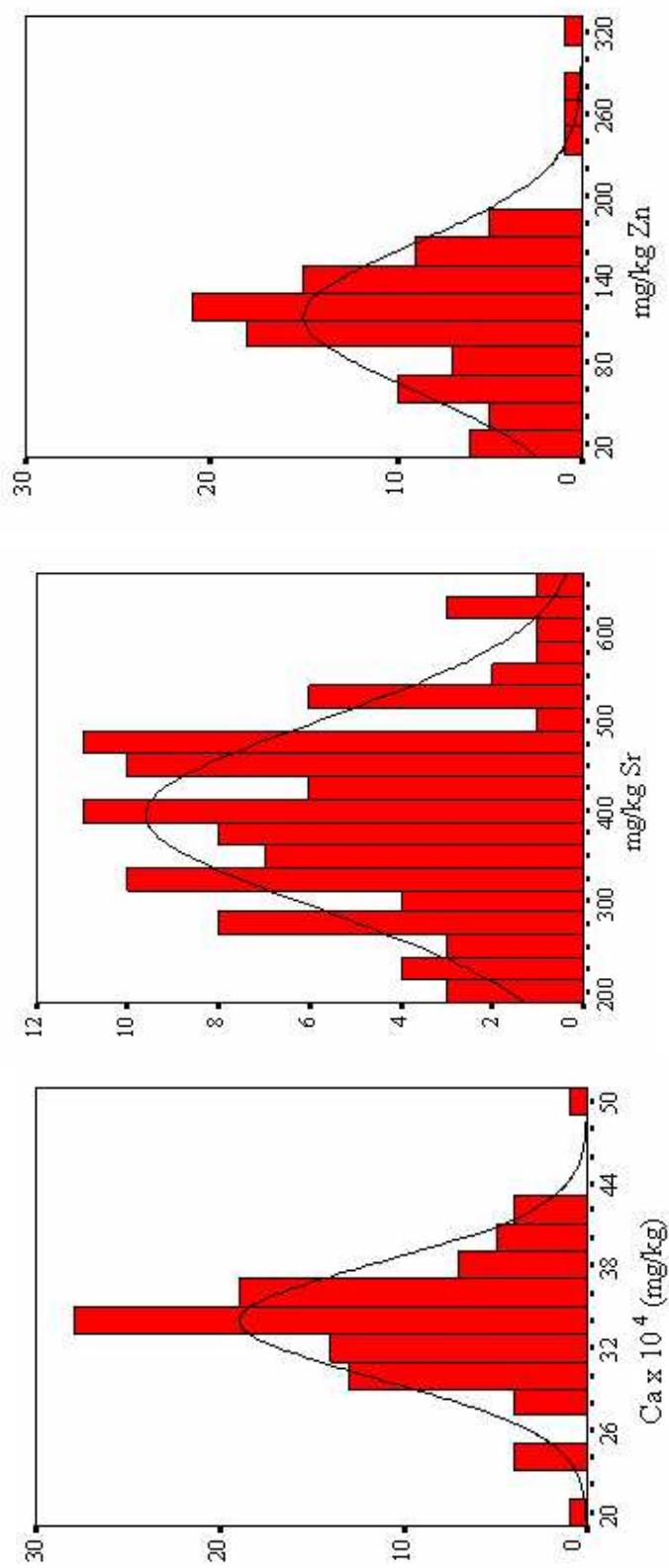
#### **3.4.1. Osnovni statistički podatci**

Dobiveni rezultati ispitivanja u arheološkim i recentnim kostima prikazani su histogramima za svaki metal pojedinačno (slika 3.1. - 3.6.). Pomoću histograma grafički je prikazana razdioba vjerojatnosti određene varijable (metala). Sastoji se od pravokutnika (promatrane frekvencije), čija je visina gustoća intervala, tj. frekvencija podijeljena sa širinom intervala. Ukupna površina histograma jednaka je broju podataka. Ucertana krivulja prikazuje procjenu gustoće. Za metale Ca, Sr i Zn u skupini arheoloških (slika 3.1.) i recentnih kostiju (slika 3.5.) zastupljena je normalna raspodjela, tzv. Gaussova krivulja, gdje aritmetička sredina određuje središte, a standardna devijacija širinu. Kod ostalih metala raspodjela je asimetrična (80).

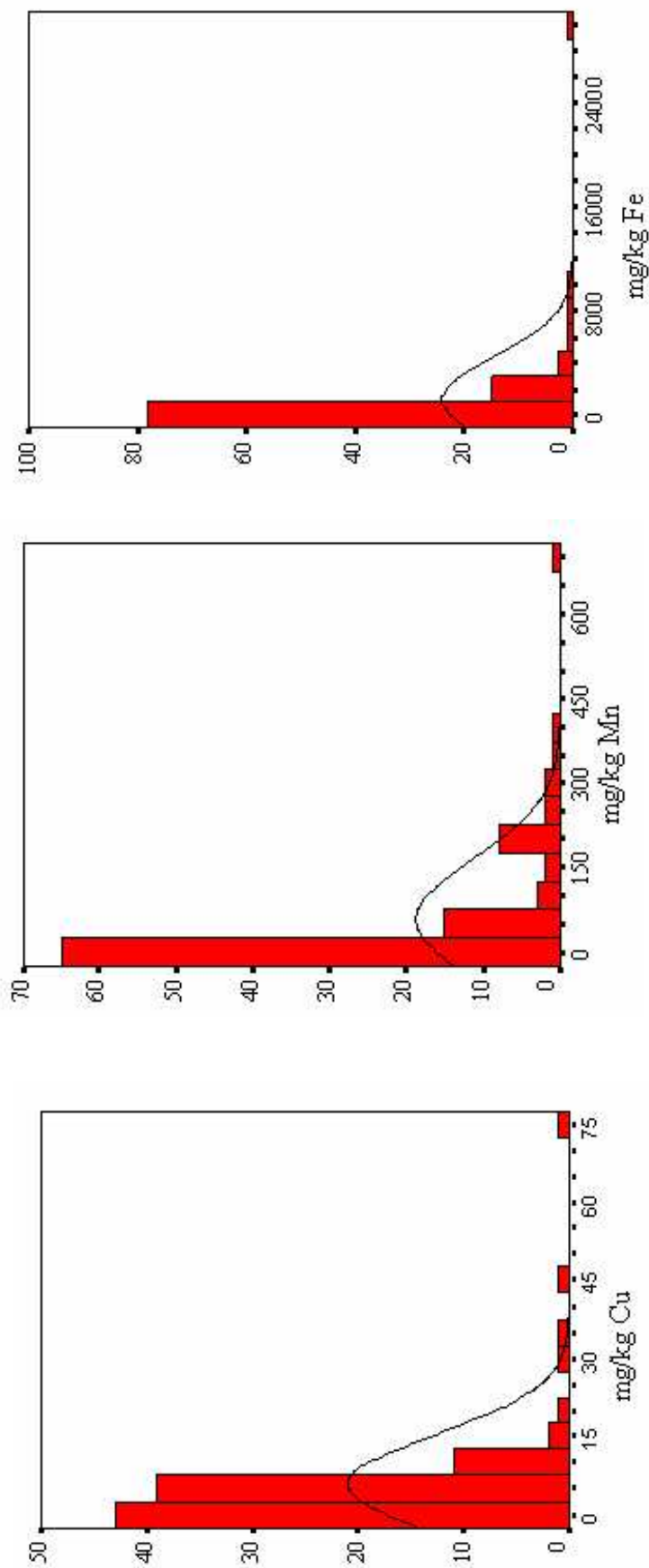


**Slika 3.1.** Histogrami raspodjele toksičnih metala u arheološkim kostima; N=100 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala . (Mean Pb = 1,266 mg/kg; SD = 2,43 mg/kg); (Mean Cd = 0,074 mg/kg; Sd = 0,08 mg/kg); ( Mean Hg = 0,015 mg/kg; SD = 0,03 mg/kg).

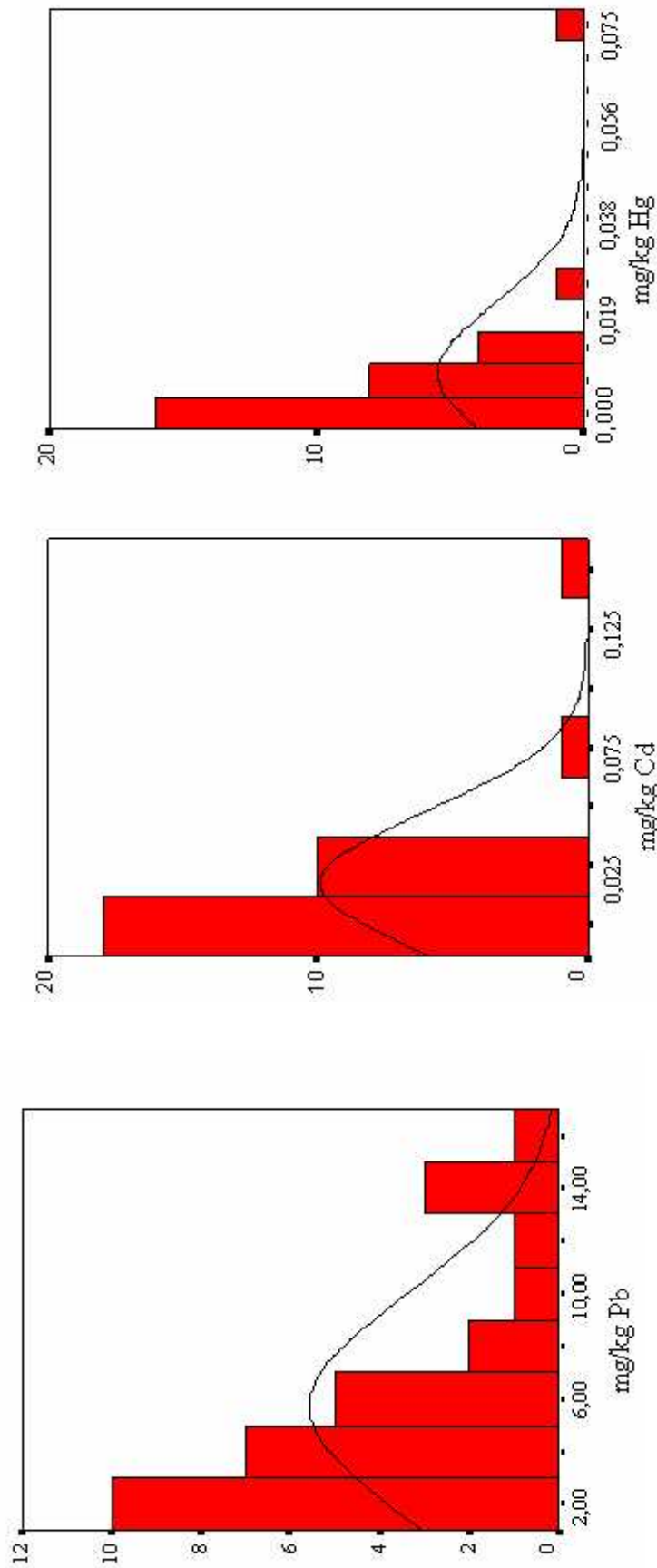




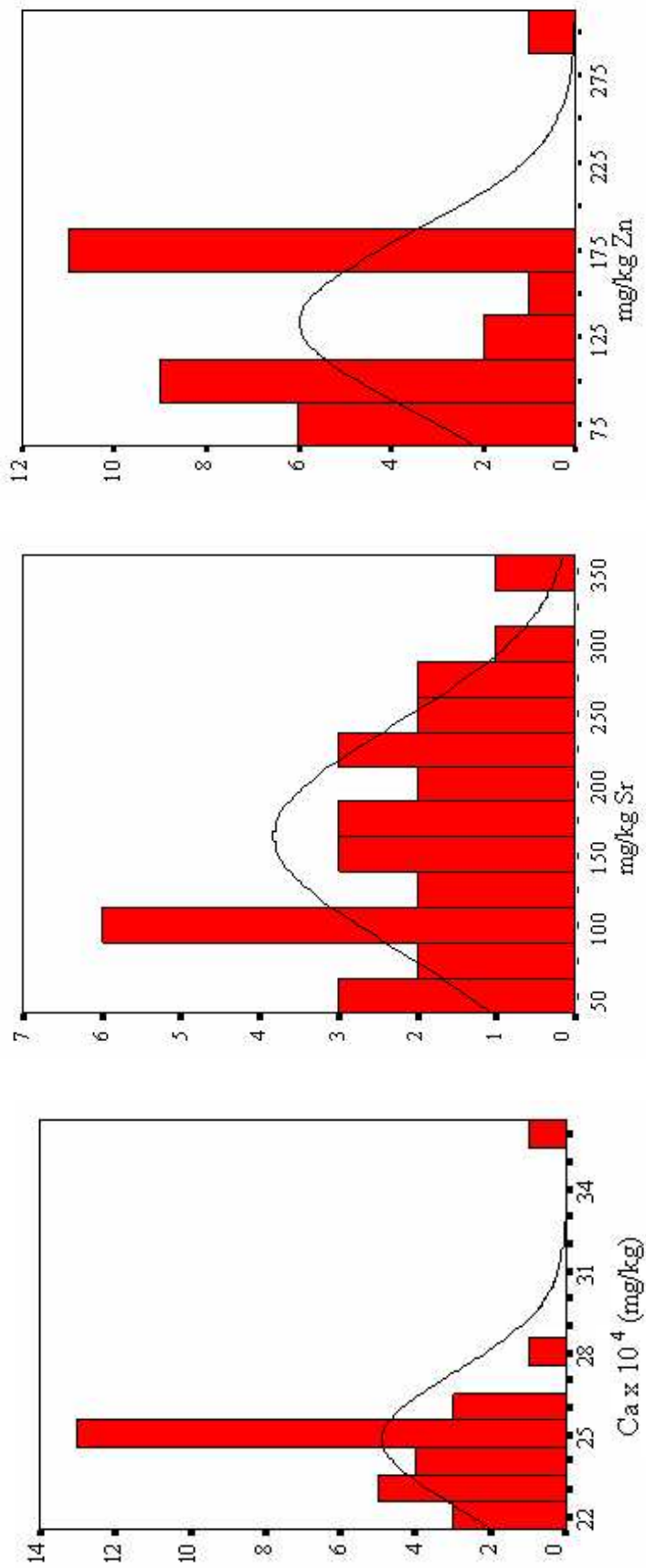
**Slika 3.2.** Histogrami raspodjele metala (Ca, Sr i Zn) u arheološkim kostima; N=100 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala (%). (Mean Ca =  $34,00 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ ; SD =  $4,20 \times 10^4 \text{ mg/kg}$ ); (Mean Sr =  $395 \text{ mg/kg}$ ; SD =  $103 \text{ mg/kg}$ ); (Mean Zn =  $112 \text{ mg/kg}$ ; SD =  $53 \text{ mg/kg}$ ).



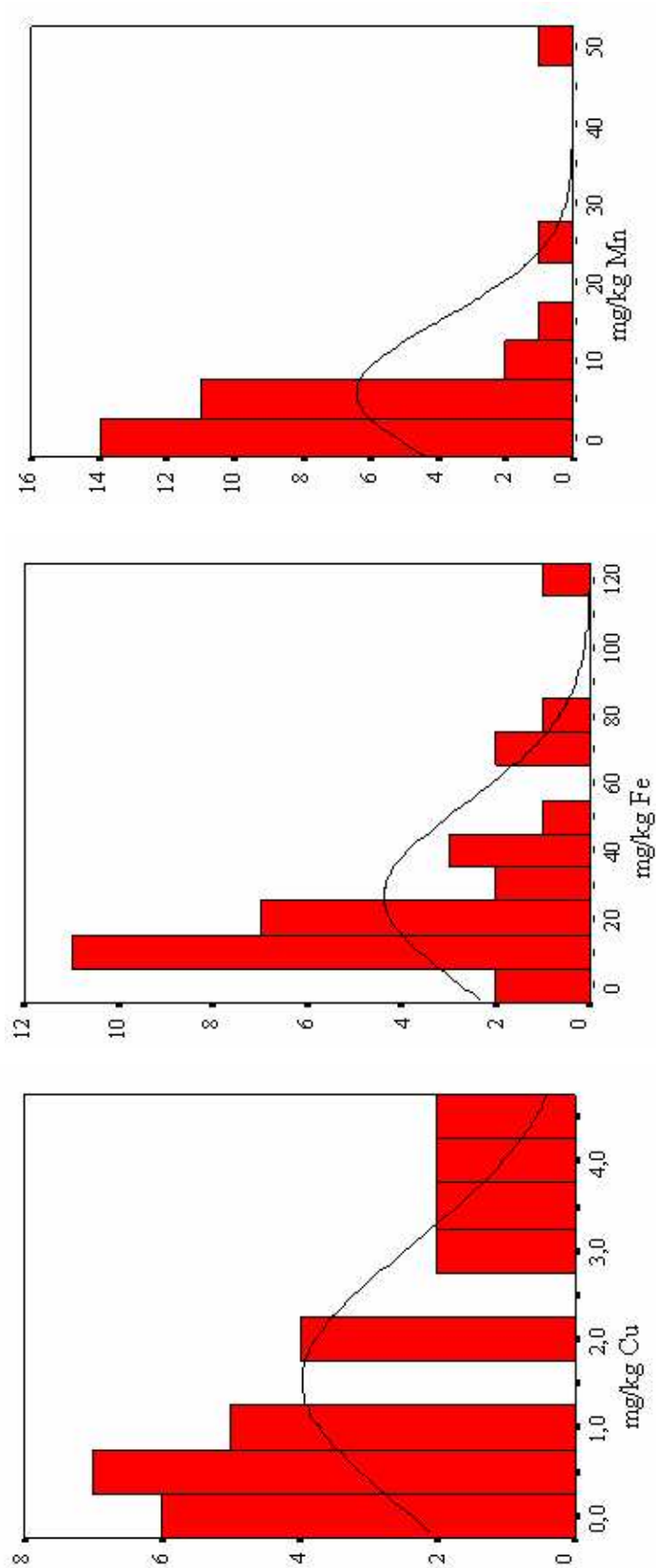
**Slika 3.3.** Histogrami raspodjele metala (Cu, Fe i Mn) u arheološkim kostima; N=100 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala. (Mean Cu = 6,00 mg/kg SD = 9,49 mg/kg); (Mean Fe = 1136 mg/kg; SD = 3315 mg/kg); (Mean Mn = 58 mg/kg; SD = 106 mg/kg).



**Slika 3.4.** Histogrami raspodjele metala (Pb, Cd i Hg) u recentnim kostima; N=30 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala. (Mean Pb = 5,71 mg/kg; SD = 4,28 mg/kg); (Mean Cd = 0,018 mg/kg; SD= 0,030 mg/kg), (Mean Hg = 0,008 mg/kg; SD = 0,010 mg/kg).



**Slika 3.5.** Histogrami raspodjele metala (Ca, Sr i Zn) u recentnim kostima; N= 30 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala. (Mean Ca =  $25 \times 10^4$  mg/kg; SD = 2,45 mg/kg); (Mean Sr = 163 mg/kg; SD= 78,12 mg/kg), (Mean Zn = 134 mg/kg; SD = 49,97 mg/kg).



**Slika 3.6.** Histogrami raspodjele metala (Cu, Fe i Mn) u recentnim kostima; N= 30 uzoraka. Apcisa predstavlja maseni udio metala (mg/kg). Ordinata predstavlja broj uzoraka s određenom raspodjelom metala. (Mean Cu = 1,50 mg/kg SD = 1,51 mg/kg); (Mean Fe = 27 mg/kg; SD= 27 mg/kg), (Mean Mn = 6,0 mg/kg; SD = 9,3 mg/kg).

### 3.4.2. Usporedba arheoloških i recentnih kostiju

Osnovni statistički podatci obrađeni su na 100 analiziranih uzoraka arheoloških kostiju (tablica 3.7.) i na 30 uzoraka recentnih kostiju (tablica 3.8.).

**Tablica 3.7.** Statistički podatci za arheološke kosti (mg/kg suhe tvari; N= 100)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b> <b>x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	1,266	0,074	0,0150	33,97	395	112	5,83	1135	58,08
<b>SD</b> *	2,420	0,083	0,0257	4,20	104	53	9,45	3315	106
<b>SE</b> †	0,242	0,008	0,0026	0,42	10	5	0,95	331	10,6
<b>Median</b>	0,610	0,047	0,0056	33,97	395	111	3,01	244	13,28
<b>Minimum</b>	0,002	0,001	0,0008	20,90	202	14	0,05	11	0,40
<b>Maksimum</b>	16,400	0,459	0,1705	49,31	659	311	72,90	29787	684
<b>Percentile 25</b>	0,312	0,014	0,0024	31,61	317	84	2,11	106	3,33
<b>Percentile 95</b>	3,886	0,235	0,0528	41,37	599	184	18,20	4507	281

\* standardna devijacija.

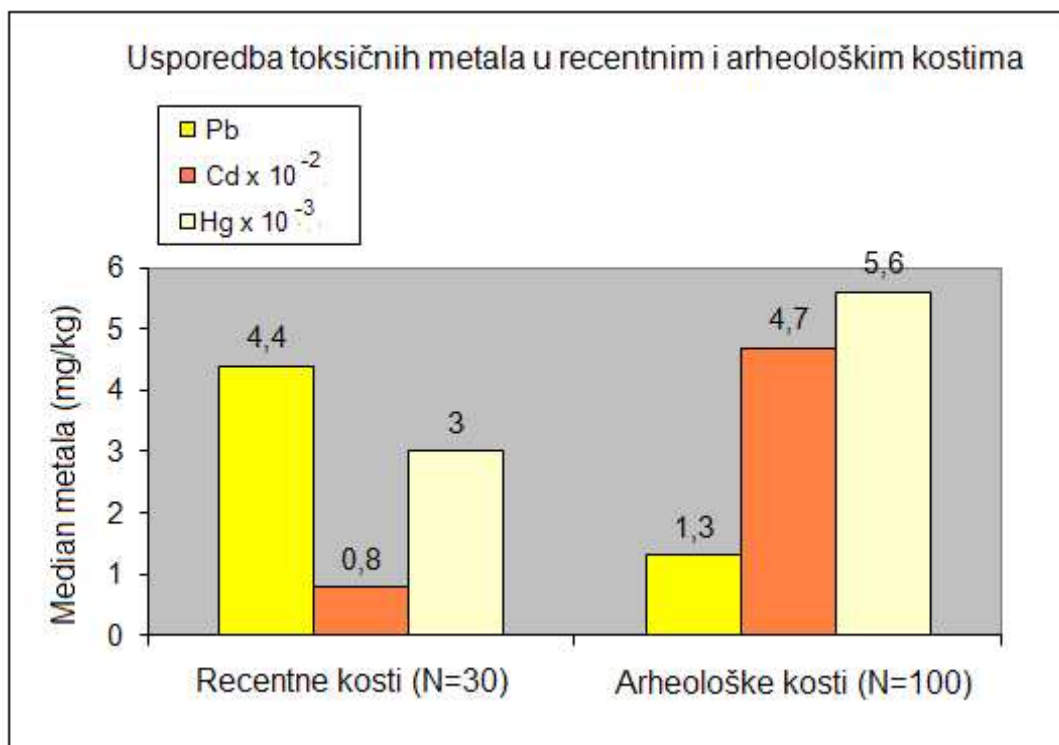
† standardna pogreška.

**Tablica 3.8.** Statistički podatci za recentne kosti (mg/kg suhe tvari; N=30)

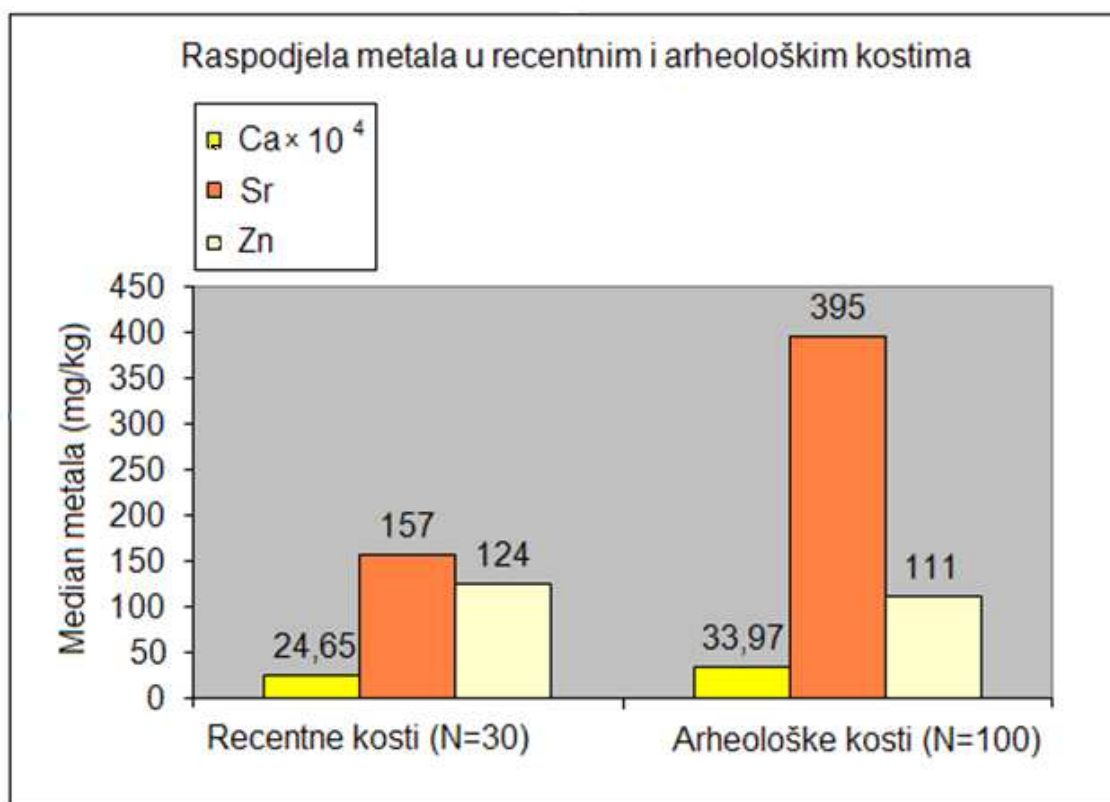
	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b> <b>x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	5,71	0,018	0,0076	24,81	163	134	1,53	26,5	5,79
<b>SD</b> *	4,28	0,030	0,0137	2,45	78	50	1,51	27,3	9,32
<b>SE</b> †	0,78	0,006	0,0025	0,45	14	9	0,27	4,98	1,70
<b>Median</b>	4,42	0,008	0,0030	24,65	157	124	0,82	15,7	3,30
<b>Minimum</b>	1,08	0,002	0,0003	22,01	52	68	0,03	1,49	0,09
<b>Maksimum</b>	15,83	0,152	0,0739	35,92	342	297	4,45	117	47,72
<b>Percentile 25</b>	1,92	0,004	0,0014	23,40	97	92	0,30	8,44	1,24
<b>Percentile 95</b>	14,99	0,116	0,0464	31,43	320	234	4,40	96,8	34,66

\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.



Slika 3.7. Usporedba toksičnih metala u analiziranim recentnim i arheološkim kostima.



Slika 3.8. Usporedba Ca, Sr i Zn u analiziranim recentnim i arheološkim kostima.

Maseni udio olova viši je u recentnim, dok je u arheološkim kostima viši maseni udio kadmija i žive (slika 3.7.). Srednje vrijednosti masenog udjela Zn više su u recentnim kostima, dok su analize svih ostalih metala više u arheološkim kostima (Ca, Sr, Cu, Fe i Mn). U arheološkim kostima median Sr je znatno viši (395 mg/kg) u odnosu na arheološke kosti (157 mg/kg) (slika 3.8.). Maseni udjeli Fe i Mn znatno su viši u arheološkim kostima.

**Tablica 3.9.** Statistički podatci za međuodnose metala Sr, Ca, Zn, Fe i Mn između arheoloških (N=100) i recentnih (N=30) kostiju.

	Arheološke kosti			Recentne kosti		
	Sr/Ca $\times 10^{-3}$	Zn/Ca $\times 10^{-3}$	Fe/Mn	Sr/Ca $\times 10^{-3}$	Zn/Ca $\times 10^{-3}$	Fe/Mn
<b>Mean</b>	1,19	0,34	37,29	0,66	0,54	16,37
<b>SD</b> *	0,40	0,19	79,44	0,31	0,22	25,46
<b>SE</b> †	0,04	0,02	7,94	0,06	0,04	4,65
<b>Median</b>	1,14	0,32	23,78	0,65	0,50	7,33
<b>Minimum</b>	0,53	0,05	1,77	1,34	0,26	0,30
<b>Maksimum</b>	2,79	1,19	785,05	0,21	1,29	101,33
<b>Percentile 25</b>	0,92	0,24	12,91	1,39	0,37	1,99
<b>Percentile 95</b>	1,94	0,77	90,85	1,21	1,01	91,73

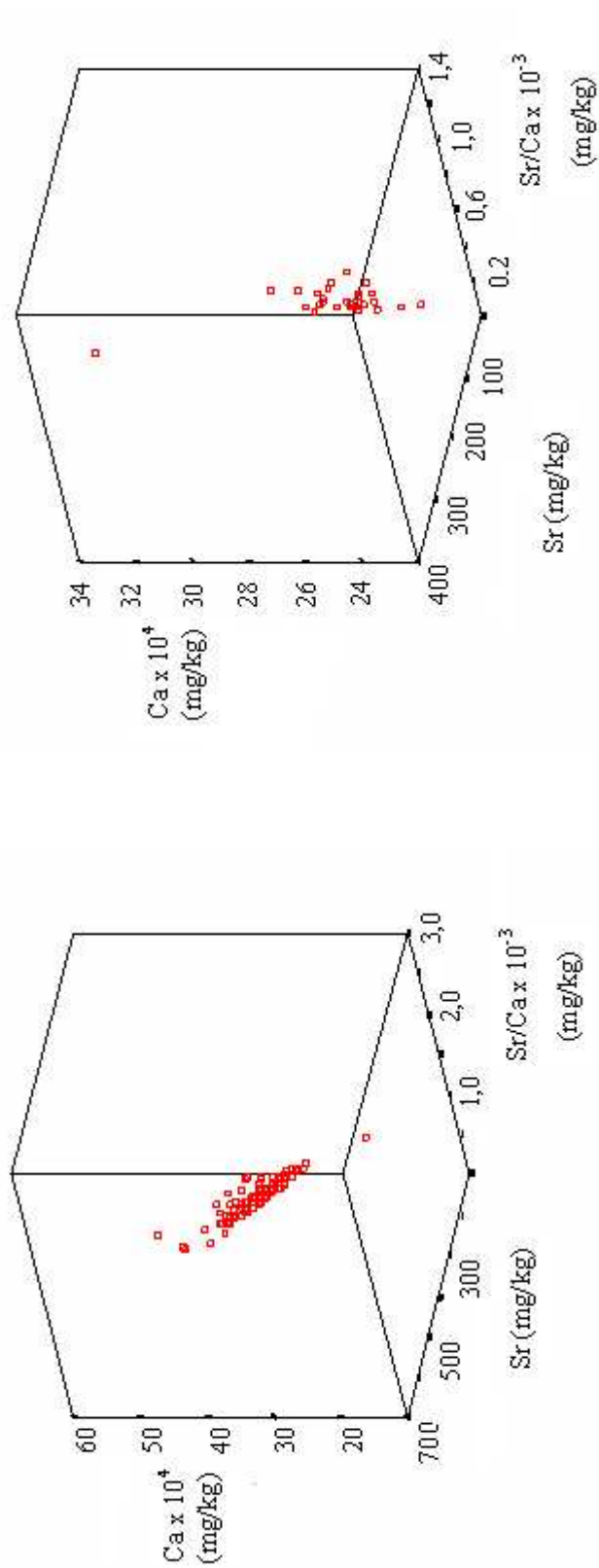
\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.

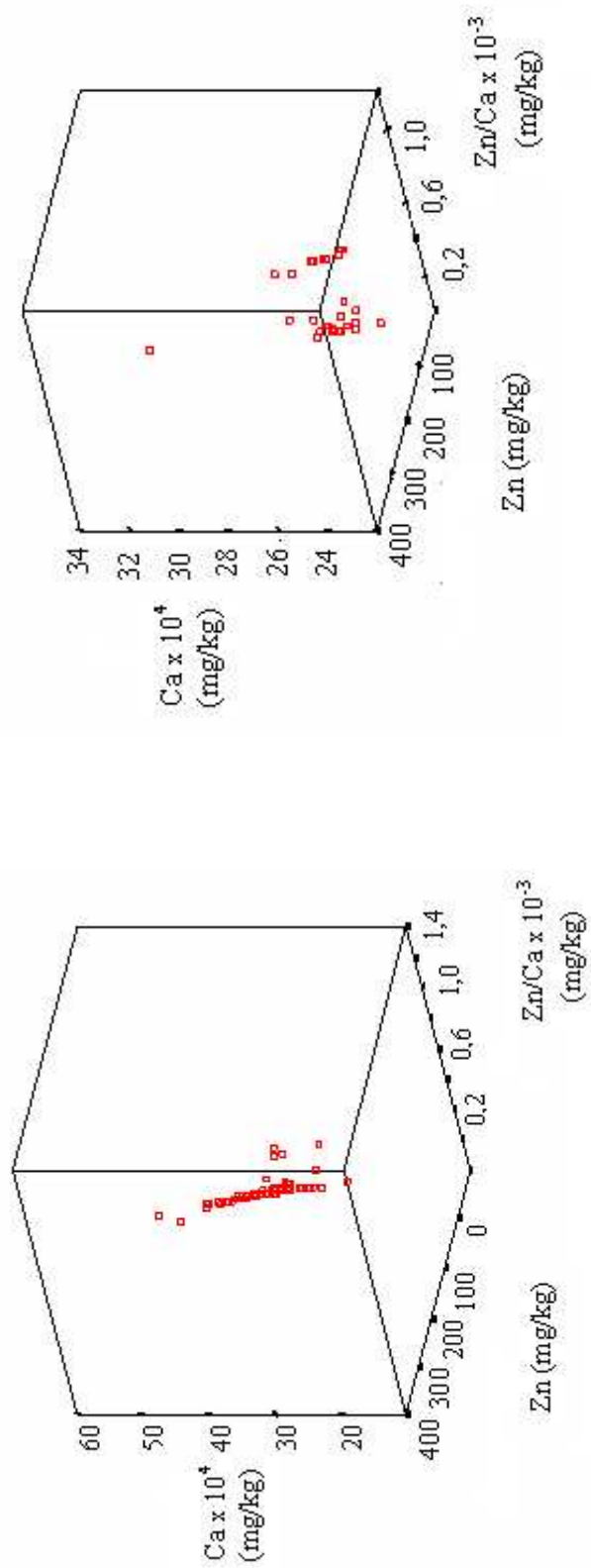
Statistički podatci omjera metala Sr/Ca, Zn/Ca, te Fe/Mn navedeni su pojedinačno za arheološke i recentne kosti u tablici 3.9. Statistička analiza je pokazala da su srednje vrijednosti (mean i median) omjera Sr/Ca i omjera Fe/Mn veće kod arheoloških kostiju, dok su za omjer Zn/Ca niže od recentnih kostiju.

Crtnjem 3D točkastog dijagrama prikazan je međuodnos za tri promatrane veličine. Dvije predstavljaju koncentraciju metala, dok treća predstavlja njihov omjer. Na slikama 3.9. - 3.11. prikazani su međuodnosi: Ca, Sr, Zn, Fe, Mn i njihovih omjera. Ako je povezanost između promatranih veličina bolja, linearnost u 3D dijagramu je veća. Na slikama je predstavljen usporedni prikaz za arheološke i recentne kosti.





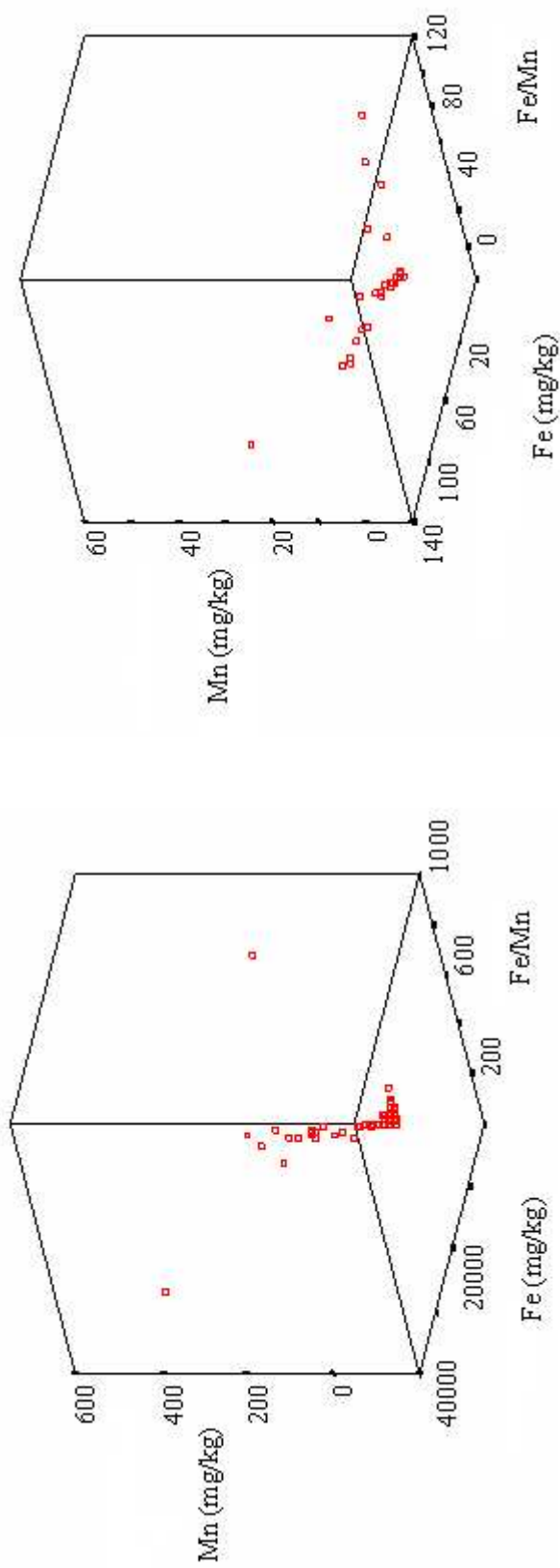
**Slika 3.9.** 3D točkasti dijagram za Ca, Sr i omjer Sr/Ca za arheološke (N=100) i recentne (N=30) kosti.



A) Arheološke kosti

B) Recentne kosti

**Slika 3.10.** 3D točkasti dijagram za Ca, Zn i omjer Zn/Ca za arheološke (N=100) i recentne (N=30) kosti.



**A) Arheološke kosti**

**B) Recentne kosti**

**Slika 3.11.** 3D točkasti dijagram za Fe, Mn i omjer Fe/Mn za arheološke (N=100) i recentne (N=30) kosti.

### 3.4.3. Korelacije metala

Primjenom neparametrijskog testa - Spearmanovog koeficijenta korelacije ( $r_s$ ) između pojedinačnih metala (varijabli) određene su linearne korelacije, a izražene su preko statistički značajne povezanosti  $-P$ . Statistički značajna korelacija je ona koja ima statistički značajnu povezanost  $P < 0,05$  (80, 81).

Dobiveni rezultati korelacija pojedinih metala prikazani su u tablicama 3.10. – 3.13. Vrijednosti koje imaju statističku značajnu povezanost, odnosno  $P < 0,05$  u tablicama su zatamnjene. Na dnu svake tablice, a prema vrijednosti izračunatog Spearmanovog koeficijenta korelacije ( $r_s$ ), navedene su oznake za pojedine statističke značajke ( $P$ ).

Najviše linearnih korelacija pokazuju metali Cu, Fe i Mn. Iz vrijednosti Spearmanovog koeficijenta u arheološkim kostima ova tri metala imaju izraženu korelaciju sa svim drugim metalima. Posebno je značajan odnos pozitivne korelacije Fe i Mn za sve ispitne skupine (ukupne arheološke kosti, arheološke kosti s lokacije Ostrovice, arheološke kosti s lokacije Naklice i recentne kosti). Pozitivna korelacija ukazuje da koncentracija mangana raste s porastom željeza, i obrnuto.

Za sve ispitne skupine također je dokazana pozitivna korelacija bakra s olovom i kadmijem. Negativnu linearnu korelaciju pokazuju Zn i Pb za ispitnu skupinu arheoloških kostiju ( $r_s = -0,237$ ;  $P < 0,01$ ), te za skupinu recentnih kostiju ( $r_s = -0,442$ ;  $P < 0,05$ ). Negativna linearna korelacija znači da koncentracija Zn u kostima opada s rastom koncentracije Pb.

**Tablica 3.10.** Korelacije metala u arheološkim kostima (N= 100)

<b>P*</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	0,482							
<b>Hg</b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,007<sup>†</sup></b>						
<b>Ca</b>	<b>0,005<sup>§</sup></b>	0,090	<b>0,000<sup>§</sup></b>					
<b>Sr</b>	0,085	0,135	<b>0,000<sup>†</sup></b>	0,061				
<b>Zn</b>	<b>0,018<sup>  </sup></b>	0,707	<b>0,002<sup>  </sup></b>	0,338	0,338			
<b>Cu</b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,032<sup>  </sup></b>	<b>0,020<sup>†</sup></b>	<b>0,014<sup>†</sup></b>		
<b>Fe</b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>  </sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,025<sup>  </sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	
<b>Mn</b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,009<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>  </sup></b>	<b>0,003<sup>†</sup></b>	<b>0,001<sup>  </sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>

\* P - statistički značajna povezanost.

† Pozitivna korelacija sa značajnosti < 0,05.

‡ Pozitivna korelacija sa značajnosti < 0,01.

|| Negativna korelacija sa značajnosti < 0,05.

§ Negativna korelacija sa značajnosti < 0,01.

**Tablica 3.11.** Korelacije metala u arheološkim kostima s lokacije Ostrovice (N=64)

<b>P*</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	0,997							
<b>Hg</b>	0,195	<b>0,000<sup>†</sup></b>						
<b>Ca</b>	0,052	<b>0,000<sup>  </sup></b>	0,055					
<b>Sr</b>	0,228	0,696	<b>0,000<sup>†</sup></b>	0,399				
<b>Zn</b>	0,066	0,457	0,287	0,379	0,948			
<b>Cu</b>	1,000	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	0,071	0,053	0,298		
<b>Fe</b>	0,158	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,005<sup>  </sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	0,599	<b>0,000<sup>†</sup></b>	
<b>Mn*</b>	0,301	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,005<sup>  </sup></b>	0,264	<b>0,047<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>	<b>0,000<sup>†</sup></b>

\* P - statistički značajna povezanost.

† Pozitivna korelacija sa značajnosti <0,01.

‡ Negativna korelacija sa značajnosti <0,05.

|| Negativna korelacija sa značajnosti <0,01.

**Tablica 3.12.** Korelacije metala u arheološkim kostima s lokacije Naklice (N=32)

<b>P*</b>	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	0,178							
<b>Hg</b>	<b>0,000</b> ‡	0,076						
<b>Ca</b>	0,424	0,143	0,643					
<b>Sr</b>	0,191	0,056	0,622	0,750				
<b>Zn</b>	0,446	0,872	0,797	0,827	0,582			
<b>Cu</b>	<b>0,000</b> ‡	<b>0,003</b> ‡	<b>0,000</b> ‡	0,141	0,105	0,937		
<b>Fe</b>	<b>0,000</b> ‡	<b>0,040</b> †	<b>0,000</b> ‡	0,792	0,472	0,191	<b>0,000</b> ‡	
<b>Mn</b>	<b>0,000</b> ‡	0,170	<b>0,000</b> ‡	0,584	0,255	0,670	<b>0,000</b> ‡	<b>0,000</b> ‡

\* P - statistički značajna povezanost.

† Pozitivna korelacija sa značajnosti <0,05.

‡ Pozitivna korelacija sa značajnosti <0,01.

**Tablica 3.13.** Korelacije metala u recentnim kostima (N=30)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
<b>Cd</b>	0,689							
<b>Hg</b>	0,218	0,635						
<b>Ca</b>	0,118	0,170	0,276					
<b>Sr</b>	0,543	0,783	0,127	0,909				
<b>Zn</b>	<b>0,014</b> †	0,976	0,089	0,415	0,972			
<b>Cu</b>	<b>0,039</b> †	<b>0,001</b> ‡	0,058	0,189	<b>0,000</b>	0,278		
<b>Fe</b>	0,363	0,267	0,158	0,345	0,537	0,075	<b>0,015</b> †	
<b>Mn</b>	0,849	0,699	0,685	0,078	0,901	0,844	0,682	<b>0,008</b> ‡

\* P - statistički značajna povezanost.

† Pozitivna korelacija sa značajnosti <0,05.

‡ Pozitivna korelacija sa značajnosti <0,01.

|| Negativna korelacija sa značajnosti <0,01.

### 3.4.4. Usporedba arheoloških kostiju s nalazišta Ostrovice i Naklice

Osnovni statistički podatci obrađeni su pojedinačno za 64 uzorka arheoloških kostiju s lokacije Ostrovice (tablica 3.14.), te za 32 uzorka arheoloških kostiju s lokacije Naklica (tablica 3.15.). Statistički podatci za četiri uzorka arheoloških kostiju s lokacije Svećurja nisu, zbog premalog broja uzoraka, obrađeni .

**Tablica 3.14.** Statistički podatci za arheološke kosti s nalazišta Ostrovice (mg/kg suhe tvari; N=64)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	0,655	0,070	0,0070	35,14	374	124	4,10	348	8,38
<b>SD</b> <sup>*</sup>	0,622	0,068	0,0183	3,51	89	35,2	8,98	865	9,72
<b>SE</b> <sup>†</sup>	0,078	0,008	0,0023	0,44	11	4	1,12	108	1,21
<b>Median</b>	0,412	0,053	0,0028	34,49	371	121	2,37	130	4,81
<b>Minimum</b>	0,002	0,001	0,0008	28,78	202	55	0,05	10,9	0,40
<b>Maksimum</b>	2,790	0,359	0,1355	49,31	613	311	72,90	6784	58,60
<b>Percentile 25</b>	0,203	0,014	0,0019	33,02	308	105	1,78	82,5	2,33
<b>Percentile 95</b>	1,970	0,204	0,0191	41,63	522	173	8,67	1098	23,08

<sup>\*</sup> standardna devijacija.

<sup>†</sup> standardna pogreška.

**Tablica 3.15.** Statistički podatci za arheološke kosti s nalazišta Naklica (mg/kg suhe tvari; N=32)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	2,085	0,084	0,0303	32,22	417	94	8,36	1287	117,2
<b>SD</b> <sup>*</sup>	3,797	0,111	0,0323	4,53	111	74	9,63	1215	94,2
<b>SE</b> <sup>†</sup>	0,671	0,020	0,0057	0,080	20	13	1,70	215	16,7
<b>Median</b>	0,918	0,029	0,0211	32,60	418	66	5,64	799	77,5
<b>Minimum</b>	0,111	0,002	0,0490	20,90	212	14	1,08	45	7,70
<b>Maksimum</b>	16,40	0,459	0,1705	41,43	630	288	47,3	4513	341
<b>Percentile 25</b>	0,463	0,014	0,0132	30,27	329	37	2,53	426	39,4
<b>Percentile 95</b>	15,95	0,378	0,1313	40,56	610	266	38,1	4430	312,4

<sup>\*</sup> standardna devijacija.

<sup>†</sup> standardna pogreška.

**Tablica 3.16.** Rezultati Mann-Whitneyvog testa za raspodjelu metala prema arheološkoj lokaciji

<b>Metal</b>	<b>Ostrovica O (mg/kg)</b>	<b>Naklice N (mg/kg)</b>	<b>z-vrijednost</b>	<b>Statistička značajnost (P)</b>	<b>Odnos između lokacija</b>
<b>Pb</b>	0,412	0,918	-3,249	0,001	N > O
<b>Cd</b>	0,053	0,029	-0,354	0,724	-
<b>Hg</b>	0,0028	0,0211	-7,071	0,000	N > O
<b>Ca</b>	34,49 x 10 <sup>4</sup>	32,60 x 10 <sup>4</sup>	-3,020	0,003	O > N
<b>Sr</b>	371	418	-1,963	0,050	N > O
<b>Zn</b>	121	66	-3,226	0,001	O > N
<b>Cu</b>	2,37	5,64	-3,882	0,000	N > O
<b>Fe</b>	130	799	-5,600	0,000	N > O
<b>Mn</b>	4,81	77,5	-7,632	0,000	N > O

Između dvije arheološke lokacije vidljive su razlike u prikazanim rezultatima. Na lokaciji Naklice (N) bilo je više Pb, Cd i Hg, nego na lokaciji Ostrovica (O). Međutim, Cd se statistički značajno ne razlikuje ( $P > 0,05$ ). Na lokaciji Naklice, ukupno gledano, viša je izloženost teškim metalima. Median Sr je viši, a Zn niži za lokaciju Naklice. Vrijednosti Fe i Mn su znatno povećane na lokaciji Naklice što upućuje na lošiju očuvanost kostiju od skupine s lokacije Ostrovica.

Primijenjenom Mann-Whitneyvog neparametrijskog testa ispitane su statistički značajne razlike u raspodjeli metala prema lokaciji (tablica 3.16.). Test je pokazao statistički značajne razlike raspodjele svih metala prema dvije arheološke lokacije, osim kadmija. Određene su i srednje vrijednosti omjera pojedinih metala za dvije lokacije (tablica 3.17.). Na lokaciji Ostrovica više su vrijednosti mediana omjera Zn/Ca i Fe/Mn, dok su za lokaciju Naklice više vrijednosti omjer Sr/Ca. Rezultati iz navedenih vrijednosti metala i njihovih omjera upućuju da je omjer Zn/Ca niži zbog niskih vrijednosti za Zn, dok je omjer Sr/Ca viši zbog viših vrijednosti za Sr u istoj skupini. Primjenom Mann-Whitneyvog neparametrijskog statističkog testa potvrđene su statistički značajne razlike za sva tri omjera metala između dvije arheološke lokacije (tablica 3.18.).



**Tablica 3.17.** Usporedba omjera metala za dvije arheološke lokacije Ostrovica (N=64) i Naklice (N=32)

	Ostrovica			Naklice		
	Sr/Ca $\times 10^{-3}$	Zn/Ca $\times 10^{-3}$	Fe/Mn	Sr/Ca $\times 10^{-3}$	Zn/Ca $\times 10^{-3}$	Fe/Mn
<b>Mean</b>	1,07	0,36	39,49	1,32	0,31	11,63
<b>SD</b> *	0,04	0,01	3,20	0,41	0,30	6,02
<b>SE</b> †	0,29	0,10	25,57	0,07	0,05	1,06
<b>Median</b>	1,04	0,35	33,92	1,23	0,19	11,32
<b>Minimum</b>	0,53	0,15	4,88	0,68	0,05	1,77
<b>Maksimum</b>	1,85	0,78	149	2,39	1,19	25,42
<b>Percentile 25</b>	0,89	0,30	23,01	1,03	0,12	5,60
<b>Percentile 95</b>	1,60	0,53	100,18	2,14	1,10	23,20

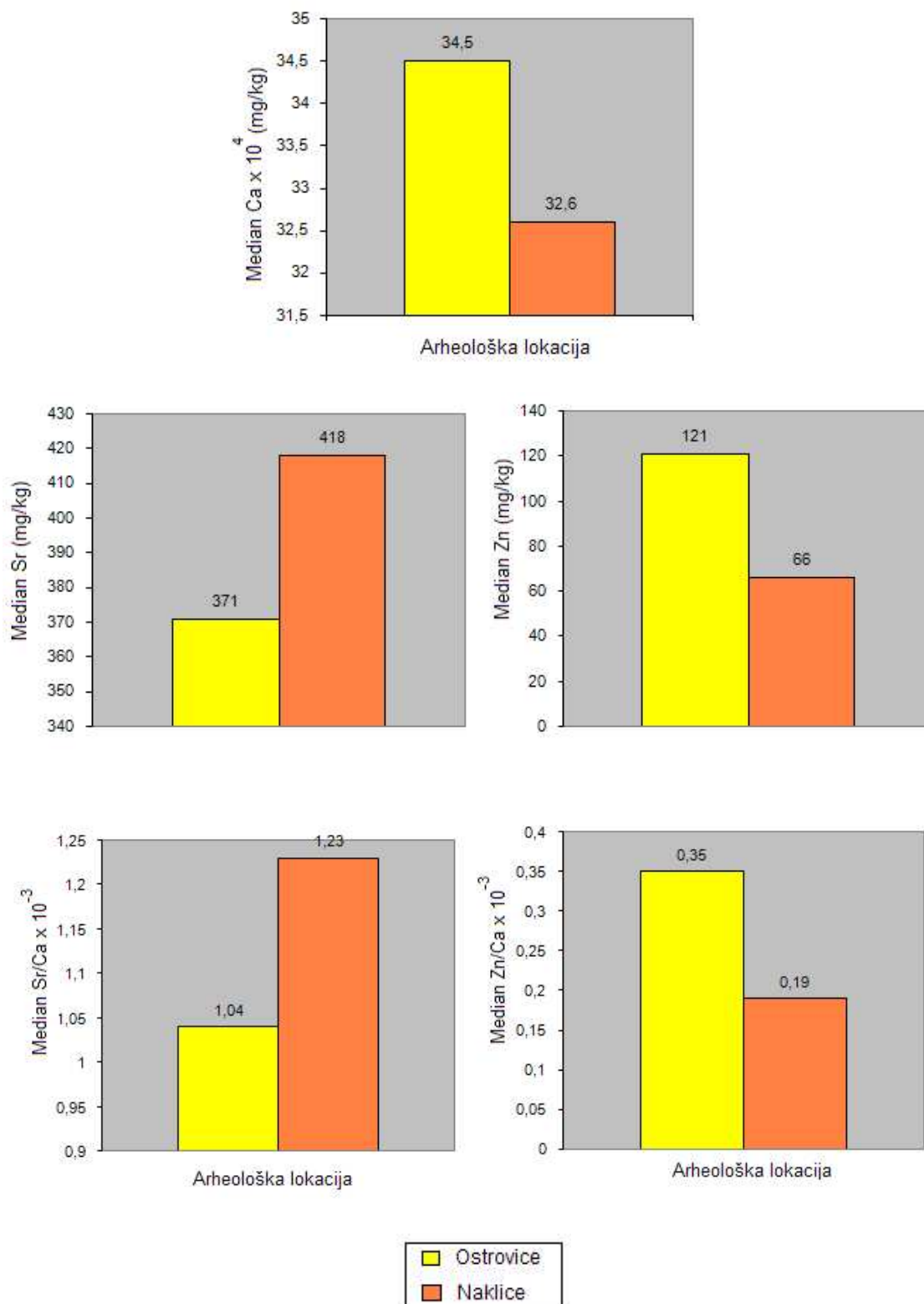
\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.

**Tablica 3.18.** Rezultati Mann-Whitneyvog testa za omjere pojedinih metala prema arheološkoj lokaciji

Omjer metala	Ostrovica (O)	Naklice (N)	z-vrijednost	Statistička značajnost (P)	Odnos između lokacija
<b>Sr/Ca</b>	$1,04 \times 10^{-3}$	$1,23 \times 10^{-3}$	-2,940	0,003	N > O
<b>Zn/Ca</b>	$0,35 \times 10^{-3}$	$0,19 \times 10^{-3}$	-2,764	0,006	O > N
<b>Fe/Mn</b>	33,92	11,32	-6,206	0,000	O > N

Dokazana statistička razlika između arheoloških lokacija prikazana je grafički za pojedinačne metale Sr, Zn, te za omjere Sr/Ca i Zn/Ca (slika 3.12.).



**Slika 3.12.** Razlika u raspodjeli metala Ca, Sr, Zn, te omjera Sr/Ca i Zn/Ca analiziranih prema arheološkim lokacijama. Vrijednosti iznad stupca označavaju median masenog udjela pojedinog metala (mg/kg).

### **3.5. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA PREMA BIOLOŠKIM VARIJABLAMA**

Statistička obrada rezultata prema biološkim varijablama obuhvatila je raspodjelu metala (zavisne varijable) prema nezavisnim varijablama: spol, životna dob, te istovremeno spol i životna dob. U obradi podataka primijenjen je Mann-Whitneyev testa za određivanje statističke povezanosti između dvije varijable (prema spolu), Kruscal-Walisov test za tri varijable (životna dob).

#### **3.5.1. Raspodjela metala prema spolu**

U 71 uzorku arheoloških kostiju određen je spol, od čega je 48 uzoraka kostiju muškaraca, a 23 uzorka žena. Osnovni statistički podatci za obje skupine navedeni su u tablicama 3.19. i 3.20. Usporedba prikazanih srednjih vrijednosti rezultata između muškaraca i žena ukazuje na razlike u raspodjeli istog metala, a primjenom Mann-Whitneyevog testa ispitane su statistički značajne razlike (tablica 3.21.). Od toksičnih metala potvrđena je statistički značajna razlika za olovo i živu. Kod muškaraca je viši maseni udio olova, dok je kod žena viši udio žive. Vrijednosti za kadmij se statistički značajno ne razlikuju.

Svi ostali metali se također statistički značajno razlikuju ( $P < 0,050$ ) prema spolu. Kod žena je utvrđen viši median masenog udjela Sr (405 mg/kg), a kod muškaraca viši median masenog udjela Zn (126 mg/kg) i Ca ( $35,52 \times 10^4$  mg/kg). Više vrijednosti za Ca i Sr, a istodobno niže vrijednosti za Zn kod žena ukazuju na razlike u prehrani između muškaraca i žena.

Statistički obrađeni podatci omjera pojedinih metala prikazani su u tablici 3.22. Odnosi omjera Sr/Ca i Fe/Mn viši su kod žena, dok se vrijednosti omjera Zn/Ca gotovo ne razlikuju. Iz navedenih rezultata u Tablicama 3.19. 3.20. i 3.22. grafički je prikazana raspodjela Ca, Sr, Zn, te omjera Sr/Ca, Zn/Ca prema spolu (slika 3.13.).

**Tablica 3.19.** Maseni udjeli metala u arheološkim kostima muškaraca (mg/kg suhe tvari; N=48)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b> <b>x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	1,491	0,064	0,0140	35,18	381	129	6,47	1364	4,8
<b>SD*</b>	3,363	0,071	0,0311	4,78	103	45	12,69	4462	91,4
<b>SE<sup>†</sup></b>	0,485	0,010	0,0045	0,69	15	6	1,83	644	13,2
<b>Median</b>	0,412	0,036	0,0028	35,52	385	126	2,40	136	4,4
<b>Minimum</b>	0,020	0,004	0,0008	20,90	211	35	0,05	10,9	0,4
<b>Maksimum</b>	16,40	0,359	0,705	49,31	659	311	72,90	29787	420
<b>Percentile 25</b>	0,222	0,013	0,0020	33,24	301	109	1,77	78,4	2,3
<b>Percentile 95</b>	12,37	0,219	0,0907	42,33	586	210	38,90	7239	291

\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.

**Tablica 3.20.** Maseni udjeli metala u arheološkim kostima žena (mg/kg suhe tvar; N=23)

	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b> <b>x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	1,123	0,070	0,0170	33,48	395	121	4,74	734	49,8
<b>SD*</b>	1,102	0,069	0,0262	3,31	95	44	2,97	1104	77
<b>SE<sup>†</sup></b>	0,336	0,008	0,0055	0,69	20	9	0,62	230	16
<b>Median</b>	0,658	0,047	0,0080	32,80	405	110	4,25	242	7,5
<b>Minimum</b>	0,002	0,009	0,0010	24,35	222	51	1,31	13,7	1,9
<b>Maksimum</b>	4,28	0,268	0,1102	41,43	582	255	12,18	4513	220
<b>Percentile 25</b>	0,232	0,014	0,0032	31,82	326	94	2,35	144	5,2
<b>Percentile 95</b>	5,888	0,219	0,1011	40,82	573	240	11,57	4141	217

\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.

**Tablica 3.21.** Rezultati Mann-Whitneyvog testa za raspodjelu metala prema spolu

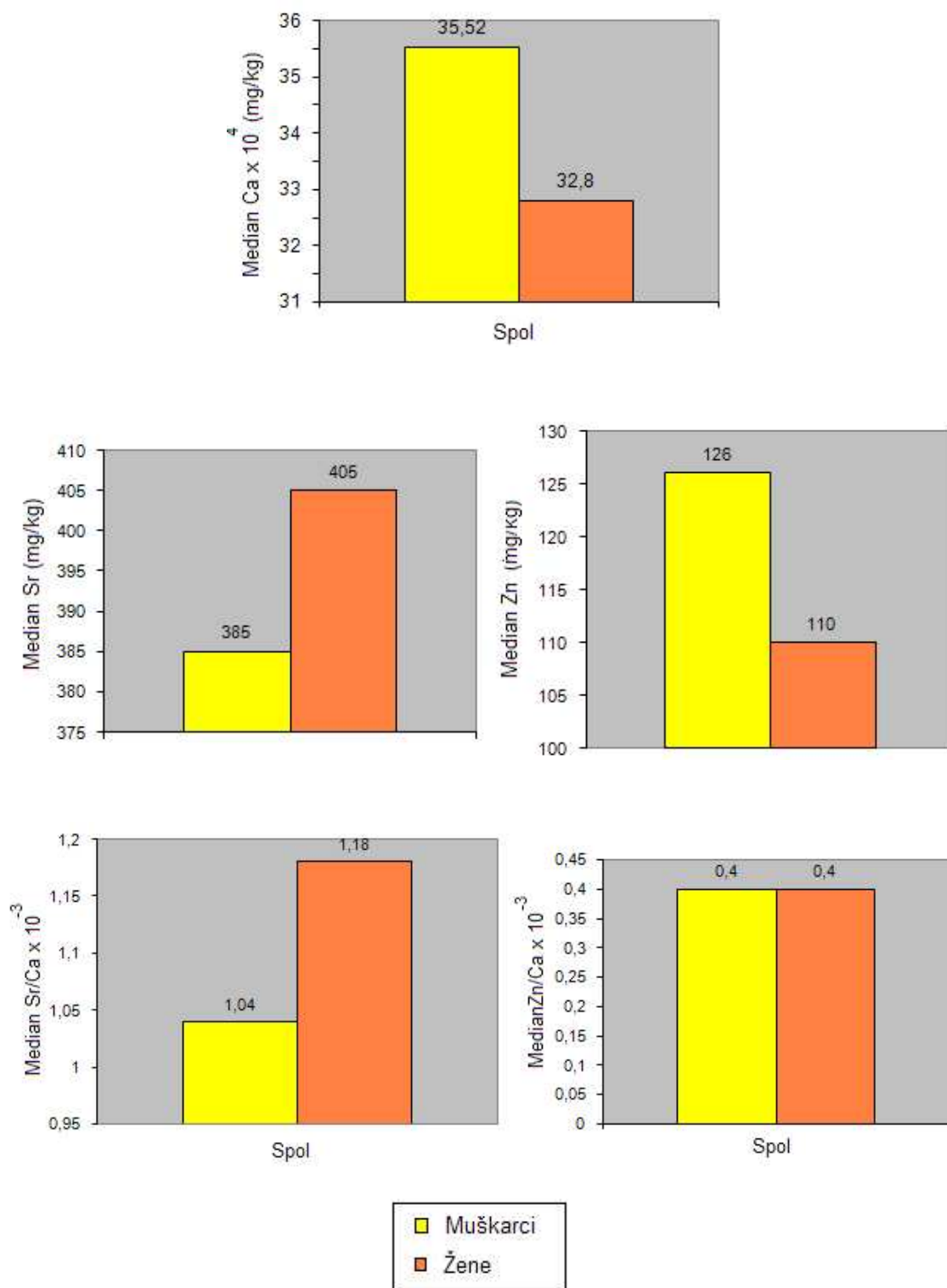
<b>Metal</b>	<b>Muškarci</b>	<b>Žene</b>	<b>z-vrijednost</b>	<b>Statistička značajnost (P)</b>
<b>Pb</b>	0,412	0,658	-2,831	0,005
<b>Cd</b>	0,036	0,047	-0,850	0,395
<b>Hg</b>	0,0028	0,0080	-2,513	0,012
<b>Ca</b>	$35,52 \times 10^4$	$32,80 \times 10^4$	-2,020	0,043
<b>Sr</b>	385	405	-2,587	0,010
<b>Zn</b>	126	110	-2,285	0,022
<b>Cu</b>	2,40	4,25	-2,436	0,015
<b>Fe</b>	136	242	-2,851	0,004
<b>Mn</b>	4,4	7,5	-2,889	0,004

**Tablica 3.22.** Statistički podatci analiziranih omjera metala Sr, Ca, Zn, Fe i Mn kod muškaraca (N=48) i žena (N=23)

	<b>Muškarci</b>			<b>Žene</b>		
	<b>Sr/Ca</b> $\times 10^{-3}$	<b>Zn/Ca</b> $\times 10^{-3}$	<b>Fe/Mn</b>	<b>Sr/Ca</b> $\times 10^{-3}$	<b>Zn/Ca</b> $\times 10^{-3}$	<b>Fe/Mn</b>
<b>Mean</b>	1,11	0,37	38,07	1,20	0,37	22,80
<b>SD</b> <sup>*</sup>	0,39	0,15	30,14	0,38	0,18	11,90
<b>SE</b> <sup>†</sup>	0,06	0,02	4,35	0,08	0,04	2,48
<b>Median</b>	1,04	0,36	31,92	1,18	0,33	21,02
<b>Minimum</b>	0,53	0,10	1,77	0,68	0,17	5,48
<b>Maksimum</b>	2,79	0,88	149	2,39	1,05	51,73
<b>Percentile 25</b>	0,85	0,30	15,37	0,91	0,29	14,30
<b>Percentile 95</b>	1,79	0,80	110	2,23	0,94	49,49

\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.



**Slika 3.13.** Raspodjela metala u arheološkim kostima prema spolu. Vrijednosti iznad stupca označavaju median masenog udjela pojedinog metala (mg/kg).

### 3.5.2. Raspodjela metala prema životnoj dobi

Od ukupno obrađenih arheoloških kostiju (100 uzoraka) ustanovljeno je da 68 uzoraka pripada odraslim osobama. Životni vijek analizirane starohrvatske arheološke populacije iznosio je približno 45 godina. Prema životnoj dobi uzorci su podijeljeni u tri starosne skupine:

- od 16-25 godina
- od 26-39 godina
- > 40 godina

Statistički značajne razlike raspodjele metala ovisno o životnoj dobi ispitane su za tri dobne skupine primjenom testa varijance - jednosmjerne ANOVA. Test je obavljen pomoću SPSS kompjuterskog programa, gdje je zadana razina značajnosti  $\alpha=0,05$ . Znači one vrijednosti koje imaju  $P<0,05$  smatraju se statistički značajne. Rezultati provedenog testa su navedeni u tablici 3.23. Nakon konačne obrade podataka utvrđeno je da nema statistički značajne razlike masenih udjela metala prema životnoj dobi, osim kod žive (Hg -  $F(2,65) = 5,422$  ;  $MS_{pogreške} = 0,001$ ;  $P = 0,007$ ).

Dobna skupina od 26-39 godina ima više vrijednosti žive od druge dvije skupine. Premda je ovu vrijednost statistički test prepoznao kao statističku značajnost, ovaj podatak nema poseban značaj i ne može se u potpunosti objasniti. U primjeni istog testa nije dokazana ni statistička značajnost u omjerima metala prema starosnoj dobi.

**Tablica 3.23.** Rezultati analize statističkog testa-jednosmjerna ANOVA za raspodjelu metala prema životnoj dobi

<b>Metal</b>	<b>Omjer procjene F(2,65)</b>	<b>Kvadrat varijance pogreške MS<sub>pogreške</sub></b>	<b>Statistička značajnost (P)</b>
Pb	1,862	8,108	0,164
Cd	1,129	0,006	0,330
Hg	5,422	0,001	0,007
Ca	0,395	19,044	0,676
Sr	0,598	9198	0,553
Zn	0,897	2127	0,413
Cu	2,501	112	0,090
Sr/Ca	0,469	0,160	0,628
Zn/Ca	1,288	8,108	0,283

### 3.5.3. Raspodjela metala prema životnoj dobi i spolu

S obzirom da su već dokazane razlike između muškaraca i žena u masenim udjelima metala Ca, Sr i Zn (slika 3.13.), ispitano je postoje li razlike u raspodjeli ovih metala između muškaraca i žena prema životnoj dobi. Rezultati su prikazani u tablicama 3.24.-3.26., a obuhvaćaju broj analiziranih uzoraka, srednje vrijednosti (median) i raspone ovih metala u arheološkim kostima prema životnoj dobi.

Kod muškaraca raspodjela sva tri metala je ujednačena, dok se kod žena razlikuje raspodjela stroncija prema životnoj dobi. Najveće vrijednosti Sr (481 mg/kg) imaju žene iz dobne skupine od 26-39 godina (slika 3.14.)



**Tablica 3.24.** Raspodjela kalcija u arheološkim kostima muškaraca i žena prema životnoj dobi (mg/kg suhe tvari)

Životna dob (godine)	žene N*	median za žene $\times 10^4$	raspon vrijednosti za žene $\times 10^4$	muškarci N*	median za muškarce $\times 10^4$	raspon vrijednosti za muškarce $\times 10^4$
16-25	5	31,82	24,64-36,37	8	35,76	33,76-41,43
26-39	9	32,65	24,35-41,43	20	34,71	28,52-41,70
>40	7	33,01	30,97-35,90	16	35,74	23,65-49,31

\* broj uzoraka.

**Tablica 3.25.** Raspodjela stroncija u arheološkim kostima muškaraca i žena prema životnoj dobi (mg/kg suhe tvari)

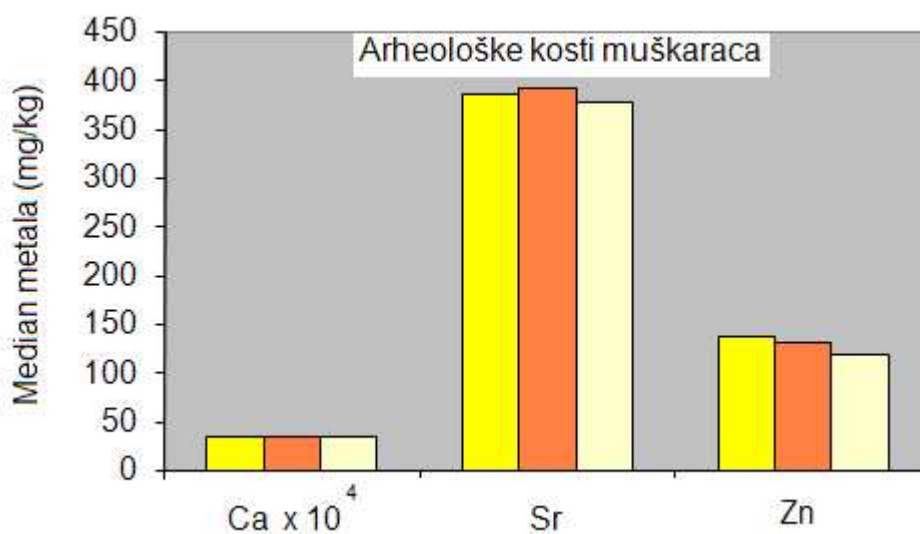
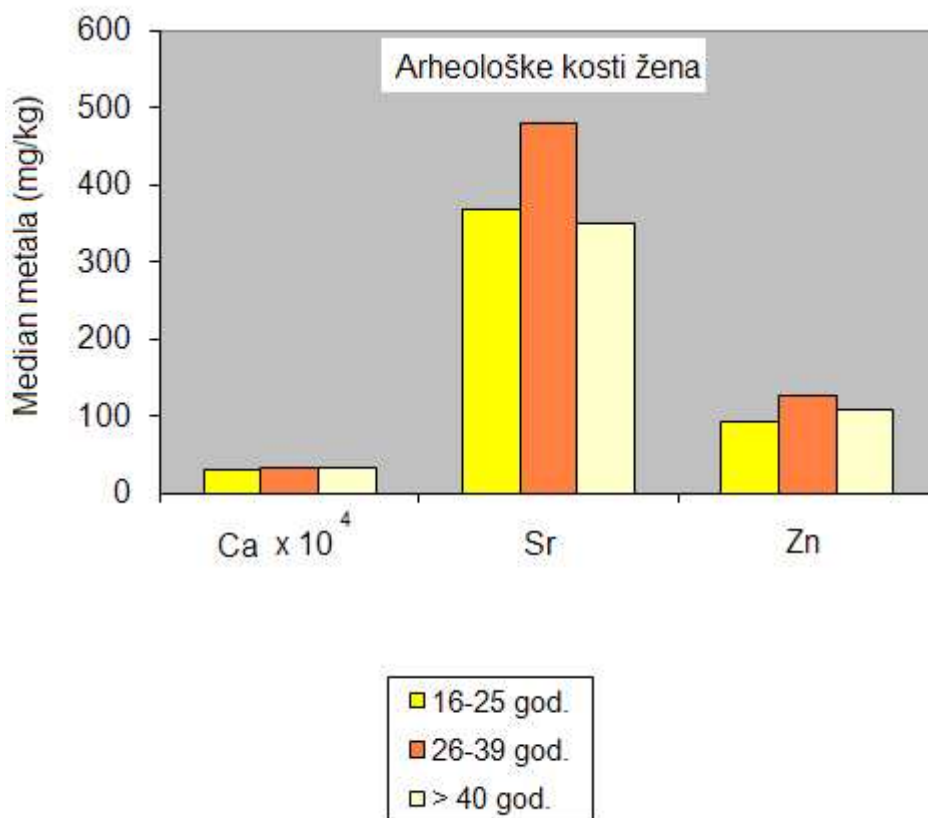
Životna dob (godine)	žene N*	median za žene	raspon vrijednosti za žene	muškarci N*	median za muškarce	raspon vrijednosti za muškarce
16-25	5	369	287-492	8	386	218-554
26-39	9	481	286-582	20	393	224-524
>40	7	350	287-419	16	378	211-659

\* broj uzoraka.

**Tablica 3.26.** Raspodjela cinka u arheološkim kostima muškaraca i žena prema životnoj dobi (mg/kg suhe tvari)

Životna dob (godine)	žene N*	median za žene	raspon vrijednosti za žene	muškarci N*	median za muškarce	raspon vrijednosti za muškarce
16-25	5	94	61,5-131	8	138	109-179
26-39	9	128	51-255	20	132	35-311
>40	7	109	79-160	16	119	39-155

\* broj uzoraka.



**Slika 3.14.** Maseni udio Ca, Sr i Zn u arheološkim kostima muškaraca i žena. Apcisa predstavlja metale (Ca x 10<sup>4</sup>, Sr i Zn). Ordinata predstavlja median pojedinog metala izraženog u mg/kg.

**Tablica 3.27.** Kruscal-Wallisov test za životnu dob kod muškaraca i žena

		<b>Muškarci</b>	<b>Žene</b>
<b>Ca</b>	$\chi^2$	0,512	1,255
	P	0,774	0,534
<b>Sr</b>	$\chi^2$	0,008	6,803
	P	0,996	<b>0,033</b>
<b>Zn</b>	$\chi^2$	4,012	1,936
	P	0,135	0,380
<b>Sr/Ca</b>	$\chi^2$	0,100	4,847
	P	0,951	0,089
<b>Zn/Ca</b>	$\chi^2$	4,917	1,762
	P	0,086	0,414

Uporabom Kruscal-Wallisovog neparametrijskog statističkog testa za tri varijable određena je statistička značajnost (80). Rezultati su prikazani u tablici 3.27. Kod muškaraca nije dokazana statistički značajna razlika ni kod jednog metala; međutim, test je potvrdio statistički značajne razlike za raspodjelu stroncija kod žena u ovisnosti o životnoj dobi ( $\chi^2 = 6,803$ ;  $df = 2$ ;  $P = 0,033$ ). Žene iz dobne skupine 26-39 godina imaju veće vrijednosti Sr (481 mg/kg) od druge dvije dobne skupine. Omjer Sr/Ca kod žena ( $\chi^2 = 4,847$ ;  $df = 2$ ;  $P = 0,089$ ), te omjer Zn/Ca kod muškaraca ( $\chi^2 = 4,917$ ;  $df = 2$ ;  $P = 0,086$ ) su granično značajni ( $P < 0,10$ ).

### 3.6. STATISTIČKA OBRADA REZULTATA ARHEOLOŠKIH KOSTIJU DJECE

Uzimajući u obzir različitosti između dvije lokacije statistički je obrađeno 19 uzoraka arheoloških kostiju djece za Naklice i Ostrovicu, životne dobi od 0 do 15 godina. Rezultati analize za uzorke arheoloških kostiju djece navedeni su u tablici 3.28.

Median Sr kod djece iznosi 380 mg/kg i sličan je srednjoj vrijednosti za skupinu muškaraca (385 mg/kg), dok se median Ca ( $32,87 \times 10^4$  mg/kg) ne razlikuje od mediana za skupinu žena ( $32,80 \times 10^4$  mg/kg). Međutim, median masenog udjela Zn (85 mg/kg) kod djece niži je od obje spomenute skupine. Izrazito niske vrijednosti Zn ( $35,06$  mg/kg) i omjera Zn/Ca ( $0,11 \times 10^{-3}$  mg/kg) zabilježene su za kosti djece s lokacije Naklice.

Usporedne vrijednosti pojedinih metala i njihovih omjera kod djece prema arheološkoj lokaciji obrađene su statistički pomoću Mann-Whitneyevog testa, a prikazane su u tablici 3.29. Za navedene podatke, u kojima je statistička značajnost  $P < 0,05$  test je dokazao da se statistički značajno razlikuju između dvije arheološke lokacije. Usporedba odraslih (tablica 3.14. i tablica 3.15.) i djece (tablica 3.28.) iz istih arheoloških lokacija pokazuje veliku sličnost. Utvrđena statistička značajnost ( $P < 0,05$ ) kod djece prema lokaciji za sve navedene metale (osim Pb, Cd, Sr i Cu) odgovara onoj kod odraslih. Analizom dobivene vrijednosti prikazane su grafički za Ca, Sr, Zn, Sr/Ca, Zn/Ca (slika 3.15.).

**Tablica 3.28.** Statistička obrada podataka za arheološke kosti djece (mg/kg suhe tvari; N =19)

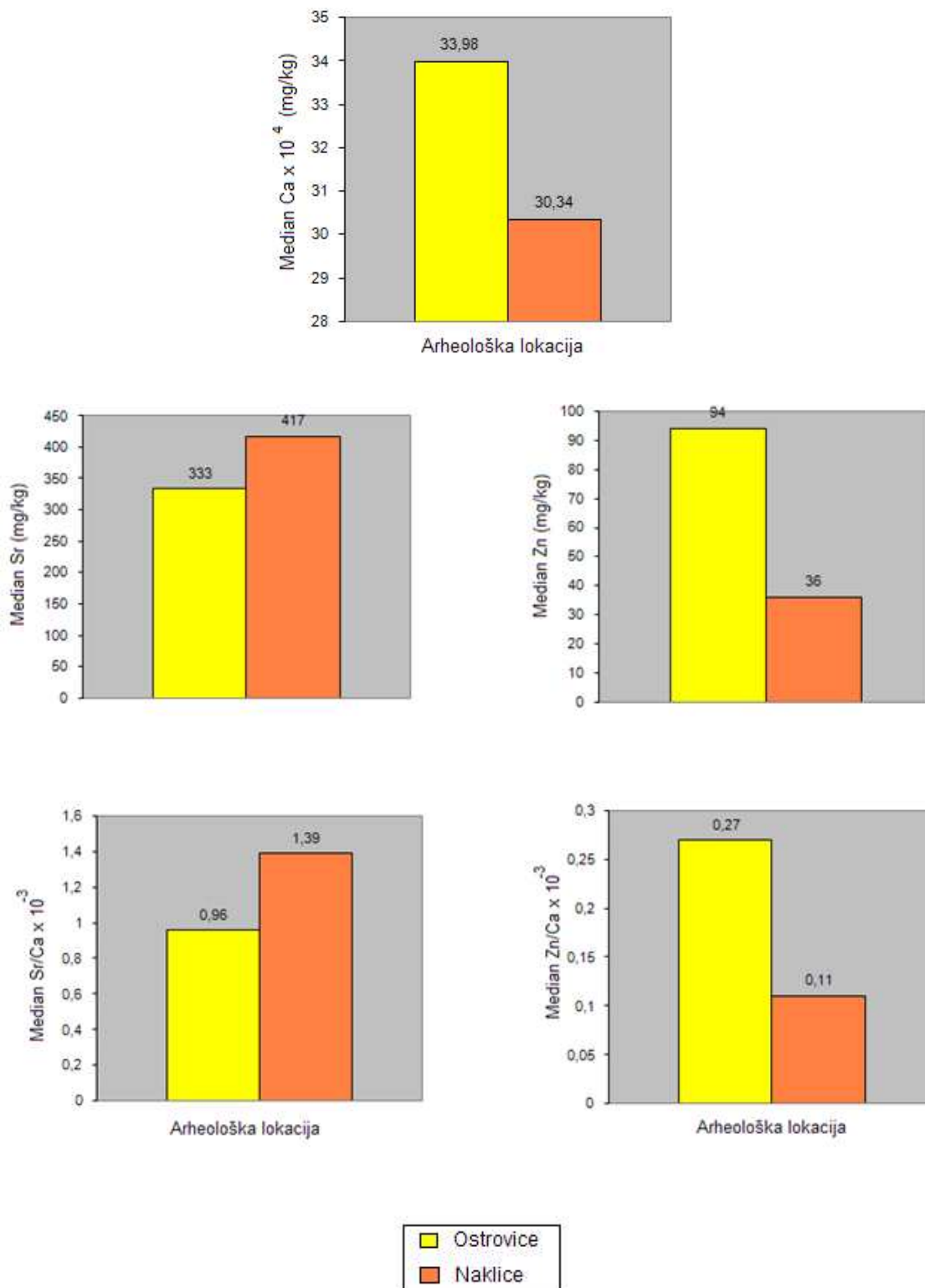
	<b>Pb</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>	<b>Ca</b> <b>x 10<sup>4</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>
<b>Mean</b>	0,726	0,083	0,0133	32,09	385,5	84,62	5,31	757	60,19
<b>SD</b> *	0,427	0,074	0,0140	2,83	102,3	63,86	7,26	1064	244
<b>SE</b> †	0,098	0,017	0,0032	0,65	23,5	14,65	1,67	86,45	19,83
<b>Median</b>	0,747	0,057	0,0073	32,87	380	85,00	3,23	757	16,80
<b>Minimum</b>	0,061	0,001	0,0017	24,17	202	14,2	0,19	428	1,83
<b>Maksimum</b>	1,420	0,236	0,0529	35,72	600	288	33,18	69	296,98

\* standardna devijacija.

† standardna pogreška.

**Tablica 3.29.** Mann-Whitneyev test za raspodjelu metala kod djece prema lokaciji

<b>Median metala</b>	<b>Lokacija Ostrovice (N = 11)</b>	<b>Lokacija Naklice (N = 8)</b>	<b>z-vrijednost</b>	<b>Statistička značajnost (P)</b>	<b>Odnos između lokacija</b>
Pb	0,684	0,917	-0,908	0,395	-
Cd	0,0656	0,0690	-0,165	0,904	-
Hg	0,0042	0,0213	-3,633	0,000	N > O
Ca	33,98 x 10 <sup>4</sup>	30,34 x 10 <sup>4</sup>	-2,974	0,003	O > N
Sr	333	417	-1,529	0,126	-
Zn	94	36	-2,561	0,009	O > N
Cu	2,96	3,37	-0,578	0,600	-
Fe	232	628	-2,229	0,026	N > O
Mn	11,5	83,27	-3,633	0,000	N > O
Sr/Ca	0,96	1,39	-2,355	0,019	N > O
Zn/Ca	0,27	0,11	-2,483	0,012	O > N
Fe/Mn	28,2	9,14	-2,973	0,002	O > N



**Slika 3.15.** Raspodjela metala u arheološkim kostima djece prema arheološkoj lokaciji. Vrijednosti iznad stupca označavaju median masenog udjela pojedinog metala (mg/kg).

#### 4. RASPRAVA

Kvaliteta i količina unesenih metala u organizam čovjeka značajno se mijenjala tijekom stoljeća. U studiji su analizirane dvije skupine metala: toksična (olovo, kadmij i živa) koja ukazuje na promjene zagađenja okoliša i skupina ostalih arheološki važnih metala (bakar, kalcij, cink, mangan, stroncij i željezo) koja daje podatke o ishrani i životnim navikama pojedine populacije.

Usporedba rezultata arheoloških i recentnih kostiju ukazuje na višu koncentraciju olova u recentnim uzorcima kostiju, što je u skladu s razvojem civilizacije i industrijalizacije. Analitički određene koncentracije stroncija i cinka značajno se razlikuju u arheološkim uzorcima u odnosu na koncentracije u recentnim kostima, a posljedica su različitih prehrambenih navika. U radu je dokazana statistički značajna razlika koncentracije cinka i stroncija u arheološkim kostima muškaraca i žena. Koncentracije cinka više su kod muškaraca, dok su koncentracije stroncija više kod žena. Navedene razlike između spolova posljedica su različite ishrane, socijalnih prilika, ali i drugačijih metaboličkih promjena u tijelu žena (52, 83).

Utvrđene koncentracije metala u arheološkim kostima važan su dokaz povijesnim činjenicama. Koriste se kao dopuna ostalih bioarheoloških analiza (spol, dob, trauma i dr.) kako bi se dobila bolja predodžba o kvaliteti i uvjetima života arheološke populacije. Studija je obuhvatila analize metala na kosturnim ostacima starohrvatskih groblja: Naklice, Bribira i Svećurja iz perioda 9. st. Analizom utvrđene koncentracije metala i njihov međuosobni odnos u arheološkim kostima s navedenih arheoloških lokacija dopuna su dosadašnjih spoznaja o srednjovjekovnoj populaciji s područja južne Dalmacije.

#### 4.1. KONCENTRACIJE TOKSIČNIH METALA ( Pb, Cd i Hg)

Određivanje koncentracije toksičnih metala u recentnim kostima ukazuje na izloženost „suvremenog“ čovjeka štetnim utjecajima iz onečišćenog okoliša, dok određivanje ovih metala u arheološkoj studiji može poslužiti za donošenje zaključaka o načinu života neke populacije (npr. primjena olovnih posuda u romanskom razdoblju).

Olovo je toksičan metal koji u obliku olovnog fosfata ima izrazitu sposobnost nakupljanja u kostima, poglavito u onim kostima koje brže rastu (*femur i tibija*). Vrlo sporo se izlučuje iz organizma. U studijama o toksičnim metalima i njihovom štetnom utjecaju na čovjeka, olovo je najvažniji pokazatelj izloženosti toksičnim metalima (16, 31, 55).

Premda su kadmij i živa također dva vrlo toksična metala, njihova apsorpcija i eliminacija u ljudskom organizmu drugačija je od olova. Ako je ljudski organizam izložen manjim koncentracijama kadmija i žive, lakše će ih i brže eliminirati iz tijela nego olovo. Niske koncentracije kadmija, koji se tijekom života unesu u organizam vezuju se za metalotionein i akumuliraju u jetri i bubrezima, te se odatle dijelom eliminiraju iz organizma. Međutim, tek pri unosu i/ili dužem izlaganju višim koncentracijama kadmija organizam ga ne može u potpunosti eliminirati, pa ga pohranjuje u koštanom i mišićnom tkivu (27, 28, 33).

U našim ispitivanjima željeli smo dokazati da je sadržaj toksičnih metala viši u skupini recentnih kostiju. Provedena usporedna analiza dokazala je viši maseni udio olova (median Pb 4,42 mg/kg) za skupinu recentnih kostiju, s rasponom vrijednosti od 1,08 – 15,83 mg/kg, od mediana olova u arheološkim kostima Pb = 0,61 mg/kg (tablica 3.6. i 3.7.). To potvrđuje očekivanu pretpostavku da je današnji čovjek više izložen štetnom utjecaju olova. Međutim, rezultati provedenih analitičkih ispitivanja druga dva toksična metala (Cd i Hg) nisu dokazali očekivane povećane vrijednosti u recentnim kostima. Utvrđeni maseni udjeli kadmija i žive u recentnim kostima (median Cd = 0,010 mg/kg; median Hg = 0,003 mg/kg) niži su od masenih udjela u arheološkim kostima (median Cd = 0,047 mg/kg; median Hg = 0,006 mg/kg).



Utvrđene vrijednosti kadmija i žive u arheološkim kostima povećane su u odnosu na recentne kosti, ali treba istaknuti i to da su niže od analitički utvrđenih koncentracija navedenih metala u zemlji. Objašnjenje za povećane vrijednosti Cd i Hg u arheološkim kostima su naknadna zagađenja arheoloških kostiju uslijed promjena u tlu (*dijageneze*). (Poglavlje 4.3.).

**Tablica 4.1.** Usporedba rezultata toksičnih metala u recentnim kostima s rezultatima drugih istraživača (16, 17, 23)

Metali (mg/kg)	Ovo istraživanje *	Baranovska †	Gonzalez-Reimers ‡	Jurkiewicz
<b>Pb</b>	1,08-15,83	20-200	5,65 – 56,61	0,5-18,3
<b>Cd</b>	0,01-0,15	0,40-1,50	0,17-1,13	0,10-5,4
<b>Hg</b>	0,001-0,074	-	-	-

\* rezultati iz ove studije.

† Baranovska, 1995. (16)

‡ Gonzalez-Reimers, 2005. (23)

|| Jurkiewicz, 2004. (17).

U radovima Baranovske, Gonzalez-Reimers, te Jurkiewicz i suradnika prikazani su rezultati koncentracija olova i kadmija analiziranih u *femurima* i *tibiama* recentnih kostiju iz izrazito industrijskih sredina. Usporedbom tih rezultata s rezultatima za recentne kosti iz naše studije uočeno je da su koncentracije ispitivanih metala niže u analiziranim uzorcima iz naše studije (tablica 4.1). (16, 17, 23).

Kontrolna skupina iz naše studije ne pripada isključivo jednoj industrijskoj regiji; radi se o mješovitoj skupini koju čini stanovništvo različitih primorskih krajeva Dalmacije. Ako bi se analizirali uzorci recentnih kostiju s točno određene industrijske regije u Hrvatskoj, rezultati toksičnih metala (Pb, Cd i Hg) vrlo vjerojatno bi bili drugačiji.

Baranowska i suradnici (1995.) su analizirali dvije skupine recentnih kostiju odrasle populacije. Obje skupine pripadaju regiji Gornja Šleska u Poljskoj; međutim, prva skupina (N=25) pripada području s razvijenom teškom industrijom (metalurgija, proizvodnja čelika i sl.), dok druga (N=10) skupina pripada urbanoj sredini s manje razvijenom industrijom. Dokazali su vrlo visoke vrijednosti (Pb 20-200 mg/kg) za obje

ispitane skupine, ali sa znatno višim vrijednostima u industrijski razvijenijem području. Vrijednosti Cd bile su također povišene (0,40-1,50 mg/kg) (16).

Jurkiewicz (2004.) objavljuje studiju o analizi *femura* recentnih kostiju iz urbanih poručja Južne (N = 26) i Središnje Poljske (N =12). Utvrđene vrijednosti Pb bile su u rasponu od 0,5- 18,3 mg/kg. Najviše vrijednosti Pb pronađene su u skupini iz Krakowa, gdje je zabilježena i najviša koncentracija olova u zraku. U istoj studiji istodobno je zabilježena i najviša vrijednost Cd (0,10-5,4 mg/kg) (17).

Gonzalez-Reimers i suradnici (2005.) objavljuju studiju u kojoj uspoređuju arheološke kosti s područja El Hierro, Kanarski Otoci, s kontrolnom skupinom „suvremenog“ čovjeka. Skupinu recentnih kostiju sačinjavali su uzorci dijelova *epifize tibije* izuzete od populacije s područja urbane regije Tenerife. Rezultati koncentracija Pb i Cd iz njihove studije bili su viši od vrijednosti dobivenih našom studijom (23).

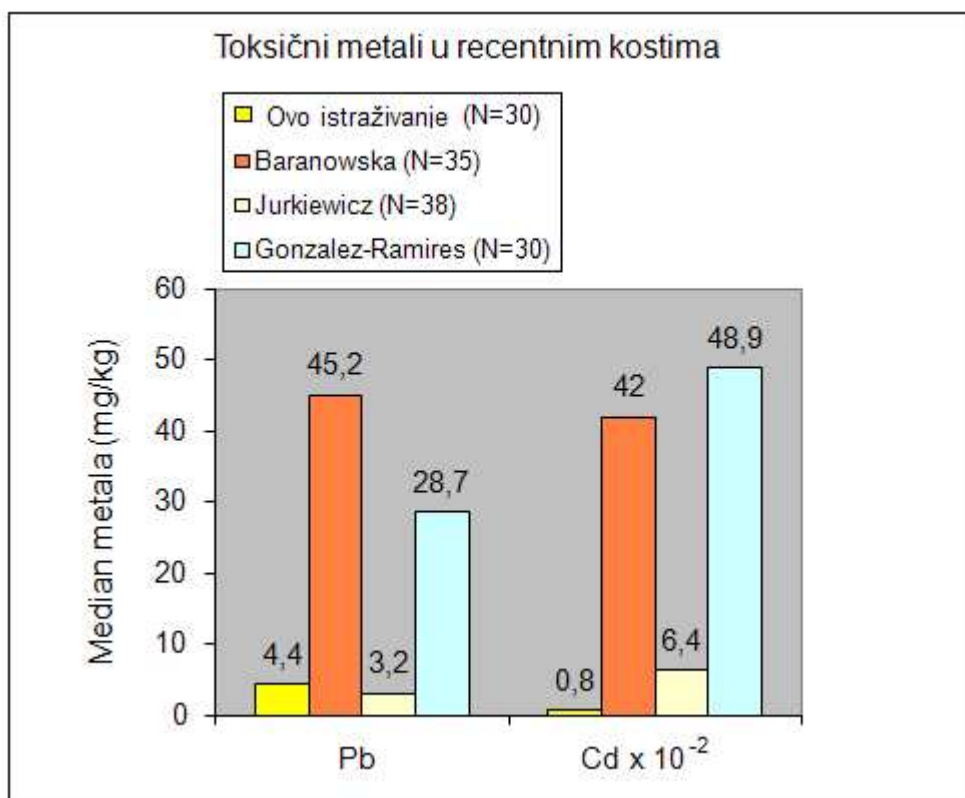
U navedenim studijama nije bilo određivanja žive u recentnim kostima. Međutim, prema podacima iz literature (49) zastupljenost žive u recentnim kostima iznosi približno ~ 0,5 mg/kg, što je daleko više od utvrđenih vrijednosti recentnih kostiju iz naše studije.

Na slici 4.1. prikazane su srednje vrijednosti (median) za olovo i kadmij u recentnim kostima iz različitih studija, u kojima je obrađen sličan broj recentnih uzoraka (30-38). U našoj studiji, median olova (4,4 mg/kg) je znatno niži od vrijednosti dobivene u studiji Baranowske (45,2 mg/kg) te studiji Gonzalez-Ramires (28,7 mg/kg). Međutim, sadržaj olova nešto je viši od rezultata dobivenih u studiji Jurkiewicza (3,2 mg/kg). Analizom utvrđena vrijednost za kadmij (0,8 mg/kg) najniža je od svih vrijednosti iz navedenih studija (16, 17, 23).

Prema podacima iz literature (49), zastupljenost toksičnih metala u recentnim kostima iznosi približno:

- olovo 3-30 mg/kg ,
- kadmij 2 mg/kg,
- živa 0,5 mg/kg.

Uspoređujući podatke o toksičnim metalima (Pb, Cd i Hg) u recentnim kostima iz literature (49) i rezultate drugih autora, koncentracije olova i kadmija iz naše studije znatno su niže od rezultata dobivenih drugim, prethodno spomenutim studijama (slika 4.1.) (16, 17, 23).



**Slika 4.1.** Raspodjela olova i kadmija u recentnim kostima

Premda su rezultati kadmija navedeni u našoj studiji, određeni u arheološkim kostima, viši od rezultata iz analiziranih uzoraka recentnih kostiju, u usporedbi s rezultatima drugih studija oni su znatno niži. Koncentracije Pb i Cd utvrđene u arheološkim kostima starohrvatske populacije (9.st.) znatno su niže od dobivenih rezultata recentnih kostiju iz urbanih sredina koje su objavili drugi istraživači (16, 17, 23). Takav odnos metala ukazuje da je izloženost toksičnim metalima „suvremenog“ čovjeka značajno viša u odnosu na arheološku populaciju.

U bioarheološkim studijama analize toksičnih metala najčešće su obuhvaćale određivanje olova u arheološkim kostima (35-39, 41, 44). Istodobno znatno je manji broj objavljenih radova s vrijednostima za kadmij u arheološkim kostima (39, 41, 44).

Određivanje olova u bioarheološkim studijama iznimno je važno za arheološku populaciju koja je koristila posuđe s olovnom glazurom.

Rezultati iz studije Pyatt i suradnika (2005.) pokazuju znatno više koncentracije olova od analiziranih arheoloških kostiju iz ove studije. Oni su, naime, analizirali kosturne ostatake iz brončanog i romanskog doba. Navedena arheološka populacija koristila je posude za piće s olovnim glazurama, što je bio uzrok izrazito visokih koncentracija olova u kostima (*human femur* 170 - 196 mg/kg) iz tog doba (38). Zbog sličnih razloga, Nakashima i suradnici (2010.) također su zabilježili visoke vrijednosti olova (Pb 313 mg/kg) u arheološkim kostima djece samuraja iz Edo perioda 1600.-1867. u Japanu (84).

Utvrđene vrijednosti olova u kostima starohrvatske arheološke populacije daleko su ispod tih vrijednosti. Živjeli su teškim životom, u oskudici i neimaštini, a arheološki predmeti pronađeni uz grobove ne upućuju na primjenu posuda s olovnim glazurama (85).

Rezultati koncentracija olova (raspon Pb 0,02-14,76 mg/kg) analizirani u arheološkim kostima studije Gonzales-Reimersa (2005.) s područja El Hairo, Kanarski Otoci, sličnih su vrijednosti kao i rezultati naše studije (raspon Pb 0,002- 16,4 mg/kg), dok su vrijednosti kadmija u navedenoj studiji viši (raspon Cd 0,003-2,56 mg/kg) od dokazanih koncentracija kadmija u našoj studiji (raspon Cd 0,001-0,459 mg/kg) (23).

Ni u jednoj od prethodno spomenutih studija nije bila analizirana koncentracija žive. Yamada i suradnici (1997.) analizirali su koncentraciju žive u arheološkim kostima iz 7. st., iz Kofun razdoblja u Japanu (tablica 4.2.). Studija je obuhvatila populaciju koja je u to vrijeme intenzivno koristila crvenu boju u kozmetici pri ukopnim ceremonijama, a koja je sadržavala velike količine žive i željeza. Analizirane arheološke kosti sadržavale su živu u rasponu 100 - 2000 mg/kg (42). U našoj studiji median Hg u arheološkim kostima iznosio je 0,0056 mg/kg, a u recentnim 0,0030 mg/kg. Obje vrijednosti su daleko niže od one koju navodi Yamada (42).

**Tablica 4.2.** Rezultati toksičnih metala u arheološkim kostima (mg/kg) iz različitih vremenskih razdoblja i geografskih područja

	Vuorinen *	Shafer <sup>†</sup>	Gonzalez-Reiemers <sup>‡</sup>	Yamada <sup>  </sup>	Ovo istraživanje <sup>§</sup>
<b>Povijesno razdoblje</b>	Željezno doba- Italija	Željezno doba - Njemačka	Razdoblje prehispanik - Španjolska	Kofun razdoblje- Japan	Stari vijek - Hrvatska
	8.- 6. st. pr.Krista	8. – 4. st. pr. Krista	4. - 2. st. pr. Krista	7.st.	9.st.
<b>Pb</b>	13,4-89,2	0,01-5,47	0,02-14,76	-	0,002-16,40
<b>Cd</b>	-	0,006-0,703	0,003-2,560	-	0,001-0,459
<b>Hg</b>	-	-	-	100-2000	0,001-0,170

\* Vuorinen, 1990. (37).

† Shafer, 2005. (41).

‡ Gonzalez-Reiemers, 2005. (23).

|| Yamada, 1997.(42).

§ rezultati iz ove studije.

#### 4.2. KONCENTRACIJE OSTALIH ARHEOLOŠKI ZNAČAJNIH METALA (Ca, Sr, Zn, Cu, Fe i Mn)

U okviru bioarheoloških studija, određivanja koncentracija metala prvenstveno obuhvaćaju Ca, Sr, Zn, Cu, te njihovih omjera Sr/Ca i Zn/Ca. Njihovo određivanje u arheološkim kostima primjenjuje se kao pokazatelj načina prehrane ispitivane populacije. Osim već navedenog određivanja bakra, njegova analiza u arheološkim kostima iz brončanog doba važna je zbog njegove intenzivne uporabe u prošlosti. Koncentracije Fe i Mn u arheološkim kostima koriste se za određivanje očuvanosti kosti.

U različitoj vrsti hrane (biljnog ili životinjskog podrijetla) sadržaj Ca, Sr, Zn, Cu, te njihovih međusobnih omjera se razlikuje. Zastupljenost navedenih metala u različitoj vrsti hrane (grupe namirnica) navedena je u tablici 1.2. (34).

Uzimajući u obzir karakteristike navedenih metala, njihovu zastupljenost u određenoj vrsti hrane i koncentraciju u osteološkim ostacima, te druge arheološke značajke na osteološkim ostacima (analiza zubala i sl.), može se zaključiti o vrsti prehrane određene populacije (34, 86, 87).

Kalcij se uglavnom unosi u organizam mliječnom hranom te leguminozama. Stroncij je visoko zastupljen u hrani biljnog podrijetla. Osim stroncija kao pojedinačnog elementa, vrlo važan je omjer stroncija i kalcija. Koristi se kao dobar pokazatelj izvora kalcija. U svim studijama o prehrani arheološke populacije, uz podatke o kalciju i stronciju navodi se i njihov omjer.

Runia (1987.) je objavio studiju u kojoj se isključivo bavio omjerom stroncija i kalcija u biljkama koje su bile važne za prehranu populacije iz arheološkog razdoblja. Utvrdio je da su najviše vrijednosti omjera Sr/Ca pronađene u žitaricama ječma i raži ( $1,34-2,07 \times 10^{-4}$ ), dok su vrijednosti omjera Sr/Ca za lisnato povrće bile znatno niže ( $0,30-0,65 \times 10^{-4}$ ) (88). Slične zaključke navode i drugi autori (tablica 1.2.) (34, 52, 89).

Cink je element samo jednog oksidacijskog stanja (+2), stabilan je u tlu, a iznimno je važan za arheološka ispitivanja. Ljudskom organizmu je neophodan. Najzastupljeniji je u crvenom mesu, te u žitaricama i leguminozama. Međutim, cink unesen biljnom hranom s povećanom fitinskom kiselinom stvara netopljivi cinkov fitat, koji organizam ne može apsorbirati. Zastupljenost cinka u voću i povrću je slaba. Nizak sadržaj cinka u kostima ukazuje na prehranu sa smanjenom količinom hrane animalnog podrijetla. Bakar je esencijalan metal važan za čovjeka. Zastupljen je u gotovo svim namirnicama. Poput cinka, njegova apsorpcija iz žitarica i leguminoza je znatno smanjena zbog prisustva fitinske kiseline. Međutim, za razliku od cinka, bakar nije toliko stabilan u tlu. Stoga se koncentracija bakra u arheološkim kostima ne može uzeti kao isključiv pokazatelj prehrane. U prošlosti je često korišten metal (brončano doba). Na arheološkim nalazištima uz osteološku građu mogu se naći razni predmeti od bronce (posude, nakit, nožići i sl.) (54).

Starohrvatski čovjek je raspolagao hranom koja mu je u vrijeme srednjeg vijeka bila dostupna. Koristio je raspoložive prirodne resurse. U to vrijeme neke biljke još mu nisu bile poznate, kao npr. krumpir, kukuruz, riža, šećer, a samim tim ni dostupne za prehranu (69, 90).

Prema zabilježenim arheološko-antropološkim spoznajama, uvjeti života starohrvatske populacije bili su iznimno teški, bremeniti neimaštinom i gladi. Raspolagali su s manje plodnog tla za uzgoj poljoprivrednih kultura (pšenica, ječam), a nedostajali su joj i travnate površine za prehranu stoke. Iako blizu mora nisu dovoljno iskoristavali ni morske resurse (68). Analize životinjskih ostataka prikupljenih s nalazišta iz primorske regije pokazuju da nema ostataka ribljih kostiju, kao ni oruđa za ribolov (68, 69).

Dosadašnje arheološko-antropološke spoznaje upućuju na zaključke o prehrani siromašnoj namirnicama animalnog podrijetla, odnosno većim unosom hrane biljnog podrijetla. Jedan od dokaza je i vrlo visoka učestalost karijesa zabilježena na starohrvatskim arheološkim nalazištima, što također upućuje na način i vrstu prehrane. Naime, povećana učestalost karijesa starohrvatske populacije posljedica je većeg unosa hrane bogatije ugljikohidratima (škrob i šećer), koji su prvenstveno nalaze u žitu, ječmu i pšenici. Veći broj karijesa zabilježen je kod žena, što upućuje na razlike u socijalnim prilikama (54, 69). Prema arheološko-antropološkim ispitivanjima kod starohrvatske populacije zabilježena je visoka učestalost *cribra orbitalia*, te jake abrazije zubala (slika 4.2.). Zbog uporabe zubi umjesto oruđa za trganje nedostaju centralni sjekutići i očnjaci, a uočeni su kao posljedica karijesa i brojni defekti na kruni ili korijenu zuba.

Rezultati obrađenih metala iz naše studije potvrđuju navedene spoznaje. U tablici 4.3. prikazan je usporedni prikaz koncentracija metala određenih u arheološkim i recentnim kostima (Ca, Sr, Zn, Cu omjeri Sr/Ca i Zn/Ca) s vrijednostima tih metala i omjera u određenoj hrani (animalnog podrijetla-meso i mlijeko; biljnog podrijetla – leguminoze i žitarice).



**Slika 4.2.** Istrošeno zubalo osteoloških ostataka s arheološke lokacije Naklice.

**Tablica 4.3.** Usporedba koncentracije metala i njihovih omjera u analiziranim femurima s približnim vrijednostima istih metala u hrani (mg/kg)

<i>Femuri</i>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Sr/Ca<sup>*</sup></b> <b>x 10<sup>-3</sup></b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn/Ca<sup>*</sup></b> <b>x 10<sup>-3</sup></b>
Recentne kosti <sup>†</sup>	24,65 x 10 <sup>4</sup>	157	0,65	124	0,82	0,50
Arheološke kosti <sup>†</sup>	33,97 x 10 <sup>4</sup>	395	1,14	111	3,01	0,32
Kosti (Ostrovica) <sup>†</sup>	34,49 x 10 <sup>4</sup>	371	1,04	121	2,37	0,35
Kosti (Naklice) <sup>†</sup>	32,60 x 10 <sup>4</sup>	418	1,23	65,9	5,64	0,19
<b>HRANA:</b>						
Meso ‡	200	1,1	5,5	43	2,1	-
Mlijeko ‡	9600	0,5	0,5	3,8	0,4	-
Leguminoze ‡	2120	4,7	2,2	28,5	5,4	-
Žitarice ‡	700	2,0	2,9	50	4,6	-

\* izražena vrijednost nema mjernu jedinicu.

† podatci se odnose na sve analizirane arheološke uzorke kostiju.

‡ podatci iz literature (34).



Arheološka populacija hranila se prilično jednoličnom vrstom hrane. Međutim, za razliku od starohrvatskog, suvremeni“ čovjek ima na raspolaganju različitu vrstu hrane, veći izbor raznovrsnih namirnica, a podjednako su mu dostupne biljna i životinjska hrana.

Koncentracija Ca, Sr i njihovog omjera Sr/Ca u kostima „današnjeg“ i starohrvatskog čovjeka se značajno razlikuje. Visok omjer u arheološkoj populaciji (posebno za lokaciju Naklice) upućuje na prehranu leguminozama i žitaricama. Naime visoka vrijednost omjera Sr/Ca posljedica je vrlo visokih vrijednosti stroncija (posebno za lokaciju Naklice). Kada se utvrđeni omjer u kostima usporedi s pojedinim namirnicama može se zaključiti sljedeće: visok stroncij i omjer Sr/Ca imaju leguminoze i žitarice. U mesu je taj omjer visok, ali je istodobno vrijednost stroncija niska, dok je u mlijeku omjer Sr/Ca najniži zbog izrazito niskog stroncija u toj hrani. Iz navedenog proizlazi da je u prehrani starohrvatske populacije prevladavala biljna hrana.

U tablici 4.3. navedeni su podatci o koncentraciji cinka, te omjera Zn/Ca. Vrijednosti za cink su prikazane usporedno u kostima i hrani, dok podatke za njihov omjer u hrani Schutkowski ne navodi (34).

Vrijednosti omjera Zn/Ca u analiziranim kostima pokazuju obrnuto proporcionalan odnos od omjera Sr/Ca. Naime, za recentne kosti vrijednost omjera Zn/Ca je najviša, dok je istodobno vrijednost omjera Sr/Ca najmanja. U kostima s arheološke lokacije Naklice analizom dobiveni omjer Zn/Ca je najniži, ali je istodobno omjer Sr/Ca najviši. Kada se prikazani rezultati analiziranih metala u kostima usporede s pojedinom vrstom hrane, mogu se potvrditi već izneseni zaključci. Naime, nizak omjer Zn/Ca posljedica je smanjenog unosa cinka. Premda leguminoze i žitarice sadrže znatne količine cinka, njegova je resorpcija zbog fitinske kiseline slaba (tablica 4.3.).

Bakar je element koji je u odnosu na cink i stroncij znatno podložniji promjenama u tlu. Ako se njegova koncentracija u arheološkim kostima usporedi s vrijednostima u hrani, može se uočiti da više vrijednosti bakra ima hrana biljnog podrijetla. Međutim, njegova resorpcija u organizmu je slabija zbog fitinske kiseline u biljnoj hrani, slično kao i kod cinka.

U našoj studiji median analiziranih vrijednosti za bakar (3,01 mg/kg) u arheološkim kostima je viši od mediana (0,82 mg/kg) u recentnim kostima. Prema

literaturi, koncentracija bakra u kostima iznosi od 1-25 mg/kg (49). Iz analiziranih podataka ne može se zaključiti o nekim većim razlikama između arheoloških i recentnih kostiju. Međutim, raspon u arheološkim kostima (0,05 – 72,9 mg/kg) je znatno veći od raspona u recentnim kostima (0,03 - 4,45 mg/kg). Uz neke analizirane uzorke arheoloških kostiju u kojima je određena viša koncentracija bakra, pronađeni su predmeti od bronce, koji su u njima mogli uvjetovati taj porast (90).

Razlike u raspodjeli metala su očite između recentnih i arheoloških kostiju. Međutim postoje razlike i unutar dviju arheoloških lokacija (Ostrovica i Naklice). Za razliku od drugih ispitivanih skupina, rezultati dobiveni za lokaciju Naklice pokazuju vrlo nizak sadržaj cinka (65,9 mg/kg) i visok sadržaj stroncija (418 mg/kg), što ukazuje na iznimno teške životne uvjete ove skupine. Povećani omjer Sr/Ca ( $1,23 \times 10^{-3}$ ) ukazuje da je u njihovoj prehrani uglavnom bila zastupljena hrana biljnog podrijetla. Također, zbog premalog unosa hrane životinjskog podrijetla - mesa omjer Zn/Ca bio je izrazito nizak ( $0,19 \times 10^{-3}$ ) (tablica 4.3.).

Tijekom povijesti se način prehrane mijenjao, a bio je uvjetovan socijalnim i ekološkim prilikama, izmjenama flore i faune, te migracijama stanovništva. Analitički dobivene koncentracije Ca, Sr i Zn u arheološkim kostima dobri su pokazatelji socijalnih prilika i prehrambenih navika. Objavljeno je više radova koji proučavaju isključivo prehranu arheološke populacije (34, 52, 66, 87, 91). Uspoređujući naše rezultate s njima može se uočiti sličnost.

Schutowski (1999.) analizira arheološke kosti iz razdoblja 6.- 8. st. s područja sjeverozapadne Njemačke. Dobiveni rezultati pokazali su visok sadržaj Sr (528 mg/kg) te povećani omjer Sr/Ca ( $1,44 \times 10^{-3}$ ). Takvi rezultati su prvenstveno posljedica unosa žitarica (34). Rezultati te studije su veći od rezultata za Sr i omjer Sr/Ca dobivenih našom studijom.

Dobrovolskaya (2005.) analizira razlike u prehrani arheološke populacije s različitih geografskih područja, kroz više različitih skupina od kasnog paleolitika do neolitika. U njevoj studiji skupina s najlošijom ishranom ima izrazito niske vrijednosti cinka (81,13 mg/kg), dok skupina koja je živjela uz jezero i čija je prehrana sadržavala uglavnom ribu ima više vrijednosti Zn (115 mg/kg) (66).

U našoj studiji analizirani su, uz dosad navedene metale, još željezo i mangan. Karakterizira ih velika pokretljivost u tlu, a mangan uz to ima i velik broj oksidacijskih stanja. Ne mogu se smatrati relevantnim u rekonstrukciji prehrane upravo zbog navedenih svojstava. Njihove vrijednosti u arheološkim kostima uvijek su izrazito više od vrijednosti u recentnim kostima. Prema literaturi za recentne kosti raspon željeza iznosi 3-380 mg/kg, a za mangan 0,2-100 mg/kg (49). Analizirane arheološke kosti u ovoj studiji imaju raspon željeza od 11-29 787 mg/kg, dok je raspon mangana od 0,4-684 mg/kg.

Analizom utvrđene vrijednosti za željezo i mangan u arheološkim kostima niže su od vrijednosti koje su analizirali Vuornien i suradnici (1990.) (Fe 5 060-30 500 mg/kg; Mn 169-3 800 mg/kg) (37).

Željezo i mangan su dva metala izražene korelacije. Našom studijom je dokazana jaka pozitivna korelacija između željeza i mangana za sve ispitane skupine (recentne i arheološke kosti). Primjenom Spermanovog koeficijenta statistički je dokazano da s povećanjem koncentracije željeza, raste koncentracija mangana (pozitivna korelacija). Vrijednost Spermanovog koeficijenta za recentne kosti (Fe-Mn) iznosi  $r_s = 0,472$ ;  $P = 0,008$ , dok za arheološke kosti (Fe-Mn) iznosi  $r_s = 0,855$ ;  $P = 0,000$ .

Koncentracije željeza i mangana važni su pokazatelji očuvanosti arheoloških kostiju. Kostiju koje nisu dobro očuvane imaju vrlo visok sadržaj oba metala (tablica 1.3.) (37). U našoj studiji kako bi sve vrijednosti bile usporedive, analizirani su isključivo dobro očuvani *femuri*. Za razliku od te skupine, u skupini Svećurje, koja zbog premalog broja očuvanih *femura* nije statistički obrađena, nalaze se uzorci s visokom vrijednosti ovih metala (Fe 10 687 – 29 787 mg/kg; Mn 420 - 684 mg/kg). Utvrđeni podatci mogu se usporediti s zaključcima koje iznosi Vuornien (1996.). On obrađuje kosti različite očuvanosti, gdje one najlošije imaju visok sadržaj oba metala (Fe 9 157 mg/kg; Mn 1 799 mg/kg) (36).

U našoj studiji dokazali smo negativnu korelaciju između željeza i kalcija za arheološke kosti ( $r_s = -0,419$ ;  $P = 0,000$ ), što bi značilo da s porastom koncentracije željeza opada koncentracija kalcija. Utvrđena negativna korelacija između željeza i

kalcija iz naše studije podudara se s vrijednostima korelacija koje navode drugi autori, 35, 37,45).

Vuornien u svojoj studiji dokazuje negativnu korelaciju između željeza i kalcija ( $r_s = -0,565$ ;  $P < 0,01$ ) (35), a također i Jankuhn ( $r_s = -0,360$ ;  $P < 0,01$ ) (45).

Ispitivanja korelacija dovela su do još jednog zanimljivog zaključka. Naime, u našoj studiji u recentnim kostima dokazana je negativna korelacija između olova i cinka ( $r_s = -0,442$ ;  $P = 0,014$ ), što bi značilo da s rastom koncentracije olova u recentnim kostima opada koncentracija cinka. Ovaj zaključak potvrđuje dosadašnje znanstvene tvrdnje da nedostatak cinka u organizmu pojačava apsorpciju olova (27, 49).

### 4.3. PROBLEMI DIJAGENEZE

Arheološke kosti su vrijedna riznica podataka o određenoj populaciji; međutim kontaminacija i dijageneza arheoloških kostiju mogu ugroziti vjerodostojnost tih informacija. Dijageneza je postupak promjena u zemlji koji obuhvaća: otapanje, taloženje, kristalizaciju i izmjenu minerala (92, 93).

Za smanjenje utjecaja dijageneze vrlo važan je odabir arheološke kosti. U radu su iz više razloga, obrađeni *femuri*. To je najjača kost i često je najbolje očuvana na kosturu. Uz *tibiu* ona najbrže raste, pa je za očekivati da će upravo u njima koncentracija metala biti najviša. U radu su analizirani isključivo dugi dijelovi *femura* (tzv. shaft), jer se na taj način postiže da su svi rezultati jednako vrijedni i usporedivi. Kako bi se što više smanjio utjecaj okoline ne uzima se *trabekularni* dio kosti, koji je uvijek više izložen dijagenezi, već kompaktni dio *kortikalne* kosti (94).

Do kontaminacije arheološke kosti može doći dugim stajanjem u zemlji, ali i pri samom uzorkovanju i tehnikama pripreme. Zbog navedenoga je posebna pažnja posvećena čišćenju i uzorkovanju kosti, što je opisano u Poglavlju 2.4. Tri postupka pripreme smanjuju mogućnost *dijageneze*: mehaničko čišćenje, kemijsko čišćenje uz ispiranje kiselinama, te ispiranje s redukcijskim sredstvom (95). Kako bi eventualni utjecaj dijageneze bio manji potrebno je obraditi veći broj različitih metala na velikom broju uzoraka arheoloških kostiju.

Očuvanost arheološke kosti ovisi o sastavu i kiselosti tla. Obradena arheološka područja su smještena na blagim uzvisinama i nisu izložena utjecaju podzemnih voda. Radi se o vapnenačkom tlu s blago alkalnim vrijednostima pH. (tablica 3.3.-3.5.). Takav sastav tla pogoduje očuvanju osteološkog materijala i više tisuća godina. Naime, vrijednosti pH analizirane su u dva sloja: gornji i donji sloj zemlje prema osteološkim ostacima. Vrijednosti pH za sve lokacije kreću se od 7,94-8,87. Za alkalni sastav tla može se kazati da mnogo bolje čuva kost od kiselog, koji lako razara hidroksiapatit, sastavni dio kosti (52).

U radu su obrađene dobro očuvane kosti, na njima nije bilo trauma (*perimortalne ili postmortalnih*), jer one bi zasigurno ubrzale kemijske i fizikalne promjene na kostima.

Ni svi metali nisu jednako izloženi utjecaju tla. Prema literaturi, najizloženiji promjenama su željezo i mangan, a potom bakar, dok su kalcij, stroncij i cink znatno manje izloženi *dijagenezi*. (36, 95-97).

Usporedba analiziranih podataka za olovo u arheološkim kostima pojedinih lokacija (Ostovica i Naklice) sa sastavom zemlje, pokazuje takav odnos da zemlja (gornji i donji sloj) ima niže koncentracije olova od vrijednosti u arheološkim uzorcima. Iz toga je vidljivo da olovo u analiziranim arheološkim kostima nije bilo pod utjecajem promjena u tlu, dok za kadmij i živu to nije slučaj. Usporednom analizom dobivenih vrijednosti toksičnih metala u zemlji (gornji i donji sloj) i arheološkim kostima utvrđene su više vrijednosti za kadmij i živu u zemlji od koncentracije u arheološkim kostima. Povišene vrijednosti kadmija i žive u oba sloja zemlje, te kemijske promjene u tlu, dovele su do porasta kadmija i žive u arheološkim kostima. Dokaz tome su utvrđene više koncentracije kadmija i žive u dubljim slojevima zemlje. Stoga ne čudi da su analizirani kadmij i živa, u arheološkim kostima, pokazali povećane vrijednosti naspram recentnih kostiju.

Svakako treba naglasiti da se, kada je riječ o arheološkim lokacijama iz naše studije, ne radi o velikim vrijednostima zagađenja kadmijem i živom. Uobičajene vrijednosti za kadmij u tlu su uglavnom oko 1 mg/kg. Tek kod iznimno velikih onečišćenja tla vrijednosti za kadmij mogu narasti čak i do 1000 mg/kg. Godišnje oko 8000 tona kadmija se emitira u zrak, od čega je čak 90 % iz ljudske djelatnosti. Naime,

veći dio kadmija iz zraka prelazi u tlo, no razinu kadmija u tlu značajnije od zagađenja iz zraka podiže uporaba svih vrsta gnojiva, te odlaganje otpada (49).

Jaworovski (1985.) uz arheološke kosti analizira olovo i kadmij u zemlji. U toj studiji vrijednosti za analizirano olovo (0,010 – 0,019 mg/kg) u zemlji bile su niže od naših analizom utvrđenih vrijednosti. Međutim, koncentracije kadmija (0,3-1,3 mg/kg) u zemlji koje navodi Jaworovski bile su više od vrijednosti dobivenih našom studijom (98). Izrazito visoke vrijednosti kadmija u zemlji dokazala je studija Martinez-Garcia (2005.). Uzorci zemlje uzeti u blizini arheološkog nalazišta u području Cartagene imali su iznimno visoke vrijednosti za kadmij u tlu (14 do 9 300 mg/kg) (39).

Prema analiziranim vrijednostima može se zaključiti da se arheološka nalazišta Ostrovica i Naklice nalaze na područjima koja nisu izložena znatnijim onečišćenjima toksičnim metalima iz tla i zraka.

Mogući utjecaj dijageneze na ostale metale proučen je na isti način kao i za toksične. Uspoređene su koncentracije metala u arheološkim kostima i u zemlji.

Za lokaciju Ostrovice, kalcij i cink imaju više koncentracije u arheološkim kostima, stoga se može zaključiti da na njih sadržaj metala u zemlji nije imao nikakav utjecaj. Međutim koncentracija stroncija u zemlji, s obzirom na utvrđene vrijednosti u arheološkim kostima, pokazala je odnos u kojem je najviša vrijednosti za koncentraciju stroncija u gornjim slojevima zemlje, potom u arheološkoj kosti, a najniža je u donjem sloju zemlje. Stoga se ne može u potpunosti isključiti utjecaj dijageneze. Kod ostala tri metala (Cu, Fe i Mn) vrijednosti u arheološkim kostima su niže od vrijednosti iz gornjih i donjih slojeva zemlje. Ove vrijednosti su bile očekivane, jer upravo ova tri metala kako je već bilo spomenuto, najviše su podložna utjecaju dijageneze.

Za arheološku lokaciju Naklice vrijede isti zaključci za Cu, Fe i Mn kao i kod lokacije Ostrovice. Međutim, za ovu lokaciju je analizom dokazan niži maseni udio cinka u arheološkim kostima od vrijednosti toga metala u tlu. S obzirom na to da je udio u zemlji veći za očekivati je da je - kao posljedica *dijageneze* - došlo do povećanja cinka u arheološkim kostima kod ove populacije. Stoga je moguće da je „stvarna“ vrijednost u arheološkim kostima za lokaciju Naklice zapravo još i niža od analizom utvrđene.

#### 4.4. RAZLIKE IZMEĐU ARHEOLOŠKIH LOKACIJA

Materijalni nalazi u grobovima za obje arheološke lokacije određuju kulturnu i vremensku pripadnost ukopištu razdoblja ranog srednjeg vijeka. Regionalne analize proučavaju razlike između zemljopisno odvojenih populacija unutar jednog relativno malog i dobro definiranog prostora (99).

Arheološki najvrjedniji lokalitet u bibrirskoj županiji smješten na području Ostrovice je lokalitet Greblje. U grobovima su pojedinačni ukopi, s tim što su u nekima prisutni ukopi u drvene ljesove. Od nalaza u grobovima prevladava jednostavan nakit, obične karičice, jednojagodne naušnice, jednostavni keramički lonci, željezni nožići, obrtnički alati (srpovi), dijelovi konjske opreme (potkove) srodni nalazima iz ranije otkrivenih srednjovjekovnih groblja u ostalim dijelovima Dalmacije iz 9.st. Iako je rani srednji vijek doba prirodne privrede, na Bribiru su iz tog razdoblja pronađeni i pojedinačni bizantinski novci koji svjedoče o odnosu ranosrednjovjekovne Hrvatske i njenih županija s carstvom na Bosporu (90). O važnosti Ostrovice u prometu i povezanosti zaleđa s obalom, pa i udaljenijim sredozemnim svijetom svjedoče nalazi helenističke keramike, te brončani novac, što je potvrda robnonovčane razmjene u to vrijeme (slika 4.3. i slika 4.4.).

Drugo arheološko nalazište je lokalitet Grebčine, na blagoj uzvisini uz selo Naklice. Arheološka istraživanja su pokazala da je u ranom srednjem vijeku na Grebčinama postojalo naseobinsko ukopište koje se tijekom 9. st. razvilo na prostoru ranije željeznodobne kultne gomile. Grobovi se većinom odlikuju pojedinačnim ukopima u kamenu grobnu konstrukciju (85).

Premda se radi o dva vremenski slična nalazišta (9. st.) prostorne razlike su očigledno utjecale na razlike u načinu života i prehrani tih ljudi. Raspodjela arheološki važnih metala, koji su pokazatelji različitosti u prehrani, ukazuje na više vrijednosti cinka (median 121 mg/kg) za lokaciju Ostrovice. Dobiveni rezultati za cink, s lokacije Ostrovica pokazuju statističku razliku ( $z = -3,226$ ;  $P = 0,001$ ) u odnosu na lokaciju Naklice (median 65,9 mg/kg). Vrijednosti stroncija više su za lokaciju Naklice ( $z = -1,963$ ;  $P = 0,050$ ).



**Slika 4.3.** Nalazi iz grobova 21c i 22c – lokalitet Greblje (iz Muzeja HAS-Split).



**Slika 4.4.** Starohrvatsko prstenje-lokalitet Greblje (iz Muzeja HAS-Split).

Ako se uzmu u obzir prethodno navedene arheološke spoznaje i analizom dobiveni rezultati raspodjele metala, može se zaključiti da je arheološka populacija s lokaliteta Naklice živjela u iznimno teškim životnim uvjetima.

To potvrđuje i činjenica da od 17 analiziranih arheoloških kostiju za lokaciju Naklice nema ni jedan uzorak s životnom dobi > 40 godina, dok s lokacije Ostrovice za tu životnu dob ima 22 od 48 uzorka. Smrtnost odraslih osoba u uzorku realnije prikazuje uvjete i kvalitetu života na analiziranim nalazištima. Arheološka lokacija Ostrovice - Greblje očito se nalazila na raskrižju putova, što je omogućavalo bolju razmjenu dobara, a time i hrane. Stoga ne čude bolje životne prilike te populacije (90).



Arheološka populacija s lokacije Naklice bila je više izolirana, a hrana koja im je bila dostupna bila je količinom i kvalitetom slabija. Povećane vrijednosti stroncija i omjera Sr/Ca ukazuju da je navedena populacija uglavnom jela hranu biljnog podrijetla.

#### 4.5. UTJECAJ BIOLOŠKIH VARIJABLI

U radu je na sadržaj metala obrađeno 100 uzoraka, međutim spol i dob nije bilo moguće odrediti na svim uzorcima. Od ukupnog broja uzoraka u 87 je određena dob, dok je spol određen u 71 uzorku odraslih. Statistički je obrađeno 48 uzoraka kosti muškaraca i 23 uzorka žena. Analizirano je 19 uzoraka kosti djece i na njima nije određen spol. Za određivanje dobi korištene su antropometrijske metode, a za određivanje spola antropometrijske i DNA analize.

Statističkom obradom analiziranih podataka pokušalo se utvrditi ima li statistički značajnih razlika u raspodjeli metala prema biološkim varijablama:

- spolu
- životnoj dobi
- između spolova u različitoj životnoj dobi.

Razlike u raspodjeli metala prema biološkim varijablama svakako su najizraženije za one koje su pokazatelji prehrane arheološke populacije (Ca, Sr, Zn).

U radu je potvrđena statistički značajna razlika u raspodjeli metala prema spolu. Mann-Whitneyev test potvrdio je statističku značajnost za stroncij ( $z = -2,587$ ;  $P = 0,010$ ) i cink ( $z = -2,285$ ;  $P = 0,022$ ). Razlike u prehrani mogu se protumačiti socijalnim prilikama u vrijeme srednjeg vijeka, kada su žene stavljene u podčinjeni položaj. Za pretpostaviti je da je kvalitetnija i obilnija hrana bila predviđena za muškarce (86, 100). Međutim, postoje i drugi razlozi koji mogu objasniti slabiju prehranu kod žena, a to su vjerojatno trudnoća i laktacija. Rezultati su potvrdili da je povećan sadržaj stroncija (405 mg/kg) u žena u odnosu na muškarce (385 mg/kg), dok je sadržaj cinka (110 mg/kg) niži kod žena u odnosu na muškarce (126 mg/kg).

Mays (2003.) je analizirao arheološke kosti srednjeg vijeka, s područja Engleske. Razmatra omjer Sr/Ca kod arheološke populacije, ali s naglaskom na majke dojilje. Određuje omjer između kosti i prehrane za Sr/Ca, tzv.  $OR_{(kost-prehrana)}$  omjer, koji kod odraslih ljudi iznosi približno 0,15. Međutim za vrijeme laktacije  $OR_{(kost-prehrana)}$  se smanjuje na 0,1. Omjer Sr/Ca u fetalnom tkivu je niži nego u tkivu maternice  $OR_{(fetus-majka)}$  iznosi približno 0,5. Navedeni zaključci ukazuju na brži prijenos kalcija nego stroncija za vrijeme laktacije, ali i preko placente za vrijeme trudnoće (52).

Stoga se može zaključiti da razlike u sadržaju metala u arheološkim kostima između muškaraca i žena nisu isključivo posljedica različitog unosa tih metala preko pojedine hrane, već mogu biti posljedica različitih metaboličkih procesa u tijelu žena - majki.

Raspodjela kalcija, stroncija i cinka kod muškaraca ujednačena je bez obzira na životnu dob. Međutim kod žena je ta raspodjela drugačija. Vrijednosti kalcija i cinka se bitno ne mijenjaju, dok su vrijednosti stroncija više kod žena u drugoj skupini (26-39 god). Žene prve skupine (16-25 god) i treće skupine (>40 god) imaju približno iste vrijednosti tih dvaju metala. Primijenjena statistička analiza je pokazala statistički značajnu razliku u raspodjeli stroncija u arheološkim kostima žena prema životnoj dobi ( $\chi^2 = 6.803$ ;  $P = 0.033$ ), dok primjenom istog testa u kostima muškaraca nije dokazana statistički značajna razlika prema životnoj dobi.

Ovo odstupanje se može povezati s već navedenim. U drugoj dobnoj skupini (26-39 god.) zbog nedovoljnog unosa hrane animalnog podrijetla, te metaboličkih promjena kod tih žena, raspodjela stroncija je drugačija od druge dvije skupine. Nema podataka o tome jesu li te žene (druge skupine) bile trudnice i/ili dojilje ili možda majke s više djece, ali je s obzirom na dobnu skupinu postoji i ta mogućnost.

U arheološkim kostima žena mlađe životne dobi koncentracije cinka i stroncija niže su od koncentracija u kostima muškaraca za istu dobnu skupinu, dok žene starije životne dobi imaju više vrijednosti oba metala od muškaraca iste dobi. Utvrđene vrijednosti se podudaraju sa zaključcima koje iznosi Vuoronien (1996.) (36).

#### 4.6. RASPODJELA METALA U ARHEOLOŠKIM KOSTIMA DJECE

U radu je analiziran manji broj uzoraka kosti djece, samo 19. Od toga je osam s lokacije Naklice i jedanaest uzoraka s lokacije Ostrovice. Koštana dob analiziranih kostiju kreće se u rasponu od 0 do 15 godine. Raspoloživost uzoraka kostiju djece je malena. To je zbog nekoliko čimbenika koji uzrokuju očuvanost kostiju. Povećana je osjetljivost na uništenje tih kostiju uz povećanu brzinu propadanja. Stoga ne čudi da je u radu bio obuhvaćen tako malen broj očuvanih analiziranih kostiju djece. U radu nisu obrađeni uzorci arheoloških kostiju isključivo male djece koja su bila dojena, već se radi o skupini djece šire dobne granice (od 0 do 15 godine) (90).

Od analitički određenih metala u arheološkim kostima ove skupine najvažniji su metali koji ukazuju na razlike u prehrani (Ca, Sr, Zn, te omjeri Sr/Ca i Zn/Ca). Ako su usporede s odraslom populacijom u skupini arheološke djece, ističe se nizak maseni udio cinka (median 85 mg/kg), te vrijednost omjera Zn/Ca ( $0,26 \times 10^{-3}$ ). Maseni udio kalcija ( $32,09 \times 10^4$  mg/kg) ukazuje na sličnost s vrijednostima za kalcij ( $32,80 \times 10^4$  mg/kg) kod majki. U usporedbi omjera Zn/Ca, čija je vrijednost kod odraslih arheoloških osoba gotovo ista za muškarce ( $0,36 \times 10^{-3}$ ) i žene ( $0,33 \times 10^{-3}$ ) vrijednosti za djecu su niže ( $0,26 \times 10^{-3}$ ).

Već je istaknuto da arheološka populacija ima izrazito niske vrijednosti za maseni udio cinka, što dovodi do smanjenja omjera Zn/Ca, koji je znatno niži od vrijednosti ( $0,50 \times 10^{-3}$ ) kod recentne populacije. Međutim, uzme li se unutar arheološke populacije podskupina djece, te vrijednosti su još niže ( $0,26 \times 10^{-3}$ ).

Ovako niske vrijednosti Zn i omjera Zn/Ca upućuju na neadekvatnu prehranu. Kada se s navedenim rezultatima metala u kostima djece povežu arheološko-antropološke spoznaje, može se lakše objasniti utjecaj prehrane. Jedan od pokazatelja anemije i loše prehrane arheološke populacije je *cribra orbitalia*. Učestalost *cribra orbitalia* antropolozi su uočili na osteološkim ostacima starohrvatske arheološke populacije, više zastupljenu kod djece, a manje kod odraslih. Učestalost je izraženija za djecu od 1-5 godine života, a najmanja je kod djece do prve godine života. Razlog je tomu njihova prehrana. Novorođenče ima potrebne zalihe minerala, vitamina, željeza i ostalog putem majke, dok malo dijete postepeno te zalihe gubi. S druge strane, nakon

prestanka dojenja i uvođenjem tvrde hrane takva djeca postaju izložena različitim gastrointestinalnim smetnjama.

U arheološkim populacijama ne može se odrediti točan uzrok smrti; ipak se može naglasiti da je smrtnost kod djece arheološke populacije često uzrokovana anemijom te neadekvatnom prehranom. S druge strane, njihov imunološki sustav slabi, pa su uslijed toga moguće različite bolesti koje mogu izazvati smrt (58, 68).

U literaturi nema mnogo dostupnih podataka o arheološkim kostima djece, s kojima bi se rezultati iz naše studije mogli usporediti. Vournieni i suradnici (1990.) analizirali su 19 uzoraka kosti djece iz 8. st. s područja Ficane u Italiji. Njihove vrijednosti stroncija (median 386 mg/kg) slične su utvrđenim vrijednostima u našoj studiji (median 380 mg/kg); međutim, njihove vrijednosti cinka (median 118 mg/kg) su veće od analizom dobivenih naših (median 85 mg/kg). Njihove više vrijednosti cinka vjerojatno su zbog toga što u obradu njihovih podataka nisu uzeti isključivo *femuri*, već i druge kosti, te različiti dijelovi kosti. Stoga nisu u potpunosti usporedivi (37).

U studiji Vournieni i suradnici (1996.) analizirana su 32 uzorka arheoloških kostiju djece iz perioda 16. – 17. st. s područja Turku u Finskoj. Utvrđeni median cinka za analizu kostiju kod djece je iznosio 96,2 mg/kg, što je viša vrijednost mediana cinka iz naše studije (85 mg/kg) (36).

Ako se dvije arheološke lokacije posebno promotre, može se uočiti da je u skupini arheoloških kostiju djece s lokacije Ostrovice utvrđena niža vrijednosti stroncija (median Sr = 333 mg/kg) od vrijednosti za lokaciju Naklice (median Sr = 417 mg/kg), dok su vrijednosti cinka više za Ostrovicu (median Zn = 94 mg/kg) nego za Naklice (median Zn = 36,06 mg/kg) (slika 4.10.) Provedena statistička obrada analiziranih uzoraka ukazuje na statistički značajne razlike između dvije arheološke lokacije za raspodjelu kalcija ( $z = -2,974$ ;  $P = 0,003$ ) i cinka ( $z = -2,561$ ;  $P = 0,009$ ). Usporedba odraslih i djece iz istih arheoloških lokacija pokazuje veliku sličnost, čime se potvrđuju već navedene razlike za ove dvije arheološke populacije. Arheološka populacija (odrasli i djeca) s lokacije Naklice živjela je težim životom, a u njihovoj prehrani prevladavao je je unos hrane biljnog podrijetla.

## 5. ZAKLJUČCI

- Utvrđene vrijednosti za olovo više su u recentnim kostima naspram arheoloških kostiju, što potvrđuje tezu da je „današnji“ čovjek izloženiji štetnom utjecaju ovog metala.
- Maseni udjeli toksičnih metala (Pb, Cd i Hg) u recentnim kostima niži su od analizom utvrđenih vrijednosti drugih istraživača za recentne kosti s industrijskih i ruralnih područja.
- Različitosti u prehrani „suvremenog“ čovjeka i arheološke populacije vidljive su kroz analizu metala. Rezultati kalcija, stroncija i omjera Sr/Ca viši su u arheološkim kostima od vrijednosti u recentnim kostima, dok su vrijednosti cinka i omjera Zn/Ca niži u arheološkim kostima, što ukazuje da u prehrani arheološke populacije prevladavala hrana biljnog podrijetla.
- Dokazane su pozitivne korelacije između Fe - Mn, za sve ispitane skupine, što potvrđuje veliku povezanost između ova dva metala, s porastom jednog raste i drugi metal.
- Dokazana je negativna korelacija Zn – Pb u recentnim kostima, koja potvrđuje znanstvenu tvrdnju da nedostatak cinka u organizmu pojačava apsorpciju olova.
- Razlike u arheološkim lokalitetima između Ostrovice i Naklica potvrđene su statistički značajnim različitim raspodjelama metala, posebno za cink i stroncij, a ukazuju na posebno teške životne uvjete za arheološku populaciju s lokacije Naklice.
- Između spolova dokazane su razlike u prehrani: muškarci su jeli više hrane životinjskog podrijetla (viši cink), dok su žene jele više hranu biljnog podrijetla (viši stroncij).
- Kod muškaraca nema statistički značajnih razlika u raspodjeli metala prema životnoj dobi.
- Kod žena postoji statistički značajna razlika u vrijednostima stroncija prema životnoj dobi. Vrijednosti stroncija najviše su kod žena iz druge skupine (26-39 godina) u odnosu na prvu (16-25 godina) i treću skupinu (>40 godina). Razlike su posljedica metaboličkih promjena u tijelu žena-majki.

- Izrazito niske vrijednosti cinka i nizak omjer Zn/Ca kod djece za lokaciju Naklice ukazuju na iznimno teške životne uvjete i konzumiranje uglavnom hrane biljnog podrijetla.
- Studija analize metala u arheološkim kostima donijela je nove arheološke i antropološke spoznaje o starohrvatskoj populaciji s područja južne Dalmacije.

## 6. SAŽETAK

Čovjek je oduvijek okružen metalima. Međutim, unos i raspodjela metala tijekom povijesti se mijenjao. U radu su analizirani uzorci osteoloških ostataka iz razdoblja 9. st. na sadržaj metala otkrivenih na lokaciji Ostrovice (bribirska županija) i Naklice (kliška županija). Uspoređeni su sa skupinom recentnih kostiju. Određen je sadržaj toksičnih metala (Pb, Cd i Hg) i arheološki važnih metala (Ca, Sr, Zn, Cu, Fe i Mn) primjenom instrumentalne metode atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS). Točnost i preciznost metode potvrđena je analizom standardnog referentnog materijala. Rad je doprinos dosadašnjim spoznajama o životu i načinu prehrane starohrvatske populacije koja je živjela na području kliških i birbirskih krajeva u srednjem vijeku. Razvoj civilizacije i industrijalizacije (21. st.) pridonijeli su povećanju količine toksičnih metala u biosferi u odnosu na razdoblje starog vijeka (9. st.). Utvrđeno je da je arheološka populacija bila manje izložena olovu (median 0,61 mg/kg) naspram današnjeg čovjeka (median 4,42 mg/kg). Različiti životni uvjeti i drugačija prehrana “suvremenog” od srednjevjekovnog čovjeka uvjetovali su drugačiju raspodjelu metala. U radu je određen povećani omjer Sr/Ca ( $1,23 \times 10^{-3}$ ) koji ukazuje da je u prehrani uglavnom zastupljena hrana biljnog podrijetla, dok je omjer Zn/Ca izrazito nizak ( $0,19 \times 10^{-3}$ ) zbog premalog unosa hrane životinjskog podrijetla. Utvrđena je statistički značajna različita raspodjela metala između spolova. Muškarci su jeli više hrane životinjskog podrijetla (viši cink), dok su žene jele više hrane biljnog podrijetla (viši stroncij). Kod muškaraca ne postoje razlike u raspodjeli metala prema životnoj dobi, dok su kod žena prisutne razlike nastale kao posljedica metaboličkih procesa (žene u dobi 26-39 godina imaju više vrijednosti stroncija). Između arheoloških lokacija također je dokazana statistički značajna razlika kako kod odraslih, tako i kod djece. Utvrđeno je u arheološkim kostima djece za skupinu Naklice izrazito nizak cink (36,06 mg/kg), što ukazuje na vrlo slab unos hrane životinjskog podrijetla.

**Ključne riječi:** arheološke kosti, femur, kemijski elementi, srednji vijek, prehrana, Ostrovice, Naklice

## 7. ABSTRACT

### **The concentration of metals in archaeological bones and life habits of archaeological people**

Man has always been surrounded by metals. However, entry and distribution of metals throughout history has remained unchanged. In this paper samples of osteological remains from the period of the 9th century, discovered at the site Ostrovica (Bribir County) and Naklice (Klis County) were analyzed on metal content. The content of all toxic metals (Pb, Cd and Hg) as well as of important archaeological metals (Ca, Sr, Zn, Cu, Fe and Mn) were determined. The metals were quantified using atomic absorption spectrometry (AAS). Accuracy and precision of the method were confirmed by analysis of the standard reference material. This work is a contribution to the existing knowledge of life style and diet of the early Croatian population who lived in the area of Klis and Birbir in the Middle Ages. The development of civilization and industrialization (21th century) contributed to increasing amounts of toxic metals in the biosphere in relation to the Middle Ages (9th century). It was found that exposure of the archaeological population to lead was lower (0,61 mg Pb/kg) than exposure of the "modern" man (4,42 mg Pb/kg). Different living conditions and different diet between the "modern" and the medieval population gave rise to a different distribution of metals. The increased ratio of Sr/Ca ( $1,23 \times 10^{-3}$ ) indicates that the diet was mainly represented by food of plant origin, while the ratio of Zn/Ca was extremely small ( $0,19 \times 10^{-3}$ ) due to small intake of foods of animal origin - meat. There was a statistically significant difference in the distribution of metals between men and women. Men ate more food of animal origin (high Zn), while women ate more food of plant origin (high Sr). There were no differences in the distribution of metals between men according to age, while differences were present between women. They were incurred as a result of metabolic processes (Sr is higher in the age group 26-39 years). In relation to the archaeological sites statistically significant differences in both adult and children were also found. A very low concentration of Zn (36,06 mg/kg) was found in archaeological bones belonging to children in the Naklice group, indicating a very low intake of foods of animal origin.

**Key words:** *Archeological bones, femur, chemical elements, Medieval time, Ostrovica, Naklice*



## 8. LITERATURA

1. Bošnjir J, Čulig J. Metali i polumetali u okolišu. Zagreb: Zdravstveno veleučilište, Zagreb; 2005.
2. Alebić-Juretić A, Matković N. Airbone metal concentrations in shipyard environment. *Arh Hig Rada Toksikol* 2000;51:249-256.
3. Momčilović B, Prejac J, Brundić S, Morović S, Skalny AV, Mimica N, et al. An essay on human and elements, multielement profiles and depression. *Translation Neuroscience* 2010;1:322-334.
4. Valić F. Zdravstvena ekologija. Zagreb: Medicinska naklada; 2001.
5. Vađić V. Onečišćenje zraka u području odlagališta otpada Jakuševac i u okolnim naseljima. *Arh Hig Rada Toksikol* 2006;57:317-324.
6. Cerjan-Stefanović Š, Dimitrović Z, Ivić I. Utjecaj kožarske industrije na zagađenje obalnog sedimenta na području Zadra kromom. *Kemija u industriji* 2007;56:627-631.
7. Sofilić T, Cerjan-Stefanović Š, Mandrino D, Rastovčan-Mioč A, Mioč B. Teške kovine u čeličanskoj elektropečnoj prašini. *Kemija u industriji* 2005;54(12):505-512.
8. Oreščanin V, Barišić D, Mikelić L, Lovrenčić I, Rožmarić M, Pavlović G, et al. Chemical and radiological profile of the coal ash landfill in Kaštel Gomilica. *Arh Hig Rada Toksikol* 2006;57:9-16.
9. Kljaković-Gašpić Z, Ujević I, Zvonarić T, Barić A. Biološki monitoring metala (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) u Malostonskom zaljevu (1998-2005) korištenjem dagnje kao biološkog indikatora. *Acta Adriatica* 2007;48:73-88.
10. Fischer A, Kwapulinski J, Wiechula D, Fischer T, Loska M. The occurrence of copper in deciduous teeth of girls and boys living in Upper Silesian Industry Region (Southern Poland). *Sci Total Environ* 2008;389(2-3):315-319.
11. Zukowska J, Biziuk M. Methodological evaluation of method for dietary heavy metal intake. *J Food Sci* 2008;73:R21-9.
12. Blanusa M, Juresa D. Lead, cadmium, and mercury dietary intake in Croatia. *Arh Hig Rada Toksikol* 2001;52:229-37.
13. Rizov M. Control of food and agro product contamination in Bulgaria. *Arh Hig Rada Toksikol* 2001;52:177-80.

14. Raviraja A, Babu GN, Bijoor AR, Menezes G, Venkatesh T. Lead toxicity in a family as a result of occupational exposure. *Arh Hig Rada Toksikol* 2008;59:127-33.
15. Gavrilović A, Srebočan E, Petrincec Z, Pompe-Gotal J, Prevendar-Crnić A. Teški metali u kamenicama i dagnjama Malostonskog zaljeva. *Naše more* 2004;51(1-2):50-58.
16. Baranowska I, Czernicki K, Aleksandrowicz R. The analysis of lead, cadmium, zinc, copper and nickel content in human bones from the upper Silesian industrial district. *Sci Total Environ* 1995;159(2-3):155-62.
17. Jurkiewicz A, Wiechula D, Nowak R, Gazdzik T, Loska K. Metal content in femoral head spongius bone of people living in regions of different degrees of environmental pollution in Southern and Middle Poland. *Ecotoxicol Environ Saf* 2004;59:95-101.
18. Costa LG. Contaminants in fish: risk-benefit considerations. *Arh Hig Rada Toksikol* 2007;58:367-74.
19. Elliot JE, Scheuhammer AM. Heavy metal and metallothionein concentrations in seabirds from the Pacific Coast of Canada. *Marine Pollution Bulletin* 1997;34:794-801.
20. Shahnazari M, Lang DH, Fosmire GJ, Sharkey NA, Mitchell AD, Leach RM. Strontium administration in young chickens improves bone volume and architecture but does not enhance bone structural and material strength. *Calcif Tissue Int* 2007;80:160-6.
21. Wim VN, Parker S.T. First archaeozoological evidence for haimation, the "invisible" garum. *Journal of Archaeological Science* 2008;35:1821-1827.
22. Frković A, Alebić-Juretić A. Strane kemijske tvari u majčinom mlijeku. *Soc.ekol.Zagreb* 2006;15:311-323.
23. Gonzalez-Reiemers E, Arnay De-La-Rosa M, Velasco-Vazquez J, Galindo-Martin L, Santolaria-Fernandez F. Bone Cadmium and Lead in the Ancient Population from El Hierro, Canary Islands. *Biological Trace Element Research* 2005;105(1-3):37-51.
24. Gonzalez-Reiemers E, Velasco-Vazquez J, Arnay-de-la-Rosa M, Alberto-Barroso V, Galindo-Martin L, Santolaria-Fernandez F. Bone cadmium and lead in prehistoric inhabitants and domestic animals from Gran Canaria. *Science of the Total Environment* 2003;301:97-103.
25. Ercal N, Hande G, Nukhet A. Toxic Metals and Oxidative Stress Part I: Mechanisms Involved in Metal induced Oxidative Damage. *Current Topics in Medicinal Chemistry* 2001;1:529-539.

26. Stohs S, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions. *Free Radical Biology and Medicine* 1995;18:321-336.
27. Duraković Z. *Klinička toksikologija*. Zagreb: Grafos; 2000.
28. Zečević D. *Sudska medicina i deontologija*. Zagreb: Medicinska naklada; 2004.
29. Scancar J, Milacic R, Benedik M, Bukovec P. Determination of trace elements and calcium in bone of the human iliac crest by atomic absorption spectrometry. *Clin Chim Acta* 2000;293(1-2):187-97.
30. Somasundaram J, Krishnasamy R, Mahimairaja S, Savithri P. Dynamics of Lead (Pb) in Different Soil Conditions. *Journal of Environmental Science* 2006;48:123-128.
31. Bogadi-Šare A. Štetni učinci metala na zdravlje. In: *Metali u hrani i okolišu*. Stubičke Toplice: Hrvatsko farmaceutsko društvo Sekcija za zdravstvenu ekologiju; 1994.
32. Becker RO, Spadaro JA, Berg E.W. The Trace Elements of Human Bone. *The Journal of Bone and Joint Surgery* 1968;50:326-334.
33. Lars J, Agneta A. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2009;238:201-208.
34. Schutkowski H, Herrmann B. Diet, Status and Decomposition at Weingarten: Trace Element and Isotope analyses on early Mediaeval Skeletal Material. *Journal of Archaeological Science* 1999;26:675-685.
35. Vuorinen H, Mussalo-Rauhamaa H. Elemental analysis of long bones of infants from Ficana excavations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 1990;B49:245-249.
36. Vuorinen H, Pihlman S, Mussalo-Rauhamaa H. Trace and heavy metal analyses of a skeletal population representing the town people in Turku (Abo), Finland in the 16-17th centuries: with special reference to gender, age and social background. *The Science of the Total Environment* 1996;177:145-160.
37. Vuorinen H, Tapper U, Mussalo-Rauhamaa H. Trace and Heavy Metals in Infants, Analysis of long Bones from Ficana, Italy, 8-6th Century BC. *Journal of Archaeological Science* 1990;17:237-254.
38. Pyatt FB, Pyatt AJ, Walker C, Sheen T, Grattan JP. The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicol Environ Saf* 2005;60:295-300.
39. Martinez-Garcia MJ, Moreno JM, Moreno-Clavel J, Vergara N, Garcia-Sanchez A, Guillamon A, et al. Heavy metals in human bones in different historical epochs. *Sci Total Environ* 2005;348(1-3):51-72.

40. Cook SR, Banerjea RY, Marshall L, Fulford M, Clarke A, Zwieten C. Concentrations of copper, zinc and lead as indicators of hearth usage at the Roman town of Calleva Atrebatum (Silchester, Hampshire, UK). *Journal of Archaeological Science* 2010;37:871-879.
41. Shafer MM, Siker M, Overdier JT, Ramsel PC, Teschler-Nicola M, Farrell PM. Enhanced methods for assessment of the trace element composition of Iron Age bone. *Sci Total Environ* 2008;401(1-3):144-61.
42. Yamada M, Minami T, Yamada G, Tohno Y, Tohno S, Ikeda Y, et al. Different element ratios of red cosmetics excavated from ancient burials of Japan. *Sci Total Environ* 1997;199:293-8.
43. Ozer I, Katayama K. Sex determination using the femur in an ancient Japanese population. *Coll Antropol* 2008;32:67-72.
44. Ericson JE, Smith DR, Flegal AR. Skeletal Concentrations of Lead, Cadmium, Zinc and Silver in Ancient North American Pecos Indians. *Environmental Health Perspectives* 1991;93:217-223.
45. Jankuhn S, Vogt J, Butz T. Determination of the elemental status of ancient human bones from Bockenheim/Rheinland-Pfalz by PIGE and PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2000;161-163:894-897.
46. Fabig A, Herrmann B. Trace elements in buried human bones: intra-population variability of Sr/Ca and Ba/Ca ratios-diet or diagenesis? *Naturwissenschaften* 2002;89:115-119.
47. Stryer L. *Biokemija*. Zagreb: Školska knjiga; 1991.
48. Ereifej KI, Haddad SG. Chemical composition of selected Jordanian cereals and legumes as compared with the FAO, Moroccan, east Asian and Latin American tables for use in the Middle East. *Trend in Food Science and Technology* 2001;11:374-378.
49. Emsley J. *Vodič kroz elemente*. Zagreb: Izvori-Zagreb; 2005.
50. Bronner F. *Principles of Bone Biology*. San Diego: Academic Press; 1996.
51. Sowden EM, Stith SR. Trace elements in human tissue. *Biochem J*. 1957;67:104-109.
52. Mays S. Bone strontium: calcium ratios and duration of breastfeeding in a Mediaeval skeletal population. *Journal of Archaeological Science* 2003;30:731-741.
53. Momčilović B. *Elements and Their Compounds in the Environmental-Occurrence, Analysis, and Biological Relevance; Volumene 2, Metals and Their Compounds; Chapter 8, Cooper*. 2nd Completely Revised and Enlarged Edition ed. Weinheim, New York, Basel, Cambridge: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2004.

54. Šlaus M. Bioarheologija-demografija, zdravlje, traume i prehrana starohrvatskih populacija. Zagreb: Školska knjiga; 2006.
55. Wiechula D, Jurkiewicz A, Loska K. An assessment of natural concentrations of selected metals in the bone tissues of the femur head. *Sci Total Environ* 2008;406(1-2):161-7.
56. Šlaus M. Discriminant function sexing of fragmentary and complete femora from medieval sites in continental Croatia. *Opusc Archeologica* 1997;21:167-175.
57. Šlaus M, Tomčić Ž. Discriminant function sexing of fragmentary and complete tibiae from medieval Croatian sites. *Forensic Science International* 2005;147:147-152.
58. Šlaus M. Biocultural analysis of sex differences in mortality profiles and stress levels in the late medieval population from Nova Raca, Croatia. *Am J Phys Anthropol* 2000;111:193-209.
59. Novak MŠ, M. Pasarić, M. Subadult Stress in the Medieval and Early Modern Populations of Continental Croatia. *Pril.Inst.Arheol.* 2009;26:247-270.
60. Walker P, Bathurst R, Richman R, Gjerdrum T, Andrushko V. The Causes of Porotic Hyperostosis and Cribra Orbitalia: A Reappraisal of the Iron-Deficiency-Anemia Hypothesis. *American Journal of Physical Anthropology* 2009;139:109-125.
61. Šlaus M, Novak M. Analiza trauma u srednjovjekovnim uzorcima iz Kliškovca i Crkvara. *Prilozi Instituta za arheologiju u Zagrebu* 2006;23:213-228.
62. Šlaus M, Kollmann D, Novak SA, Novak M. Temporal trends in demographic profiles and stress levels in medieval (6th-13th century) population samples from continental Croatia. *Croat Med J* 2002;43:598-605.
63. Donno A et al. Analysis of Neolithic human remains discovered in southern Italy. *Journal of Archaeological Science* 2010;37:482-287.
64. Paine RR, Vargiu R, Coppa A, Morselli C, Schneider EE. A health assessment of high status Christian burials recovered from the Roma-Byzantine archeological site of Elaiussa Sebaste, Turkey. *Journal HOMO of Comparative Human Biology* 2007;58:173-190.
65. Ambrose S, Krigbaum J. Bone chemistry and bioarchaeology. *Journal of Anthropological Archaeology* 2003;22:193-199.
66. Dobrovolskaya MV. Upper palaeolithic and late stone age human diet. *J Physiol Anthropol Appl Human Sci* 2005;24:433-8.
67. Novak M, Šlaus M. Health and disease in a Roman walled city: an example of Colonia Iulia Iader. *J Anthropol Sci* 2010;88:189-206.

68. Šlaus M. Osteological and dental markers of health in the transition from the Late Antique to the Early Medieval period in Croatia. *American Journal of Physical Anthropology* 2008;136:455-469.
69. Goldstein I. *Hrvatski srednji vijek*. Zagreb: Novi liber; 1995.
70. Skoog DA, Holler FJ. *Osnove analitičke kemije*. Zagreb: Školska knjiga; 1999.
71. Fangueiro D, Bermond A, Santos E, Carapuça H, Duarte A. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Analytica Chimica Acta* 2002;459:245-256.
72. Zapata J, Perez-Sirvent C, Martinez-Sanchez MJ, Tovar P. Diagenesis, not biogenesis: Two late Roman skeletal examples. *Sci Total Environ* 2006;369(1-3):357-68.
73. Altec Ltd. *Operating Manual AMA 254*. Khodlova 1297, Prague, Czech Republic: Labeco; 2002.
74. CEM Corporation. *Operating manual CEM MARS 5*. Illinois, USA; 2006.
75. AnalytikJena AG. *Operating manual Atomic Absorption Spectrometer AAS vario 6*. Jena, Savezna Republika Njemačka; 2001.
76. National Institute of Standard and Technology. *Certificate of Analysis Standard Reference Material Montana Soil 2710a*. Gaithersburg, Maryland, USA: NIST; 2009.
77. Lazarić K, Gašljević V. *Validacija analitičkih metoda*. In. Zagreb; 2003.
78. Ministarstvo poljoprivrede šivg. *Pravilnik o provođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata*. In; 2005.
79. IBM Company - SPSS. *Statistical Package for the Social Science*. Chicago, Illinois, USA; 2010.
80. Grafen A, Hails R. *Modern Statistics for the life Sciencise (learn to analyse your own data)*. New York: Oxford University Press Inc; 2002.
81. Suzić N. *Primjenjena pedagoška metodologija*. Banja Luka: XBS; 2007.
82. Pavlić I. *Statistička teorija i primjena*. III izdanje ed. Zagreb: Tehnička knjiga; 1985.
83. Vatanparast H, Bailey DA, Baxter-Jones ADG, Whiting SJ. The Effects of Dietary Protein on Bone Mineral Mass in Young Adults May Be Modulated by Adolescent Calcium Intake. *The Journal of Nutrition* 2007;137:2674-2679.

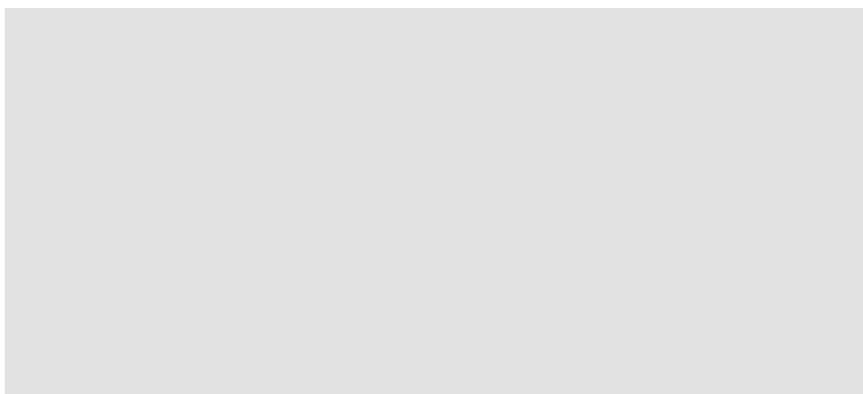
84. Nakashima T, Matsuno K, Matsushita M, Matsushita T. Severe lead contamination among children of samurai families in Edo period Japan. *Journal of Archaeological Science* 2010;38:23-28.
85. Sutlović D, Stipišić A, Marušić J, Pavlov J, Veršić M, Definis-Gojanović M, et al. Elemental Status in Individual from Naklice Burial Site (Southern Croatia): Mediaeval Diet Reconstruction. *Croat Chem Acta* 2010;83:217-221.
86. Keenleyside A, Schwarcz H, Panayotova K. Stable isotope evidence of diet in a Greek colonial population from the Black Sea. *Journal of Archeological Science* 2006;33:1205-1215.
87. Keenleyside A, Schwarcz H, Strling L, Latreg NB. Stable isotopic evidence for diet in a Roman and Late Roman population from Leptiminus, Tunisia. *Journal of Archaeological Science* 2009;36:51-63.
88. Runia Lex T. Strontium and Calcium Distribution in Plants Effect on Palaeodietary Studies. *Journal of Archaeological Science* 1987;14:599-608.
89. Hult M, Fessler A. Sr/Ca Mass Ratio Determination in Bones using Fast neutron Activation Analysis. *Appl. Radiat. Isot.* 1998;49(9-11):1319-1323.
90. Delonga V, Burić T. *Ostrovica kod Bribira Arheološko povijesna skica*. Split: Muzej hrvatskih arheoloških spomenika; 1998.
91. Yoder C. Diet in medieval Denmark:a regional and temporal comparison. *Journal of Archaeological Science* 2010;37:2224-2236.
92. Nielsen-Marsh CM, Hedges REM. Patterns of Diagenesis in Bone I: The Effects of Site Environments. *Journal of Archaeological Science* 2000;27:1139-1150.
93. Olesiak SE, Sponheimer M, Eberle JJ, Oyen ML, Ferguson VL. Nanomechanical properties of modern and fossil bone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 2010;289:25-32.
94. Carvalho ML, Marques AF, Lima MT, Reus U. Trace elements distribution and post-mortem intake in human bones from middle Age by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta* 2004;B59:1251-1257.
95. Price TD, Blitz J, Burton J, Ezzo JA. Diagenesis in Prehistoric Bone:Problems and Solutions. *Journal of Archaeological Science* 1992;19:513-529.
96. Brenn R, Haug C, Klar U, Zander S, Alt KW, Jamieson DN, et al. Post-mortem intake of lead in 11th Century human bones and teeth studied by mili and microbeam PIXE and RBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics* 1999;158:270-274.
97. Gee C, Ramsey MH, Maskall J, Thornton I. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. *Journal of Geochemical Exploration* 1997;58:249-257.

98. Jaworowski Z, Barbalat F, Blain C. Heavy metal in human and animal bones from ancient and contemporary France. *Sci Total Environment* 1985;43:103-26.
99. Šlaus M. Kraniometrijska analiza srednjovjekovnih populacija središnje Europe s posebnim osvrtom na položaj hrvatskih nalazišta. *Starohrvatska prosvjeta* 1998;III. serija(25):81-107.
100. Schulting RJ, Blockley SM, Bocherens H, Drucker D, Richards M. Stable carbon and nitrogen isotope analysis on human remains from Early Mesolithic site of La Vergne(Charente-Martime, France). *Journal of Archaeological Science* 2008;35:763-772.



## 9. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:



### Školovanje:

Maturirala u Centru za odgoj i usmjereno obrazovanje u kemijsko-prehrambenoj, poljoprivredno-šumarskoj i zanatskoj djelatnosti, Split, 1985. godine. Diplomirala na Tehnološkom fakultetu - Split, Sveučilišta u Splitu, svibanj 1990. godine, te stekla stručni naziv: diplomirani inženjer kemijske tehnologije. Tema diplomskog rada: „Utjecaj miješanja na produkt polimerizacije stirena“.

Mentor: Dr.sc. Edita Kessler, red.prof.

Magistrirala na Kemijsko-tehnološkom fakultetu-Split, Sveučilišta u Splitu, travanj 2000. godine. Tema magistarskog rada: „Određivanje organoklornih spojeva u majčinu mlijeku tehnikom plinske kromatografije“

Mentor: Dr.sc. Maja Pavela-Vrančić, prof.

### Radno iskustvo:

Od kolovoza 1990. godine do danas zaposlena u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo županije splitsko-dalmatinske, kao stručni suradnik na Odjelu za kontrolu namirnica i predmeta opće uporabe. Obavlja kemijske analize na različitim instrumentalnim tehnikama (atomska apsorpcijska spektroskopija, UV- VIS spektrofotometrija, plinska i tekućinska kromatografija). Od 2008. radi kao Voditelj Odsjeka za atomsku apsorpcijsku spektrofotometriju. Učestvovala u izradi metode određivanje ukupne žive u hrani, koju je u lipnju 2007. godine, Hrvatska akreditacijska agencija prihvatila kao akreditiranu metodu.

**Nastavne aktivnosti:**

Od 2003. - vanjski suradnik na stručnom studiju sestrištva, Medicinski fakultet Sveučilišta u Splitu.

Od 2010. - vanjski suradnik na diplomskom studiju za forenzične znanosti Sveučilišta u Splitu, Katedra za forenzičnu kemiju i toksikologiju.

**Znanstvena djelatnost:****1. Projekti**

- Suradnik na projektu pri Ministarstvu znanosti obrazovanja i športa br. 216-2160800-0655 „Metali u kosturima iz starohrvatskih grobova u Kliškoj i Bribirskoj županiji“; voditelj projekta: dr.sc. Davorka Sutlović, docent – Katedra za sudsku medicinu.

**Publikacije:****1. Kvalifikacijski radovi**

- **Stipišić A.** „Određivanje organoklornih spojeva u majčinu mlijeku tehnikom plinske kromatografije“. *Magistarski rad*, Split 2000.

**2. Znanstveni radovi**

1. Ćurin K, **Stipišić A.** Prehrana u predškolskim ustanovama u Splitu. *Paediatr Croat* 2000;44:101-106.
2. Ljubković J, **Stipišić A.**, Sutlović D, Definis-Gojanović M, Bučan K, Anđelinović Š. Y-chromosomal Short Tandem Repeat Haplotypes in Southern Croatian Male Population Defined by 17 Loci. *Croatian Medical Journal* 2008;49(2):201-206.
3. Sutlović D, **Stipišić A.**, Marušić J, Pavlov J, Veršić M, Definis-Gojanović M, Gugić D, Anđelinović Š. Elemental Status in Individuals from Naklice Burial Site (Southern Croatia):Mediaeval Diet Reconstruction. *Croatica Chemica Acta* 2010; 83(2):217-221.

### 3. Udžbenici i skripta

1. Sutlović D, Kovačić Z, Riha B, Žuntar I, Tomašek Lj, Bakulić L, Nestić M, Horvat V, Mandić S, Plavšić F, Ferček R, Definis-Gojanović M, Suton J, Knezović Z, Veršić M, Vulić M, Vučinović M, Strinić T, **Stipišić A**, Mrčela M. Osnove forenzičke toksikologije. Split: Redak; 2011.
2. Sutlović D, Marušić J, **Stipišić A**, Poljak V, Laštre Primorac D, Majić Z, Luetić S, Knezović Z, Papić J, Žafran Novak J, Fulgosi H, Pollak L, Žuntar I, Plavšić F. Toksikologija hrane. Split: Redak; 2011.

### 4. Znanstveni i stručni radovi objavljeni u zborniku radova s domaćeg znanstvenog skupa

1. Ćurin K, **Stipišić A**: Energetska i prehrambena vrijednost obroka u predškolskim ustanovama u Splitu. Zbornik 26. stručnog skupa Sekcije za zdravstvenu ekologiju, Pula, 1999.
2. **Stipišić A**: Određivanje polikloriranih bifenila u majčinu mlijeku, Zbornik 27. stručnog skupa Sekcije za zdravstvenu ekologiju, Trogir, 2000.
3. Knezović Z, **Stipišić A**: Enzimatski test za određivanje glutena u namirnicama, Zbornik 29. stručnog skupa Sekcije za zdravstvenu ekologiju, Zadar, 2003.
4. **Stipišić A**, Pavlov J: Živa u ribi srednjeg Jadrana, Zbornik 31. stručnog skupa zdravstvena ekologija u praksi, Šibenik, 2006.
5. Knezović Z, Marušić J, **Stipišić A**: Deklariranje i deklaracije, Zbornik 32. stručnog skupa zdravstvena ekologija u praksi, Opatija, 2008.
6. Ćurin K, **Stipišić A**, Čulin S: Pokazatelji mikrobiološke i kemijske ispravnosti masti i ulja, Zbornik 32. stručnog skupa zdravstvena ekologija u praksi, Opatija, 2008.
7. Veršić M, Sutlović D, **Stipišić A**, Definis-Gojanović M, Bečić K, Ljubković J and Anđelinović Š. Elemental Status in Individuals from Naklice burial site (Southern Croatia): Mediaeval Diet Reconstruction. Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Meeting on Forensic Medicine Alpe-Adria-Panonia; 2010 May 13-15; Udine-Italy.

8. Knezović Z, **Stipišić A**, Sutlović D: Utjecaj metala na oksidaciju maslinovih ulja, Zbornik 1. Hrvatskog kongresa zdravstvenih ekologa s međunarodnim sudjelovanjem, Zagreb, 2011.
9. **Stipišić A**, Knezović Z, Marušić J: Sadržaj joda u kuhinjskoj soli, Zbornik 1. Hrvatskog kongresa zdravstvenih ekologa s međunarodnim sudjelovanjem, Zagreb, 2011.

#### 4. Stručne udruge

- Hrvatsko kemijsko društvo, član
- Alumni - Udruga bivših studenata i prijatelja KTF-a, član