

Übersichtsbeiträge

Anthropogene Schwermetallkonzentrationen in menschlichen Skelettfunden

als Monitor früher Umweltbelastungen

Gisela Grupe

Institut für Anthropologie der Georg-August-Universität, Bürgerstr. 50, W-3400 Göttingen

Zusammenfassung. Überregionale Umweltbelastungen durch anthropogenen Schwermetalleintrag sind ein Phänomen, das sich nicht nur auf das Industriezeitalter beschränkt, sondern bereits seit mehr als tausend Jahren nachweisbar ist. Menschliche Skelettreste, die bei archäologischen Ausgrabungen aufgedeckt werden, bilden die einzige verfügbare „Gewebeprobe“, welche Auskunft über die Schadstoffbelastung früher Bevölkerungen geben kann. Solche historische Betrachtungsweisen liefern die erforderlichen Basisdaten über die „natürlichen“ Metallkonzentrationen im Skelett, an die der Organismus entwicklungsgeschichtlich adaptiert ist. Sie setzen gleichzeitig Maßstäbe für die Festlegung tolerierbarer Belastungen in der heutigen Zeit. Die bisher vorliegenden Ergebnisse legen nahe, angesichts möglicher kumulativer Effekte bei der Inkorporierung von Schadstoffen die Grenze der heute als „normal“ eingeschätzten Schwermetallgehalte im menschlichen Körper deutlich niedriger anzusetzen.

1 Problemstellung

Der anthropogene Eintrag von Schadstoffen – insbesondere von Schwermetallen – in die Umwelt hat eine zeitliche Dimension, welche bis weit vor die Industrialisierung zurück datiert. Der Terminus „Atlanten“ trägt dieser Erkenntnis Rechnung. Die rapide zunehmende Umweltbelastung in jüngster Zeit darf nicht davon ablenken, daß es sich um Prozesse mit exponentiellem Charakter handelt, die z.T. vor mehr als 2000 Jahren begonnen haben. Der Bleigehalt des Grönlandeises betrug z.B. noch um 800 v. Chr. weniger als $0,001 \mu\text{g}/\text{kg}$ Eis und stieg dann bis ca. 1960 auf mehr als $0,2 \mu\text{g}/\text{kg}$ Eis (MUROZUMI et al., 1969; vgl. auch NG & PATTERSON 1981). Die Zunahme betrug dabei rund das Zwanzigfache während der letzten zweihundert Jahre und etwa das Zehnfache während der acht Jahrhunderte davor. Gemessen an der Zeitspanne, innerhalb der sich der Mensch evolutiv entwickelte, sind 1 000 Jahre ein vernachlässigbarer Zeitraum in bezug auf mögliche physiologische Adaptationen gegenüber einer veränderten bio- oder geochemischen Umwelt.

Der Abbau und die Aufbereitung von Rohmaterialien (z.B. metallführendes Gestein, aber auch Kohle und Erdöl) führt zunächst zu einer lokal begrenzten Störung des naturgegebenen geochemischen Elementflusses von der Litho- in die

Biosphäre. Das Ausmaß dieses anthropogenen Flusses wird heute weltweit auf ca. $1,5 \times 10^9$ Tonnen jährlich geschätzt (SOLOVIEV & EVTEEV 1986). Jede unphysiologische Erhöhung von Elementen in der Umwelt – die auf dem Wege der Nahrungsaufnahme, Inhalation oder auch durch Hautkontakt in den Organismus inkorporiert werden können – fordert eine Reaktion des betroffenen Individuums. Für den anthropogenen Eintrag von Schadstoffen sind in der Regel keine oder nur begrenzt effektive physiologische Exkretionsmechanismen vorhanden, so daß die Elemente in verschiedenen Kompartimenten des Körpers mit einer langjährigen biologischen Halbwertszeit abgelagert werden (z.B. im Skelett: Pb, Cd; in der Leber und Niere: Cd; in Haaren und Nägeln: As).

Die Inkorporierung von Schwermetallen in den menschlichen Organismus ist individuell hoch variabel und durch präventive Maßnahmen auch steuerbar. Es ist daher nicht ausreichend, nur die Metallkonzentrationen in den Umwelt zu messen, um ein Maß für die potentielle Belastung der Bevölkerung zu erhalten, sondern es müssen die Individuen selbst beobachtet werden, um die tatsächliche Belastung ermitteln zu können. In der Klinischen Medizin erfolgt dies heute durch die Bestimmung von Metallgehalten etwa der Körperflüssigkeiten oder in den keratinisierten Hartsubstanzen.

Der heutige globale Eintrag von Schwermetallen in Form von Aerosolen auch in industriell nicht erschlossene Gebiete macht es unmöglich, die natürlichen Elementgehalte im menschlichen Organismus zu bestimmen, d.h. jene Konzentrationsbereiche, an die der Mensch im Verlauf seiner Stammesgeschichte adaptieren konnte („physiological zero point“, DRASCH 1982). Ebenso, wie die Analysen der arktischen und antarktischen Eismassen als Monitor für die atmosphärische Schwermetallbelastung in der Geschichte herangezogen werden können, muß nach geeigneten Monitoren für die tatsächliche menschliche Belastung gesucht werden, um den „physiologischen Nullpunkt“ bestimmen und den geschichtlichen Hintergrund unserer heutigen Situation erkennen zu können.

Körperliche Relikte von Menschen aus prähistorischen und historischen Zeiten, die so regelmäßig und häufig überliefert sind, daß eine Erfassung breiter Bevölkerungsschichten

auf statistischem Wege möglich wird, sind in Form der Skelette gegeben, welche bei archäologischen Ausgrabungen aufgedeckt werden. Der Knochen, dessen anorganische Matrix aus Hydroxylapatit besteht, gehört zu den Speicherorganen für einige umweltrelevante Schwermetalle, so daß Skelettfunde als **Monitor für Umweltbelastungstrends** herangezogen werden können. Während der Knochen das spezifische Speicherorgan für Pb ist (> 90 % des Gesamt-Bleigehaltes des Organismus befindet sich im Skelett und in den Zähnen), sind die Mengen an Cd und As im Skelett nur gering. Da jedoch der Masseanteil des Skelettes im Körper wiederum sehr hoch ist, darf auch für diese beiden Elemente eine realistische Abschätzung der Größenordnung der Belastung mit Hilfe von Knochenproben angenommen werden.

Die Speicherung umweltrelevanter Daten erlaubt es, auf vergleichendem Wege diachrone Umweltveränderungen zu verfolgen. Die Analyse von archäologischen Skelettfunden ist geeignet, die beobachtbare Zeitspanne für an menschlichen Geweben erhobene Daten erheblich zu erweitern und die erforderlichen Hintergrundinformationen für anthropogen weitestgehend unbeeinflusste Basisdaten zu erbringen (BRÄTTER et al., 1988).

2 Methode

In meßtechnischer Hinsicht unterscheidet sich die Spurenelementanalyse von bodengelagerten Knochen nicht von jener an rezenten **Knochenbiopsien**¹; sie erfordert jedoch einige spezielle Schritte während der Probenaufbereitung. Während der Liegezeit im Erdreich kommt es in Abhängigkeit vom pH-Wert des Sedimentes zur Hydrolyse des Apatits mit anschließender Rekristallisation unter Einschluß von Fremdionen aus dem Erdreich (NEWESELY 1989). Um mögliche liegebedingte Kontaminationen zu erkennen, sollten daher auch stets Bodenproben aus dem Grabungsareal mit untersucht werden, deren Entnahme sich vorzugsweise an der Exhumierungstechnik der forensischen Medizin orientieren sollte. Eine Kontaminationskontrolle durch internen Vergleich der erhobenen Spurenelementprofile schlagen PATTERSON et al. (1987) vor. Die postmortalen Rekristallisationsprodukte sind in der Regel leichter löslich als der native Hydroxylapatit und können durch Säurebehandlung quantitativ entfernt werden. Ferner werden bodengelagerte Knochenproben vor der Messung auf ihren Aschegehalt reduziert, da aufgrund des variablen Gehalts konservierter organischer Substanz (< 1–25 %) sonst eine Vergleichbarkeit der einwaagebezogenen Meßdaten nicht ohne weiteres möglich ist. Die Bearbeitungsschritte im einzelnen:

- Entnahme einer kompaktknöchernen Probe (ca. 1 g) aus der **Diaphyse**² eines langen Röhrenknochens (GRUPE 1988),
- mechanisches Entfernen anhaftenden Sedimentes,
- Etherextraktion (4–6 h im Soxhlet),

- 5 min Ätzen im Ultraschallbad mit 99 % HCOOH, danach Waschen in aqua bidest. bis zur Neutralität,
- Trocknen der Probe bei 50 °C,
- Wiegen der Probe,
- Veraschen im Muffelofen für 12 h bei 500 °C, erneutes Wiegen,
- Homogenisieren der Probe im Achatmörser,
- Naßaufschluß von ca 50 mg homogenisierter Probe in 1 ml HNO₃ (suprapur) unter Druck für 6 h bei 160 °C (Druckaufschlußapparatur der Fa. Seif),
- Auffüllen der abgekühlten Probe mit 9 ml aqua bidest. gegebenenfalls weitere Verdünnung dieser Stammlösung zur Messung,
- Messung mittels flammenloser AAS (Perkin Elmer, Typ 1100B, ausgerüstet mit Graphitrohrküvette HGA 300 und Autosampler AS 40 bzw. Hydridsystem MHS 20).

Qualitätskontrolle: IAEA Standard „animal bone H-5“.

Aufgrund der vergleichsweise hohen inter-individuellen Variabilität von Spurenelementgehalten im menschlichen Skelett sind die Meßdaten nur in Ausnahmefällen individualisierbar und erfolgen überwiegend auf dem Gruppenniveau.

3 Befunde

Eine systematische Erfassung des Pb-Gehaltes in den Skeletten vorindustrieller Bevölkerungen hat durch die Arbeiten von WALDRON (z.B. WALDRON 1988) für Großbritannien Tradition. Die Bleigewinnung erfuhr dort in der Römerzeit eine frühe Blüte, deren Auswirkungen sich bis heute als „geochemische hot-spots“ feststellen lassen und erhebliche Konsequenzen für die Agrarwirtschaft haben (THORNTON & ABRAHAMS 1984). Vergleichbare Meßwerte werden derzeit im Rahmen einer Studie zur Rekonstruktion des Ernährungsverhaltens historischer Bevölkerungen erarbeitet (GRUPE 1990), wobei neben Pb auch Cd und As berücksichtigt werden. Die zur Zeit verfügbare Datenmenge ist für Cd und As noch sehr gering, läßt aber für Pb bereits eindeutige Trends erkennen (→ Abb. 1–3).

Bei der Beurteilung der gemessenen Elementkonzentrationen ist zu bedenken, daß der geochemische Hintergrund lokal stark differieren kann. Aufgrund der weitgehend bekannten hydro-, geo- und biochemischen Transportwege für Pb (in Relation zu Ca) kann man aber davon ausgehen, daß der natürliche Pb-Gehalt calcifizierter biologischer Hartgewebe um Größenordnungen kleiner sein muß als der des anstehenden Gesteins und Sedimentes; **eine Annäherung dieser Konzentrationen ist ein neuzeitliches Phänomen durch den industriellen Schwermetalleintrag** (ELIAS et al., 1982).

Aus Abb. 1 wird deutlich, daß physiologische, „natürliche“, Pb-Gehalte des menschlichen Skelettes zwischen < 1 und 3 ppm liegen. Dies entspricht dem „physiologischen Nullpunkt“ von 0,5–2 ppm, den DRASCH (1982) aufgrund seiner Untersuchung prähistorischer Bevölkerungen postuliert. Vom Hochmittelalter an, also zur Zeit der be-

¹ Knochenbiopsie: Vom Lebenden entnommene Gewebeprobe des Knochens

² Diaphyse: Schaft eines Röhrenknochens

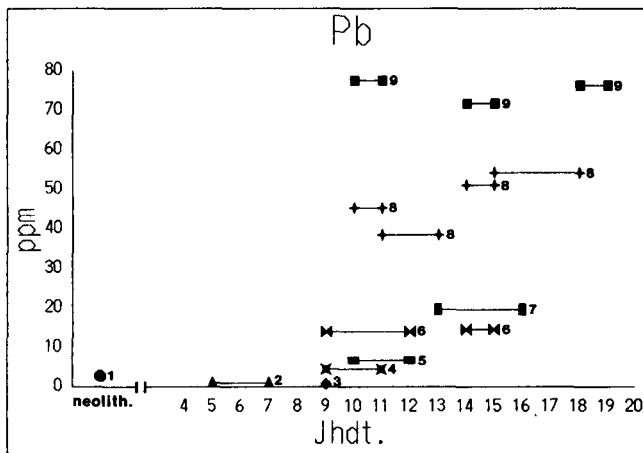


Abb. 1: Pb-Gehalte in menschlichen Skelettfunden. Numerierung der Fundorte: 1: Wittmar, Ldkr. Wolfenbüttel (neolithisch, ca. 5. Jahrtausend v. Chr.); 2: Altnerding, Ldkr. Erding; 3: Rajhrad (bäuerliche Siedlung nahe Brünn, CSFR); 4: Haithabu (Wikingersiedlung nahe Schleswig), 5: Espenfeld (nahe Erfurt); 6: Osnabrück; 7: Schleswig (Dominikanerkloster); 8: Münster (Domherrenfriedhof des St. Paulus-Domes); 9: Badenhausen, Ldkr. Osterode

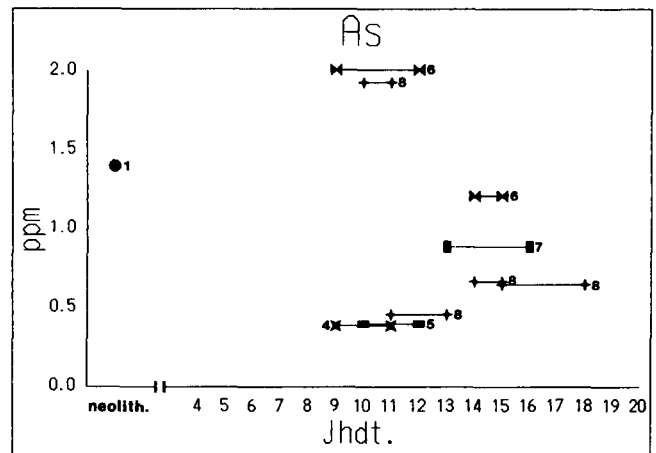


Abb. 2: Cd-Gehalte in menschlichen Skelettfunden (Numerierung der Fundorte, vgl. Abb. 1)

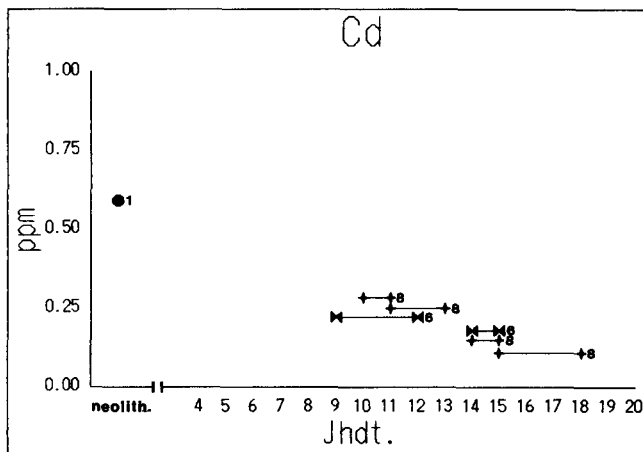


Abb. 3: As-Gehalte in menschlichen Skelettfunden (Numerierung der Fundorte, vgl. Abb. 1)

ginnenden Urbanisierung Mitteleuropas, ist dann ein deutlicher Anstieg der Pb-Belastung feststellbar, wobei Konzentrationen > 10 ppm erstmals in den frühstädtischen, aber noch nicht in den ländlichen Gebieten gefunden werden. Auffällig ist der deutlich erhöhte Pb-Gehalt in den Skeletten von Angehörigen des Klerus und die außergewöhnlich hohen Pb-Konzentrationen in den Skeletten von Badenhausen (→ Abb. 1).

Zu den Ursachen der vorindustriellen Pb-Exposition (Silbergewinnung, Metallverarbeitung, Pigmente, Pb-haltige Ornamente und Eßgeschirre, Pb-haltige Nahrungszusätze) vgl. z.B. LANSDOWN & YULE 1986; WALDRON 1988. Das Expositionsrisiko des Klerus als geschlossene Sozialgruppe erklärt sich aus der unmittelbaren Lebensumwelt, z.B. durch die regelmäßige Herstellung und Applikation metallhaltiger Pigmente, wie sich auch an den erhöhten As-Kon-

zentrationen der Skelette andeutet (→ Abb. 3). Die Skelette aus Badenhausen (Ldkr. Osterode) jedoch bedürfen besonderer Beachtung, da diese aus einem traditionsreichen Erzbergbauggebiet stammenden Individuen im Vergleich mit kontemporären Bevölkerungen aus anderen Regionen bereits vom 10. Jh. an als hochkontaminiert bezeichnet werden müssen.

Im Vergleich mit rezenten Pb-Gehalten in Skeletten von Individuen ohne klinische Anzeichen einer Intoxikation (z.B. ca. 26 ppm, QUARTERMAN 1986; 4–72 ppm, FERGUSSON 1990³; jeweils bezogen auf den Aschegehalt) würden die Skelettfunde aus Badenhausen sich zwar an der oberen Grenze heutiger „normaler“ Pb-Belastung ansiedeln, jedoch ohne daß damit zwangsläufig eine klinische Signifikanz verbunden wäre. Ohne Zweifel hat die durchschnittliche Pb-Inkorporierung seit dem 19. Jh. trotz steigendem industriellem Eintrag deutlich abgenommen, als Zeichen der Effizienz präventiver Maßnahmen (WALDRON 1988). Es stimmt jedoch nachdenklich, daß die heute als „normal“, und daher als prinzipiell unbedenklich erachteten Pb-Gehalte des Skelettes – welche aufgrund der hohen Speicherkapazität für dieses Metall repräsentativ für die Gesamtbelastung sind – noch immer rund 1 000 % und mehr gegenüber dem physiologischen Nullpunkt erhöht sind. Die sehr hohe inter-individuelle Reaktionsbreite ge-

³ Valide Vergleichsdaten für den Schwermetallgehalt des menschlichen Skelettes sind nicht leicht beizubringen. Die Hauptursache liegt darin begründet, daß keine einheitliche Praxis besteht in bezug auf Probenauswahl (Compacta oder Spongiosa) und Probenvorbereitung. Die Meßwerte werden entweder auf das Frischgewicht, das Trockengewicht oder den Aschegehalt der Probe bezogen, ohne daß zum gegenwärtigen Zeitpunkt zuverlässige Konvertierungsfaktoren vorhanden sind. Aus technischen und inhaltlichen Gründen beziehen sich Spurenelement-Konzentrationen für bodengelagerte Knochen auf den Aschegehalt kompaktknöcherner Proben. Somit reduziert sich die Menge publizierter rezenter Vergleichsdaten erheblich. Eine der neuesten Kompilationen zum Schwermetallgehalt menschlicher Hartgewebe hat FERGUSSON (1990) vorgelegt. Die Datendichte für Pb ist relativ hoch, im Gegensatz zu Cd. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Spurenelement-Konzentrationen, bezogen auf den Aschegehalt, wegen des Gewichtsverlustes stets höher liegen als bezogen auf das Frischgewicht derselben Probe, bewegen sich rezente Cd-Gehalte überwiegend bereits im ppm-Bereich, während sich jene für historische Proben noch im ppb-Bereich befinden (→ Abb. 2).

genüber der Exposition verschiedenster Umwelt-Schadstoffe läßt somit kaum eine Aussage darüber zu, wann es zu klinischen Symptomen kommen wird. Gerade beim Blei hat eine langandauernde Exposition auch gegenüber kleinen Dosen Konsequenzen, vor allem bei nichterwachsenen Individuen. Es ist darüberhinaus völlig unmöglich, die kumulative Wirkung mehrerer Umwelt-Schadstoffe im menschlichen Körper zu definieren, auch wenn jeder Schadstoff für sich genommen noch innerhalb jener Konzentrationsgrenzen liegt, in denen für diesen bestimmten Stoff allein noch keine gesundheitliche Beeinträchtigung zu erwarten ist.

In Anbetracht der kurzen Zeitspanne, in der die Pb-Gehalte menschlicher Hartgewebe sich vervielfacht haben, müssen Überlegungen zur Adaptation an die erhöhte Umweltposition in Frage gestellt werden. Der „physiologische Nullpunkt“, der sich ausschließlich aus der Analyse prähistorischer Bevölkerungen ermitteln läßt, sollte als Maßstab für die Festsetzung klinisch unbedenklicher Schwermetallbelastungen herangezogen werden. Analog zu Überlegungen, die tolerierbare Schwermetallbelastung in Kulturböden betreffend (KLOKE 1980), müßte auch eine Senkung der Obergrenze für tolerierbare Schwermetalle in menschlichen Geweben in Betracht gezogen werden.

Ähnliche Überlegungen für Cd anzustellen, wäre aufgrund der z.Zt. noch sehr begrenzten Datenmenge verfrüht. Dennoch deutet sich an, daß auch hier der „physiologische Nullpunkt“ deutlich unterhalb des modernen Cd-Gehaltes im Knochen (bis 4,8 ppm, Aschegehalt; FERGUSON 1990³) liegt. Cd kommt ebenso wie Pb in Eisen- und Kupfererzen vor, so daß mit der Zunahme des vorindustriellen Pb-Eintrages auch eine erhöhte Cd-Exposition erwartet werden darf. Diese zeigt sich als geochemische Anomalie in Gebieten früher Bergbauaktivität (THORNTON & ABRAHAMS 1984). KÜSTER (1986) findet eine Akkumulation von Cd lokal bereits seit rund 2 000 Jahren in Korrelation mit einem Rückgang von Buchenpollen, als Zeichen eines enormen Holzbedarfs als Energieträger für die Metallgewinnung. Prinzipiell ist demnach auch für den anthropogenen Cd-Eintrag eine größere zeitliche Dimension anzusetzen, als vordergründig erwartet.

4 Schlußfolgerungen

Umwelthistorische Betrachtungsweisen sind geeignet, nicht nur die Entstehungsgeschichte heutiger Ökosysteme besser zu verstehen, sondern vor allem auch, fundierte Maßstäbe für die Einschätzung moderner Umweltprobleme zu liefern. Die Untersuchung von Skelettfunden bietet hier die einzigartige Gelegenheit, die Exposition der menschlichen Bevölkerung direkt im Nachhinein quantitativ zu bestimmen. Die beginnende Zusammenarbeit mit anderen wissenschaftlichen Disziplinen eröffnet zunehmend verbesserte Einsichten in das tatsächliche Ausmaß unserer modernen „Altlasten“. Ihre historische Dimension ist erschreckend hoch; bereits im Mittelalter hatte die vorindustrielle Umweltverschmutzung mehr als nur lokalen Charakter: rd. 1 000 Jahre altes Schwemmsediment im Weserbecken trägt die Signatur des Harzbergbaues (ORTLAM 1989), vermut-

lich begünstigt durch die verstärkte Erosion als Folge des Holzeinschlages. Derartige retrospektive Betrachtungen sollten Anlaß dazu geben, auch bei der Entwicklung von Präventivmaßnahmen von adäquaten zeitlichen Maßstäben auszugehen.

5 Literatur

- BRÄTTER, P.; D. GAWLIK; U. RÖSICK: A view into the past. Trace element analysis of human bones from former times. *Homo* 39, 99 – 106 (1988)
- DRASCH, G. A.: Lead burdens in prehistorical, historical and modern human bones. *The Science of the Total Environment* 24, 199 – 231 (1982)
- ELIAS, R. W.; Y. HIRAO; C. PATTERSON: The circumvention of natural biopurification of Ca along nutrient pathways by atmospheric inputs of industrial lead. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2561 – 2580 (1982)
- FERGUSON, J. E.: The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford et al. 1990, pp. 461 ff.
- GRUPE, G.: Impact of the choice of bone samples on trace element data in excavated human skeletons. *Journal of Archaeological Science* 15, 123 – 129 (1988)
- GRUPE, G.: Umweltgeschichte als anthropologische Fragestellung. Beitrag einer „Chemical Anthropology“. *Anthropologischer Anzeiger* 48, 113 – 124 (1990)
- KLOKE, A.: Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. *Mitteilungen VDLUFA* 1, 9 – 11 (1980)
- KÜSTER, H.: Mittelalterliche Eingriffe in Naturräume des Voralpenlandes, in: B. HERRMANN (Ed.): Umwelt in der Geschichte. Beiträge zur Umweltgeschichte. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1986, pp. 63 – 76
- LANSDOWN, R.; W. YULE (Eds.): The lead debate: The environment, toxicology and child health. Croom Helm, London & Sydney (1986)
- MUROZUMI, M.; T. J. CHOW; C. PATTERSON: Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1247 – 1294 (1969)
- NEWESELY, H.: Fossil bone apatite. *Applied Geochemistry* 4, 233 – 245 (1989)
- NG, A.; C. PATTERSON: Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 2109 – 2121 (1981)
- ORTLAM, D.: Geologie, Schwermetalle und Salzwasserfronten im Untergrund von Bremen und ihre Auswirkungen. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Mh.* 8, 489 – 512 (1989)
- PATTERSON, C. C.; H. SHIRAHATA; J. E. ERICSON: Lead in ancient human bones and its relevance to historical developments of social problems with lead. *The Science of the Total Environment* 61, 167 – 200 (1987)
- QUARTERMAN, J.; Lead, in: W. MERTZ (Ed.): Trace elements in human and animal nutrition. Fifth edition, Vol. 2. Academic Press, Orlando et al. 1986, pp. 281 – 317
- SOLOVIEV, L. G.; S. A. ESTEEV: Environment and biosphere. in: I. THORNTON (Ed.): Proceedings of the 1st International Symposium on Geochemistry and Health. Science Reviews Ltd., Monograph Series: Geochemistry and Health, Middlesex 1986, pp. 255 – 264
- THORNTON, I.; P. ABRAHAMS: Historical records of metal pollution in the environment, in: J. O. NRIAGU (Ed.): Changing metal cycles and human health. Dahlem Workshop Reports, Life Sciences Research Report 28. Springer Verlag, Berlin et al. 1984, pp. 7 – 25
- WALDRON, T.: The heavy metal burden in ancient societies, in: G. GRUPE; B. HERRMANN (Eds.): Trace elements in environmental history. Springer Verlag, Proceedings in Life Sciences. Berlin et al. 1988, pp. 125 – 133