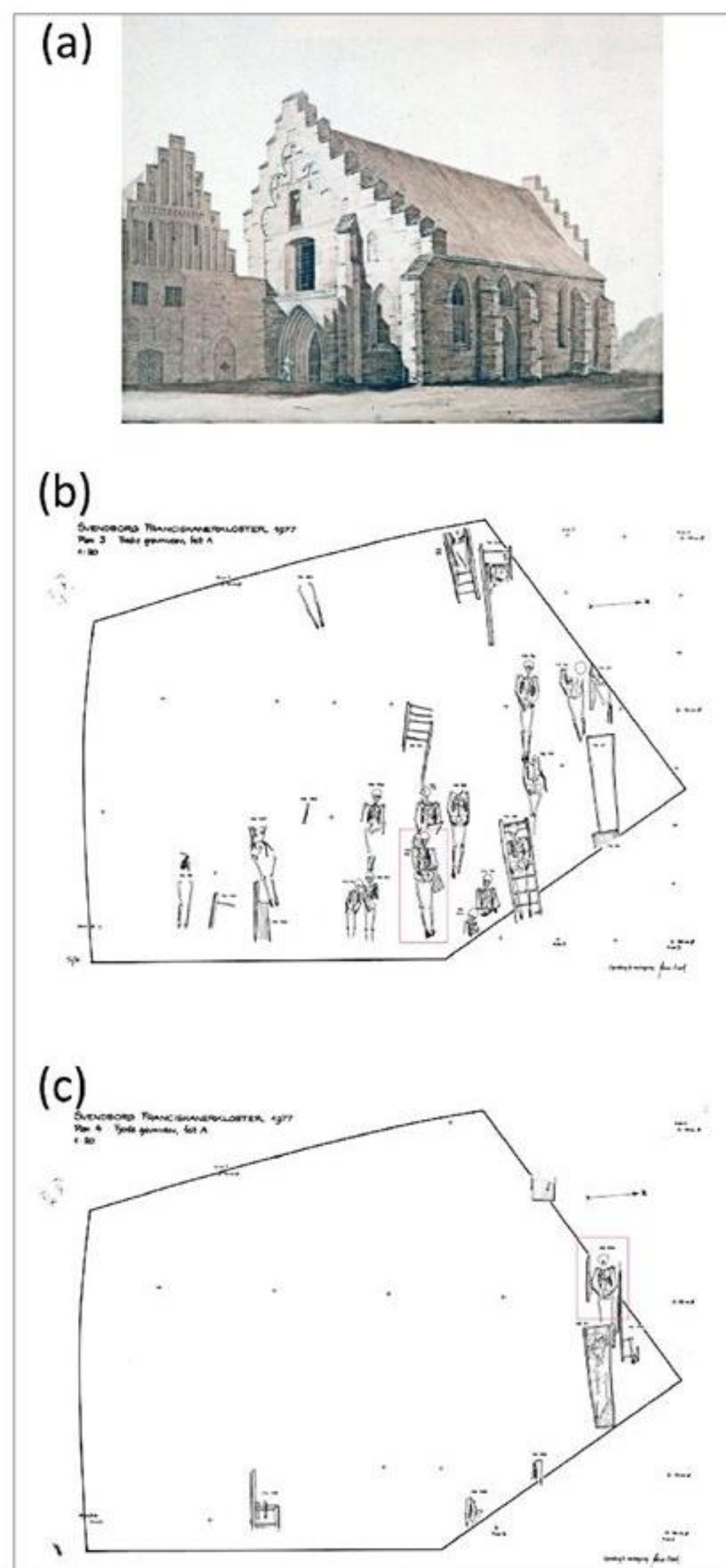


# ICP-MS på humane knogler fra middelalderen

Fordelingen af sporstoffer i to middelalderlige skeletter AG93 og AG104 fra Svendborg.

Af Anne Lauritsen, CHART, Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, Syddansk Universitet

Udgravede menneskeskeletter er en af de vigtigste kilder til viden om fortidige mennesker. Sammen med arkæologisk, antropologisk og historisk viden kan kemiske analyser af sporstoffer i humane knogler bidrage til forståelsen af disse menneskers liv. To skeletter (AG93 og AG104) fra det middelalderlige Svendborg er blevet analyseret, og resultaterne tegner et billede af to forskellige livshistorier [1].



Figur 1. Det arkæologiske udgravningsfelt, Gråbrødreklosteret, Svendborg.  
a: Gråbrødreklosteret umiddelbart inden nedrivningen i 1828. Akvarel af C.F. Thorin 1828.  
b: Udgravningsplan over lægmandskirkegården i Svendborg Gråbrødreklosteret (felt A), der viser niveau 3 og position af AG93 på dybde 6,11 m.  
c: Samme udgravningsfelt, udgravningsniveau 4 og placering af AG104 på dybde 5,94 m; fra Svendborg Museum 1977 [3].

mens andre tilføres kroppen i små mængder, f.eks. Sr, Fe, Ba. De sidstnævnte kaldes sporstoffer. Nogle sporstoffer er essentielle, f.eks. Fe, mens andre er ikke-essentielle f.eks. Sr, Ba [2]. Dertil kommer de toksiske sporstoffer, f.eks. Hg og Pb. Under dannelsen af knoglevævet i et skelet vil nogle af sporstofferne blive indbygget i knoglevævet i stedet for Ca [2].

## Sporstoffer i knoglerne

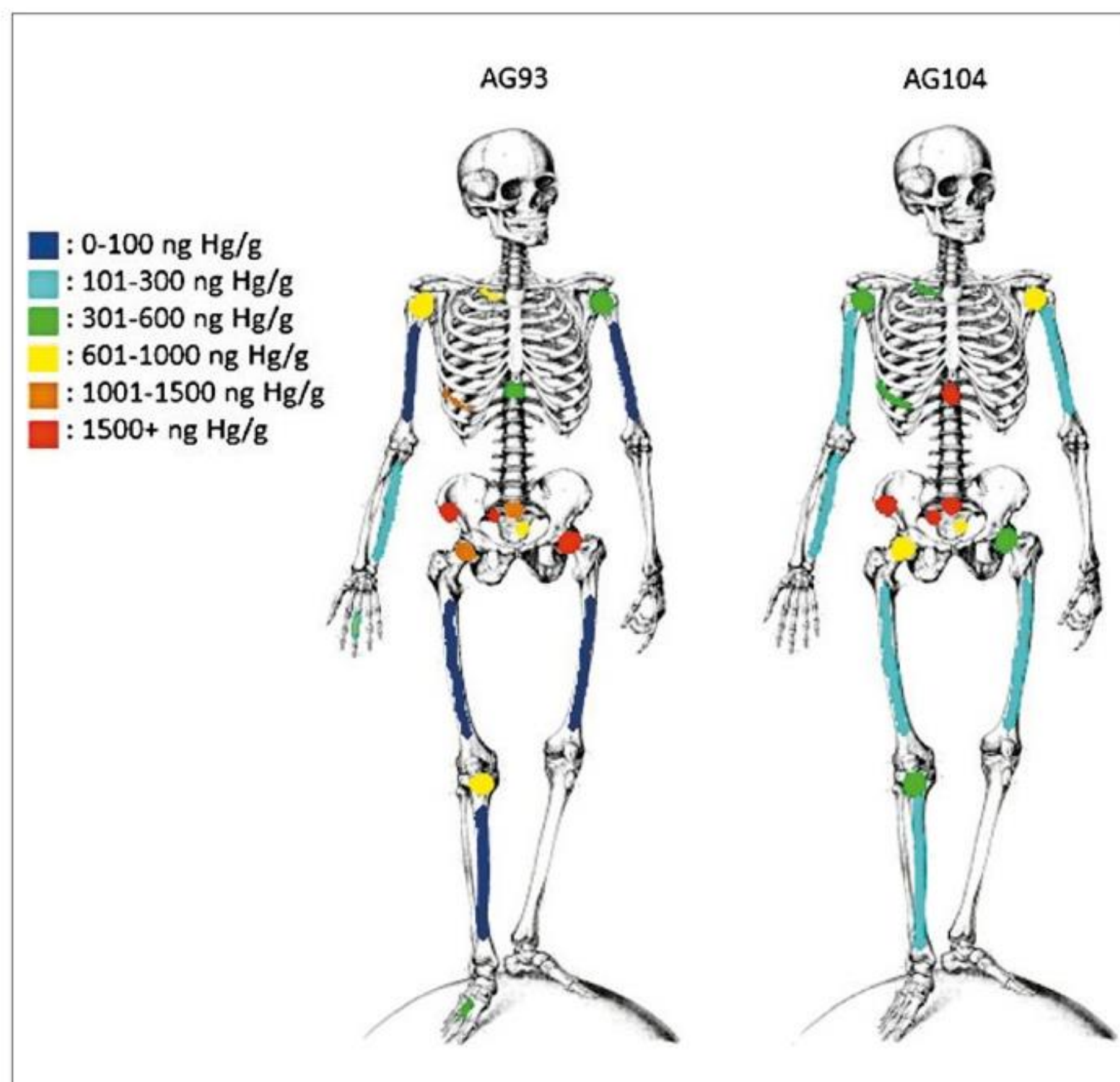
Via kosten optager vi en række grundstoffer, nogle tilføres kroppen i relativt store mængder, f.eks. Ca, Mg,

Et skelet består af forskellige typer af knogle- og tandvæv: Kompakt knoglevæv, spongiøst knoglevæv, dentin og emalje, som alle dannes til forskellige tider i menneskets liv. Dentin og emalje dannes i løbet af barndommen og ændres herefter kun meget lidt. Kompakt og spongiøst væv derimod nedbrydes og genopbygges løbende i menneskets levetid ved en proces kaldet re-modellering [5]. Spongiøst knoglevæv har en højere omsætningshastighed, end kompakt knoglevæv har, og spongiøst knoglevæv er dermed det knoglevæv, der er dannet senest i individets liv [6].

Hypotesen om kemisk livshistorie bygger på, at kosten i middelalderen primært bestod af lokale råvarer og vand fra lokalområdet [7]. Sr/Ca, Ba/Ca og Mg/Ca i en middelalderlig knogle vil dermed afspejle individets levested, da knoglevævet blev dannet eller sidst re-modelleret [7]. Det forventes derfor, at Sr/Ca, Ba/Ca og Mg/Ca i et individ bosiddende på samme geografiske sted gennem hele livet vil være relativt ens, mens forholdene i et individ, der er flyttet, vil være mere forskellige [7]. De kemiske målinger af sporstoffer i de forskellige knogle- og tandvæv kan ifølge hypotesen bruges til studier af herkomst, kost og sygdomsbehandling [7].

## Hypotesen om kemisk livshistorie

Det forventes derfor, at Sr/Ca, Ba/Ca og Mg/Ca i et individ bosiddende på samme geografiske sted gennem hele livet vil være relativt ens, mens forholdene i et individ, der er flyttet, vil være mere forskellige [7]. De kemiske målinger af sporstoffer i de forskellige knogle- og tandvæv kan ifølge hypotesen bruges til studier af herkomst, kost og sygdomsbehandling [7].



Figur 2. Hg-koncentrationer målt i knoglerne fra de to individer. Hg-koncentrationerne er angivet med farvekoder. Forklaring på farvekoderne er vist til venstre. Hg-koncentrationen er højest omkring maveregion [1].

## Kviksølv i middelalderen

Kviksølv er, som tidligere nævnt, et toksisk sporstof. Kviksølv blev i middelalderens Danmark brugt i behandlingen af syfilis ved enten at smøre salve, indeholdende Hg, på huden af patienten eller ved at lade patienten ►

## EcoSEC - semi-micro GPC/SEC



- Compact, low dead volume GPC/SEC system
- Cuts analysis times & doubles throughput
- Revolutionary dual-flow RI detector technology
- Reduces solvent and disposal costs by up to 80%



## EcoSEC-HT - high temperature GPC/SEC

- Constant temperature of pump heads and solvent lines
- Solvent holder maintains a constant temperature of 40°C
- Enhanced baseline stability of dual flow cell RI detector
- Column oven maintains 40-220°C (up to 8, 30 cm length columns)



indåndende kviksølvsdampe. I middelalderen blev Cinnober, HgS hyppigt brugt af munke i klostrenes scriptorier som rødt blæk [4]. Høje koncentrationer af Hg i knoglerne på et individ, kan skyldes, at individet har haft syfilis, som man har forsøgt at behandle eller at individet har været en munk, der enten arbejdede i scriptoriet eller med sygdomsbehandling [4].

## AG93 og AG104

Gråbrødreklosteret i Svendborg, figur 1 a, blev grundlagt i 1236 og nedlagt igen i 1828 [3]. Syd for klosterets kirke lå en lægmanskirkegård, som er blevet udgravet i to omgange: første gang i 1975-1977 og igen i 2007. Under udgravningerne fandt arkæologerne nogle særdeles velbevarede skeletter, heriblandt skeletterne af to mænd, der har fået numrene: AG93 og AG104 (figur 1 b og 1 c). AG93 var en mand på 38-45 år, mens AG104 var en ung mand på 17-19 år. AG93 havde en læsion ved næsen, der kunne tyde på, at han på et tidspunkt i sit liv havde været i kamp eller ude for en ulykke. Der var ingen læsioner på skeletterne, der kunne tyde på, at de to mænd havde været syge af syfilis [1].

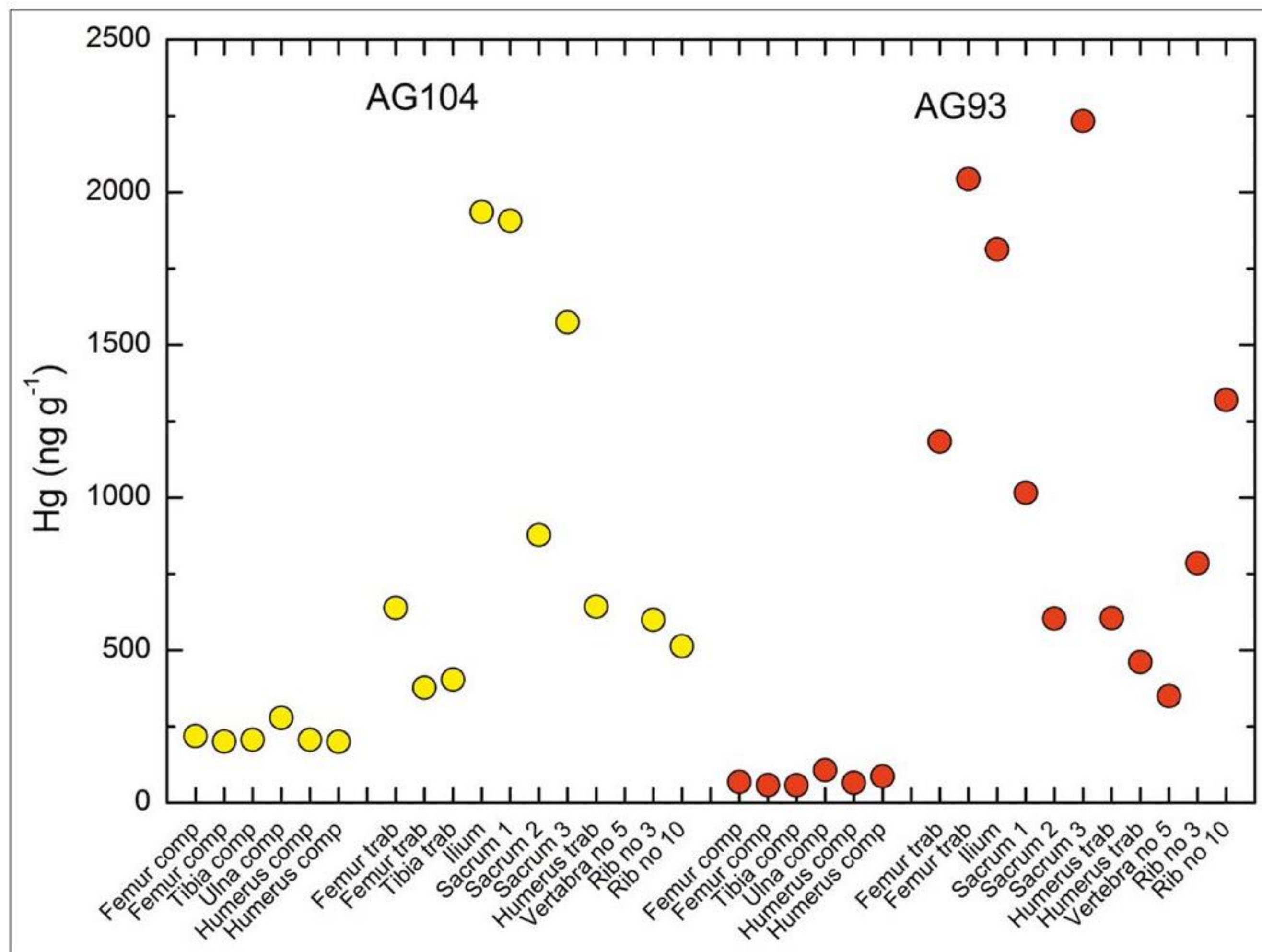
## Resultater af Hg-målingerne

Af figur 2 ses det, at Hg-koncentrationerne er højere i knoglerne i det indre skelet end i de lange rørknogler. Det kan hænge sammen med, at knoglerne i det indre skelet består af mere spongiøst væv end de lange rørknogler [1]. I figur 3 ses det ligeledes, at Hg-koncentrationerne er højere i det spongiøse knoglevæv end i det kompakte knoglevæv. Det ses desuden af figur 3, at Hg-koncentrationen varierer langt mindre i det kompakte knoglevæv end i det spongiøse knoglevæv [1].

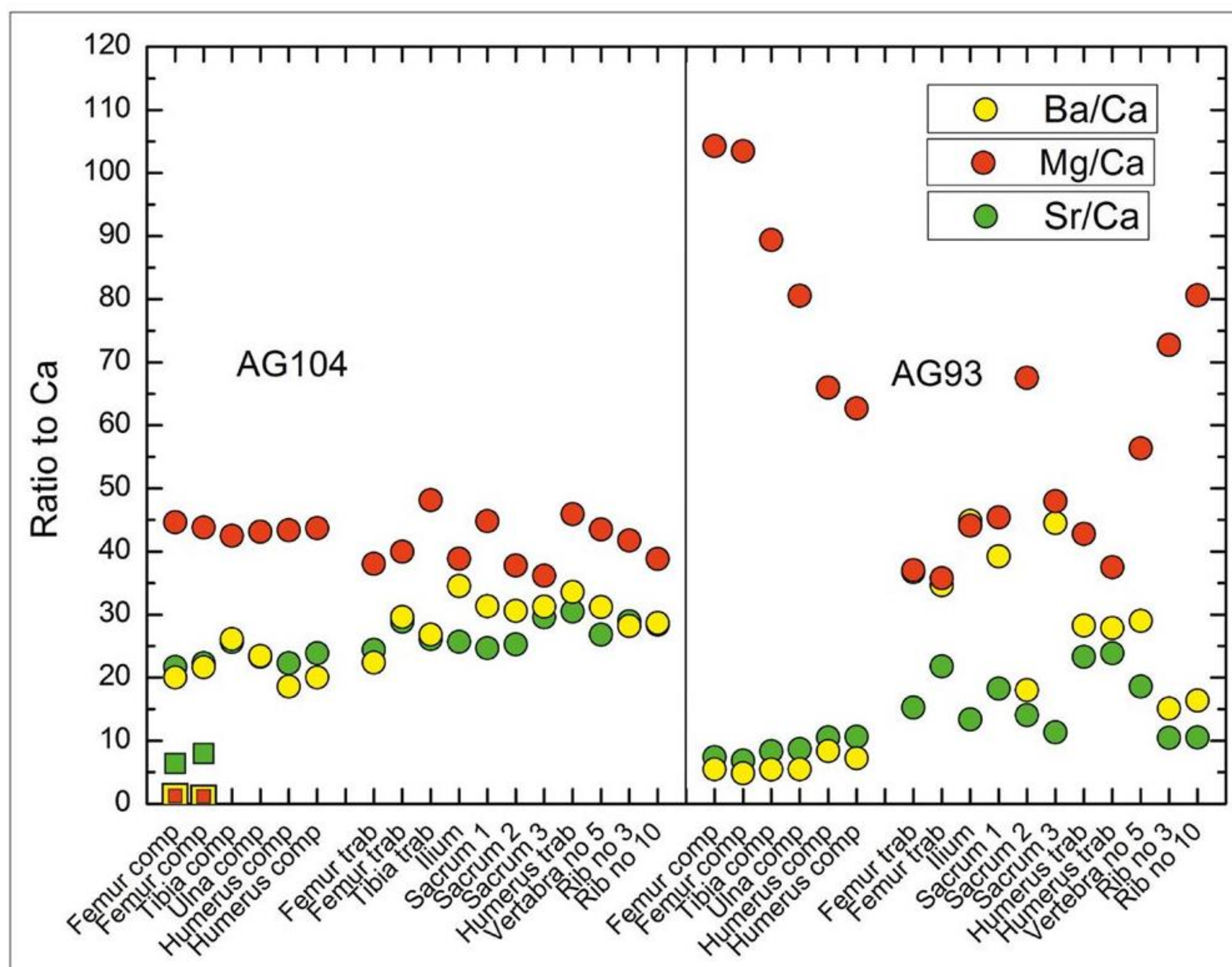
Ved sammenligning af Hg-koncentrationerne i AG104 og AG93 ses det, at Hg-koncentrationen i det kompakte knoglevæv er højere i AG104 end i AG93, mens Hg-værdierne i det spongiøse knoglevæv er på samme niveau. En mulig forklaring på dette er, at AG104 er blevet eksponeret for Hg gennem en længere periode forud for sin død, mens AG93 er blevet eksponeret meget sent i sit liv. AG104 kan have haft en sygdom, som man igennem længere tid har forsøgt at kurere, mens man først har forsøgt at kurere AG93 lige før døden [1].

## Resultater af Mg-, Ca-, Sr- og Ba-målingerne

I figur 4 er vist Sr/Ca, Ba/Ca og Mg/Ca i AG104 og AG93 [1].



Figur 3. Kviksølv målt i kompakt og spongiøst knoglevæv. AG93 er markeret med gule punkter. AG104 med røde [1].



Figur 4. Resultaterne af måling af Sr, Ba, Mg og Ca i det kompakte og det spongiøse væv i AG104 (venstre) og AG93 (til højre). Sr/Ca forhold (grønne cirkler), Mg/Ca (røde cirkler) og Ba/Ca (gule cirkler). Firkanterne repræsenterer gennemsnitsværdier målt i knoglerne fra 12 individer fra Tirup kirkegård (til venstre) og 77 personer fra dominikaner klosteret i Slesvig (til højre), i samme farvekode som cirklerne [1].

I AG104 ligger værdierne i kompakt og spongiøst knoglevæv på samme niveau, mens værdierne i det kompakte knoglevæv og det spongiøse knoglevæv i AG93 er forskellige. Det ses desuden, at Sr/Ca og Ba/Ca i det spongiøse væv i AG93 ligger på niveau med det kompakte væv i AG104, mens Sr/Ca og



Prøver udtages på bagsiden af femur (lårbensknoglen), så den efter prøveudtagelsen stadig kan udstilles.

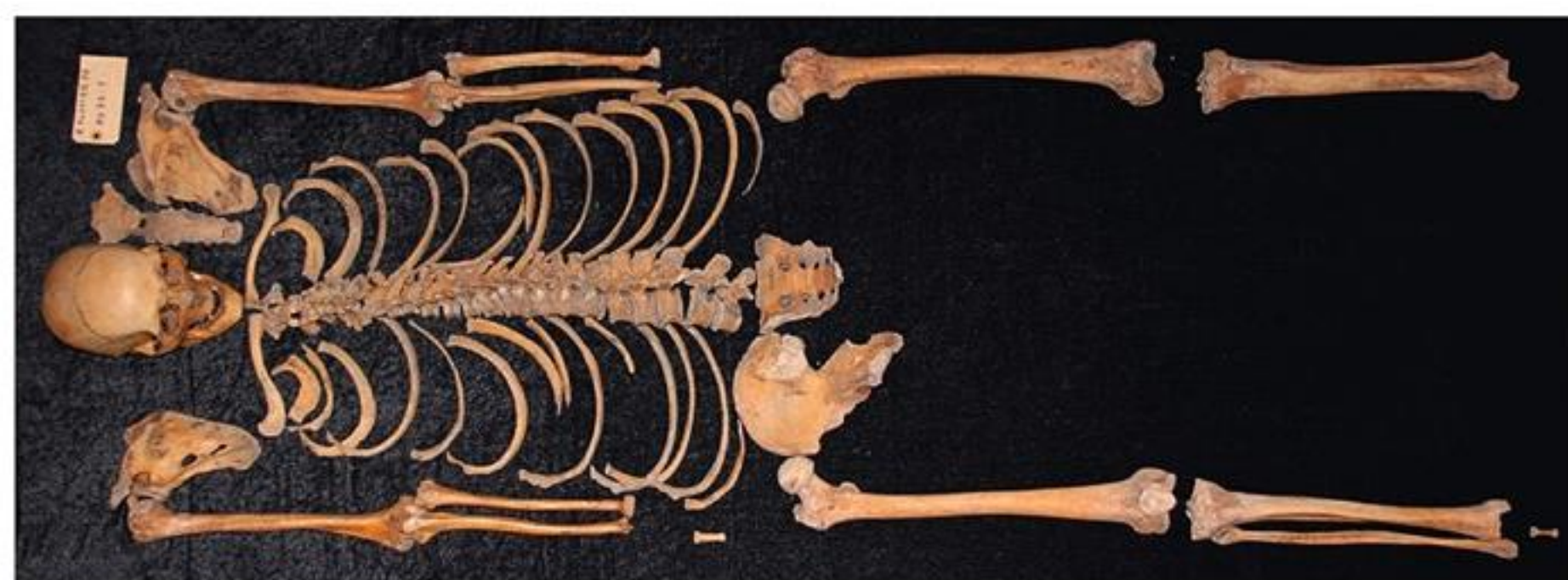
Ba/Ca i det kompakte væv i AG93 ligger langt lavere og på niveau med værdier målt i skeletter fra Slesvig og Tirup, en nedlagt middelalderlandsby nær Horsens. En mulig fortolkning af Sr/Ca og Ba/Ca i AG93 er, at han gennem længere tid har levet et andet sted end Svendborg, hvortil han er flyttet sent i sit liv. AG104, derimod, ser ud til at have boet i Svendborg hele livet. Fortolkningen af Mg/Ca-værdierne er ikke så ligetil, da Mg i modsætning til Sr og Ba er et essentielt grundstof, der er hårdt metabolisk kontrolleret [1].

### Metode

Knogleoverfladen blev mekanisk afrenset, hvorefter en prøve på ca. 20 mg blev udboret med en elektrisk boremaskine. Prøven blev opløst i en blanding af koncentreret  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  og  $\text{HCl}$ . De fleste af grundstofferne blev målt med ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy). Kviksølv blev dog analyseret med kold damp atomabsorption på et Flow Injection Mercury System (FIMS-400). Syvogtredive prøver blev udtaget og analyseret fra skelet AG93 og 36 prøver fra AG104 [1].



Udtagelse af en prøve i kraniet fra AG93.



AG93, skelettet af en mand på 38-45 år.

E-mail:

Anne Lauritsen: lauritsen@sdu.dk

### Referencer

1. Rasmussen et al.: The distribution of mercury and other trace elements in the bones of two human individuals from medieval Denmark – the chemical life history hypothesis. *Heritage Science* 2013 1:10.
2. Kerstin Lidén og Holger Schutkowski: *Sporstoffer og isotopanalyser, Biologisk Antropologi med human osteologi*, 2008, 1. udgave, 1. oplag, kapitel 13, red. Niels Lynnerup, Pia Bennike og Elisabeth Iregren, Gyldendal.
3. Kristensen HK: *The Franciscan Friary of Svendborg. The archaeology of Svendborg. Denmark: Svendborg County Museum; 1994:110. Volume 6.*
4. Rasmussen KL, Boldsen JL, Kristensen HK, Skytte L, Hansen KL, Mølholm L, Grootes PM, Nadeau M-J, Eriksen KMF: Mercury levels in Danish medieval human bones. *J Archaeol Sci* 2008, 35(8):2295-2306.
5. D. J. Hadjidakis, I. I. Androulakis. Bone Remodeling. *Annals N. Y. Acad. Sci.* 2006, 1092, 385.
6. Reference Man: *Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics*, (1st edn.), ICRP Publication 23. Elsevier, 1975.
7. L. Skytte, K. L. Rasmussen: Sampling strategy and analysis of trace element concentrations by inductively coupled plasma mass spectrometry on medieval human bones – the concept of chemical life history. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2013, 27, 1591–1599.

## Intelligent Chemistry

### Biolab A/S Automation Specialist

**Andrew™**  
The Innovative Pipetting Robot using Original Gilson Pipetman

**PipetMax™**  
Multichannel Automation Robot from Gilson

**Microman Auto**



Biolab A/S  
Sindalsvej 29  
DK-8240 Risskov  
Telefon 8621 2866  
Telefax 8621 2301  
E-mail: sales@biolab.dk