

1 Anorganische Stoffe/Kontaminanten

1.1 Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber – Vorkommen und Bedeutung der Elemente (K.-H. Ueberschär)

1.1.1 Arsen

1.1.1.1 Vorkommen und Bedeutung des Elements

Das Halbmetall Arsen (As) ist das 20-häufigste Element in der Erdkruste mit Gehalten von 2,9-12 mg/kg im Ackeroberboden (Daniel et al., 1998; WHO-ICPS, 2001; Fuchs et al., 2002). Es kommt im Boden, Wasser, in der Luft und in allen Lebewesen vor (Mandal und Suzuki, 2002). Arsen geogenen Ursprungs liegt in Gesteinen und im Wasser in anorganischer Form als Sulfid, Arsenid oder unter reduzierenden Bedingungen in dreiwertiger Form als Arsenit vor. Der Arsenanteil in Mangan-, Eisen- und Arsenerzen kann 3-36 % betragen. Auch in der Stein- und Braunkohle lassen sich Arsenkonzentrationen bis 2000 mg/kg nachweisen. Im oxidierendem Milieu ist das fünfwertige Arsenat-Anion die stabile Oxidationsstufe. Elementares Arsen und Arsenit werden aus entsprechenden Erzen durch Sublimation gewonnen. Arsentrichlorid ist bei Gegenwart von Salzsäure mit Wasserdampf flüchtig. Neben geringen Anteilen anorganischen Arsen findet sich das Element vor allem in marinen Organismen in organischer Form, z.B. als Arsenobetain, Arsenocholin, Arsenzucker, arsenhaltige Lipide und als Tetramethyl-Arsoniumsalze.

Die Arsenbelastung der Luft etwa durch Vulkanismus ist zu einem Drittel natürlichen Ursprungs. Daneben tragen Bergbauaktivitäten, metallverarbeitende Aktivitäten, Verbrennung von fossilen Energieträgern und Verdampfungsvorgänge zur Arsen-Kontamination bei. Arsen wird durch Mikroorganismen im Boden und Sedimenten methyliert und zu Arsinen reduziert, die als flüchtige Verbindungen in die Atmosphäre freigesetzt werden. An der Luft werden sie zu nichtflüchtigen Produkten oxidiert und an Partikel gebunden, die mit dem Wind verteilt und durch trockene oder feuchte Deposition wieder vom Boden aufgenommen werden. Durch geogen bedingte Anreicherungen infolge Sedimentation und hydrothormaler Vorgänge und auch in der Nähe von Bergwerken können Böden belastet sein. Auch Phosphatdünger mit erheblichen Arsenanteilen ist eine wesentliche Arsenquelle.

Die Verwendung arsenhaltiger Chemikalien in der Landwirtschaft (arsenhaltige Pestizide und Futterzusatzstoffe), die allerdings in Deutschland und der EU verboten sind, trägt ebenso zur Belastung bei. Weltweit werden noch 22 % der Arsenproduktion zur Herstellung dieser Chemikalien verwendet. Die Hauptmenge (etwa 70 %) wird zur Konservierung von Holz mit Kupfer-Chromarsenaten (CCA-Produkte) verbraucht. Der Rest entfällt auf die Herstellung von Glas, Pharmazeutika und Nichteisenlegierungen (WHO-IPCS, 2001). Die heilsame Wirkung von Arsen war schon im Altertum bekannt und hatte bis in jüngere Zeit ein erhebliche Bedeutung bei der Behandlung von Haut- und Geschlechtskrankheiten (Fowlersche Lösung, Salvarsan).

Arsen kann durch Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert aus arsenhaltigem Gestein herausgelöst und transportiert werden. Die Transportmöglichkeit mit dem Wasser sorgt hauptsächlich für die Verteilung des Arsens in der Umwelt. Diese Mobilität des Arsens führt

dazu, dass das Element sowohl in der terrestrischen und marinen Umwelt und somit auch in Lebensmitteln weit verbreitet natürlich vorkommt. Pflanzen können Arsen mit den Wurzeln aufnehmen, wobei Arsenat durch das chemisch ähnlich reagierende und auch strukturell ähnliche (isomorphe) Phosphat-Ion verdrängt und die Aufnahme reduziert werden kann.

In pflanzlichen Lebensmitteln wie Kartoffeln und Getreide findet sich Arsen in Konzentrationen von 30-200 µg/kg T. Auch im Fleisch von Rind und Huhn erreicht Arsen Konzentrationen bis etwa 100 µg/kg Trockensubstanz (T). Die in Meerestieren gefundenen Arsenkonzentrationen liegen bei 20-90 µg/kg T und in Fischen wurden bis 450 µg Arsen/kg T angegeben (Daniel et al., 1998; Robberecht et al., 2002). In Fischen kommt Arsen hauptsächlich als Arsenobetain vor (Shiomi et al., 1995).

Arsen wird vor allem mit der Nahrung und dem Wasser aufgenommen. Die tägliche Aufnahme von Arsen durch den Menschen beträgt etwa 30-300µg/Person (Daniel et al., 1998; WHO-ICPS, 2001) und hängt stark von der verzehrten Fischmenge ab (Robberecht et al., 2002). In den USA trägt der Fischverzehr bei jungen Erwachsenen mehr als 80 % zur Arsenaufnahme bei (Tao und Bolger, 1998). Der Anteil anorganischen Arsens in der Nahrung beträgt etwa 25 %, der jedoch stark von der Nahrung abhängt. In Fischen und Muscheln finden sich nur etwa 1-3 % der anorganischen Form. Der Mensch benötigt am Tag etwa 10-25 µg Arsen (Daniel et al., 1998). Die Arsengehalte in Lebens- und Futtermitteln liegen weit darüber, sodass es zu keiner Unterversorgung kommt. Jedoch sind zahlreiche Vergiftungsfälle vor allem bei Menschen vorgekommen (Daniel et al., 1998; Mandal und Suzucki, 2002).

Anorganisches Arsen wurde als genotoxisch eingestuft, während Arsenobetain nicht toxisch ist (SCAN, 2003). Die lang andauernde Aufnahme von Arsen mit dem Trinkwasser ist mit einem erhöhten Krebsrisiko beim Menschen für die Haut, die Lunge, die Blase und Niere verbunden (WHO-ICPS, 2001). Die FAO/WHO hat eine vorläufige, tolerable wöchentliche Aufnahmemenge (PTWI) von 15 µg anorganisches Arsen/kg Körpergewicht für den Menschen festgelegt, die nach den Untersuchungen von Tao und Bolger (1998) zu 3-16% ausgeschöpft wird.

1.1.1.2 Effekte beim Tier, Metabolismus

In zahlreichen Versuchen mit Minischweinen, Ziegen, Kühen und Labortieren wurde die Bedeutung von Arsen als essentielles Element (Ultrapurenelement) für die Ernährung von Tieren nachgewiesen (McDowell, 2003). Eine mögliche Beeinflussung von verschiedenen Metaboliten im Methionin-Stoffwechsel durch Arsen wird diskutiert (Uthus, 1992). Die Verfütterung von arsenarmen Rationen (< 50 ng/g) führten bei Ziegen und Minischweinen zu Reproduktionsstörungen, erniedrigten Geburtsgewichten, erhöhter Mortalität und ergaben geringe Gewichtszunahmen (Anke et al, 1980, NRC, 1980). Auch Kühen erreichten durch arsenarme Rationen mit 15-25 ng Arsen/g Futter geringere Gewichte im Vergleich zur Kontrolle mit 1 µg Arsen/g (NRC, 1980). Neben geringerem Wachstum, Beinschäden, erhöhten Hämoglobingehalten wurde auch eine Interaktion mit Zink festgestellt (Uthus und Nielsen, 1980). Bei Schweinen und Geflügel wirken organische Arsenverbindungen möglicherweise durch eine den Antibiotika ähnliche Wirkungsweise als Wachstumsförderer und auch als Kokzidiostatika. Ferkel nehmen bei Zusätzen von 0,01 % zum Futter deutlich schneller an Gewicht zu (NRC, 1980). Ein positiver Einfluss auf das Fell von Pferden und

Rindern wurde durch Arsen erreicht. Dieser Effekt war umkehrbar, wenn auf die Arsenzusätze verzichtet wurde (NRC, 1980). In einigen Ländern, wie z.B. den USA, werden deshalb Arsenverbindungen als Futterzusätze verwendet (Chiou et al., 1997).

Die toxischsten Formen des Arsens sind das drei- und das fünfwertige anorganische Arsen, während das fünfwertige organische Arsen am wenigsten toxisch ist und etwa 90 % der in Fischen und anderen Meerestieren vorkommenden Arsenform ausmacht. Anorganisches Arsen hat in Fleisch und in Milchprodukten einen ungefähren Anteil von 75%, und in Getreide von 65 % (SCAN, 2003). Die Arsenverbindungen in den Wertigkeitsstufen -3, +3 und +5 lassen sich grob in abnehmender Toxizität einordnen: Arsine(-3)> anorganische Arsenite(+3)> organische Arsenite(+3)> anorganische Arsenate(+5)> Arsoniumverbindungen > Metalloide. Durch Methylierung werden im Allgemeinen weniger toxische Verbindungen erhalten (Mandal und Suzuki, 2002).

Verschiedene organische Arsenverbindungen werden höchst unterschiedlich von der gleichen Tierart vertragen. Die Spanne reicht von 35 mg/kg für Phenylarsonsäure bis 400 mg/kg für Arsanilsäure, die Küken noch ohne größere Beeinträchtigungen vertragen. Abhängig von der Bindungsform und der Arsenverbindung im Futter findet man bei Nutztieren unterschiedliche maximal tolerierbare Arsengehalte. Kühe tolerieren bis 200 mg/kg Bleiarsenat. Natriumarsenit-Konzentrationen bis 100 und 285 mg/kg vertragen Jungschweine bzw. Schweine ohne Leistungseinbußen. Allerdings wurde bei Jungschweinen die Proteinkonzentration des Plasmas bei 100 mg Na-arsenit/kg reduziert ohne die Gewichtszunahme zu beeinflussen (Morrison und Chavez, 1983). 100 mg/kg Arsanilsäure erhöhten die Leistung von Schweinen und Geflügel und bis 1000 mg/kg dieser Verbindung blieben ohne Einfluss. Roxarson (Hydroxyphenylarsonsäure) ist ein Leistungsförderer für Geflügel, der auch die Pigmentierung fördert. Ab 44 mg Roxarson/kg reduzierten die Futteraufnahme und die Eiproduktion (Chiou et al., 1997). Bei der doppelten Dosierung legten die Hennen nach 14 Tagen keine Eier mehr, die Aktivität einiger Serumenzyme war signifikant erhöht und in den Leberzellen hatten sich Vakuolen gebildet.

Obwohl sich die verträglichen Arsengehalte zwischen den Spezies deutlich unterscheiden, wurden vom NRC (1980) für Nutztiere maximal tolerierbare Gehalte von 50 mg/kg Futter für anorganisches Arsen und 100 mg/kg für organisches Arsen vorgeschlagen. Das Ausmaß der Arsen-Intoxikationen hängt vom Expositionsweg, dem Tieralter, dem Ernährungszustand und der Dauer der Exposition ab. Chronische Intoxikationen sind selten. Bei Rindern sind die Schleimhäute der oberen Atemwege entzündet, Diarrhöen, Ekzeme und eine unkoordinierte Gangart werden festgestellt. Eine Steifheit der hinteren Gelenke von Schweinen wurde bei Überdosierung (0,02 % in der Ration) von Roxarson festgestellt. Die Anzeichen einer akuten Arsenvergiftung sind Koliken, Durchfälle, Nierenschäden und nekrotische Hautschäden. Die Vergiftung kann ohne längere vorangehende Krankheit innerhalb weniger Tage zum Tode führen. Nicht-Wiederkäuer sind empfindlicher als Wiederkäuer. Arsen geht in geringen Mengen in die Gewebe über. Haut, Haare, Leber, Nieren und Milz sind die wesentlichen Zielorgane. Je Arsenverbindung sind aber auch andere Gewebe betroffen. Arsenit hat die Tendenz, sich in der Darmwand, Nebenhoden, Schilddrüse und Augenlinse anzureichern, während Arsenat wegen seiner Ähnlichkeit mit Phosphat in den Knochen eingelagert wird

(Daniel et al., 1998). Ferkel, die 6 Wochen lang 100 mg Na-Arsenit/kg mit dem Futter erhielten, hatten signifikant höhere Arsenkonzentrationen von 2-3 mg/kg in Leber, Lunge, Milz und Muskel im Vergleich zur Kontrolle (Morrison und Chavez, 1983). Bei Verabreichung von natürlich mit Arsen kontaminiertem Handelsfutter mit Gehalten von 0,1-0,65 mg/kg lagen die Gehalte von Leber und Niere mit 0,026 bzw. 0,037 mg/kg deutlich niedriger (Crößmann, 1981). Bei Hennen wurde eine Dosisabhängigkeit der Arsenrückstände in Eiern und der Leber festgestellt. Die gemessenen Gehalte lagen deutlich über den Kontrollwerten. Die Tiere hatten 4 Wochen Roxarson in steigenden Konzentrationen von 11-88 mg/kg Futter erhalten. Die Arsenkonzentrationen nahmen in der Leber und in Eiern von 1-3 und 0,3-0,7 mg/kg auf weniger als 0,7 und 0,06 mg/kg ab, wenn sie eine Woche unkontaminiertes Futter erhielten (Chiou und Chen, 1997). Ähnliche Konzentrationen in den Eiern und die Abhängigkeit vom Arsengehalt des Futters wurden in einem Fütterungsversuch mit Hennen über die Dauer von 3 Wochen mit Arsen(III)oxid nachgewiesen. Arsen lag im Eiweiß in dreifach höherer Konzentration vor als im Dotter. Die Hennen schieden 0,2 % der täglich aufgenommenen Arsenmenge mit dem Ei aus (Holcman und Stibilj, 1997). Wachteln vertrugen 30 mg Arsenit/kg Futter ohne Beeinträchtigung.

Arsenobetain und die meisten anderen organische Arsenverbindungen mariner Herkunft werden gut absorbiert und schnell mit dem Urin ausgeschieden. Seegrass ist reich an Arsen, das in Form von Arsenzuckern gebunden ist. Schafe, die dieses Futtermittel fraßen, schieden Arsen zu 86 % mit dem Urin und etwa 13 % mit dem Kot rasch wieder aus. Der Hauptmetabolit war Dimethylarsinsäure. Arsenobetain und Dimethylarsinsäure werden absorbiert, aber nicht im Körper metabolisiert und unverändert mit dem Urin wieder abgegeben. Anorganisches Arsen wird dagegen von Schafen hauptsächlich mit dem Kot eliminiert (Hansen et al., 2003). Dreiwertiges, anorganisches Arsen wird durch Methylierung in der Leber in die weniger reaktiven und toxischen Metaboliten Methylarsonsäure und Dimethylarsinsäure umgesetzt, die mit dem Urin den Körper innerhalb weniger Tage verlassen. Anorganische Arsen(V)verbindungen werden zunächst zu Arsen III reduziert, bevor sie methyliert werden. Es gibt jedoch große Unterschiede zwischen den Spezies in der Metabolitenbildung, der Verhältnisse zu einander und in der Exkretionsgeschwindigkeit (Daniel et al, 1998; Vahter, 1994).

1.1.1.3 Beeinflussung der Toxizität durch andere Faktoren

Arsen wirkt effektiv der Toxizität von Selen durch Steigerung der biliären Selen-Exkretion in den Darm entgegen. Außerdem wird die Selenretention in der Leber durch Arsen erniedrigt und die Elimination des Selens durch die Lunge erhöht. Positive Effekte auf die toxische Selenwirkung bei Geflügel wurden neben Arsen auch durch andere Elemente wie Quecksilber, Cadmium, Kupfer und Silber erreicht. 1 mg/kg Na-Arsenat in selenarmen Diäten für Mutterschafe reduzierte die Entstehung von Myopathien von Lämmern (NRC, 1980).

Umgekehrt beeinflussten in einem Versuch mit Jungschweinen 0,1 mg/kg zugesetztes Na-Selenit nicht die Arsengehalte in den Organen. Auch wurden die durch Selen-Zusatz erhaltene tendenziell günstigere Gewichtszunahme und die Futtermittelverwertung in Gegenwart von Arsen nicht erreicht. Die Gewichtszunahme lag sogar signifikant niedriger (Morrison und Chavez, 1983).

1.1.1.4 Vorkommen in Futtermitteln

Die Arsenkonzentration in den Pflanzen ist abhängig von der Belastung durch Luft und Wasser, die Anwendung von Chemikalien und dem Arsengehalt des Bodens und der Pflanzenspezies. Generative Pflanzenteile (Getreidekörner) weisen meist geringere Schwermetallgehalte auf als vegetative Pflanzenteile, wie Blätter und Stängel (Wilcke und Döhler, 1995). Die meisten Futterpflanzen haben Arsengehalte von weniger als 0,3 mg/kg T. In Ausnahmefällen werden 1 mg/kg T überschritten, während marine Algen hohe organische Arsengehalte von 40 - 50 mg/kg T haben können (SCAN, 2003). Verschiedene Misch- und Einzelfuttermittel wurden in den vergangenen Jahren von der LUFA Oldenburg untersucht. Für Arsen und Blei lagen etwa 90 % der Werte im natürlichen Hintergrundbereich und damit weit unter dem Höchstgehalt von 2 mg/kg (Anl. 5 Futtermittel-VO: BGBL, 2005). In Handelsfuttermitteln werden in der Regel geringere Arsengehalte als in wirtschaftseigenen Futtermitteln, wie Grünfutter, Heu und Silagen, ermittelt. Die höheren Gehalte könnten auf Verunreinigungen mit Boden bei der Bergung zurückzuführen sein. Nicht berücksichtigt ist die Bodenaufnahme beim Weidegang der Tiere, die für Wiederkäuer bei 0,14 - 2,7 % der Trockenfutteraufnahme liegt (SCAN, 2003) und unter ungünstigen Bedingungen höhere Werte erreichen kann (LABO, 2004). 58 - 76 % bzw. 34 - 90 % der gesamten Arsenzufuhr können durch Aufnahme von Bodenpartikeln stammen (Thornton und Abrahams, 1983; McDowell, 2003).

Durch den Trocknungsprozess von Grünfutter (Gras, Klee, Luzerne) kann es durch den Kontakt des Trockenguts mit den Verbrennungsgasen bei den direkten Trocknungsverfahren zu einem Eintrag von Substanzen aus dem Heizenergieträger kommen. Dies betrifft die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium und Kupfer, während andere Stoffe erst bei der Trocknung neu gebildet werden und dann ins Futter gelangen können (z.B. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Dioxine, Nitrosamine). Die Verdopplung des durchschnittlichen Arsengehaltes des Trockengrüns (Grünfutter-Cobs, Grünmehl) gegenüber dem frischen Grünfutter ist auf die Kontamination der Heizenergieträger Steinkohle, Braunkohle und in geringerem Maße auf Heizöl zurückzuführen (Mayer und Rutzmoser, 2001). Selbst der Maximalwert von 3,53 mg/kg T in Grünfutter-Cobs überschreitet nicht den Höchstgehalt von 4 mg/kg nach der Anlage 5 zur Futtermittelverordnung (BGBL, 2005). Vor allem Fischfutter, das bis 3 - 60 % Fischmehl je nach Fischart enthalten kann, trägt zur Belastung von Forellen mit Arsen bei (Svobodova et al., 2002). Die Ursache liegt in kontaminiertem Fischmehl, das Arsenkonzentrationen bis 9,1 mg/kg enthalten kann. Diese schon älteren Angaben von Lunde (1968) werden durch neuere Untersuchungen von Julshamn et al. (2004) bestätigt, die in den meisten Fischen aus Nord- und Barentssee Arsengehalte von weniger als 5 mg/kg analysierten. Dorsch und besonders Garnelen bildeten mit Gehalten von 0,5 - 22 bzw. 13 - 96 mg/kg FS die Ausnahme. Fische scheiden im Gegensatz zu Säugetieren anorganisches Arsen rasch aus und reichern das wenig toxische organische Arsen in Form von Arsenobetain an (Shiomi et al., 1995), das zusammen mit den meisten anderen organischen Arsenverbindungen von Meerestieren wiederum von Säugetieren schnell eliminiert wird.

Die höchsten Arsengehalte finden sich in den Mineralfutterkomponenten (McDowell, 2003). Hier wiederum fallen Magnesium-, Kupfer- und Manganoxid durch Arsengehalte bis 75 mg/kg auf, die von der Organisation der europäischen Mineralfutterhersteller (Emfema,

2004) als Maximalgehalte genannt werden. Die in Tabelle 1.1. für Phosphate und Magnesiumoxid angegebenen Werte liegen mit maximal 6,6 und 12 mg/ kg unter den gesetzlichen Höchstgehalten von 10 und 20 mg/kg (BGBL, 2005, Tab. 1.2.). Auch der für Mineralfutter geltende Höchstgehalt von 12 mg/kg kann eingehalten werden, da die Elementverbindungen nur eine Komponente des Mineralgemisches ausmachen. Da jedoch Spurenelemente maximal im Bereich 0,5-750 mg/kg in fertigen Mischfuttermitteln eingesetzt werden dürfen (EU, 2003), reduzieren sich die in ihnen als Verunreinigungen enthaltenen unerwünschten Schwermetalle entsprechend.

Tabelle 1.1. Arsengehalte in Futtermitteln

Futtermittel	Arsengehalt (mg/kg T)	Referenz
Wirtschaftseig. Futter (Grünfutter, Heu, Silagen)	0,23-1,19 ²⁾	Crößmann, 1981
Roggen, Weizen, Hafer	0,003-0,03	Brüggemann, 1992
Reis	0,05-0,52	„
Gras	0,3-0,7	Vreman et al., 1986
Grassilage (n=28)	0,12 (max. 0,44)	EFSA, 2005
Grünfutter	x(m) = < 0,3 (< 0,3-3,2)	Schwarz et al., 1991
" belastet (n=40)	x(m) = 1,1 (< 0,3-4,5)	„
Grünfutter (n=51)	x(m) = 0,04 (0,04-2,01)	Mayer u. Rutzmoser, 2001
" - Cobs	x(a) = 0,13 x(m) = 0,04 (0,02-3,53)	„
" - Cobs	x(a) = 0,28	„
Pressschnitzel (-, melassiert)	< 0,5 (< 0,5)	Puke, 2000
Fischmehl	2,6-9,1	Lunde, 1968
" (n=95)	4,7 (0,11-16,3)	EFSA, 2005
Fischöl (n=7)	7,6 (6,3-8,9)	„
Calciumcarbonat (n = 15)	0,5 (0,26-0,7)	Weinreich, 2002
Calciumphosphat ¹⁾ (n = 20)	1,8 (0,1-6,6)	„
Magnesiumoxid (n =2)	11 (9,9-12)	„
Kupferoxid	25-75	Emfema, 2004
Zinkoxid	30	„
Mangan(II)oxid	50-75	„

x(m) = Medianwert, x(a) = arithmetischer Mittelwert

¹⁾ gewichteter Mittelwert aus Ca-Na-Mg-Phosphaten und -diphosphaten

²⁾ Variationsbreite

Tabelle 1.2. Höchstgehalte an Arsen (Gesamtarsen) in Futtermitteln (Anl. 5, Futtermittel-Verordnung, BGBL, 2005)

Futtermittel	Geltender Höchstgehalt (mg/kg) ¹⁾
Einzelfuttermittel, ausgenommen:	2
- Grünmehl, Luzernegrünmehl und Klee grünmehl sowie getrocknete Zuckerrübenschnitzel und getrocknete melassierte Zuckerrübenschnitzel	4
- Palmkernexpeller	4
- Phosphate und kohlenaurer Algenkalk	10
- Calciumcarbonat	15
- Magnesiumoxid	20
- Futtermittel aus der Verarbeitung von Fischen oder anderen Meerestieren	15
- Seealgenmehl und aus Seealgen gewonnene Einzelfuttermittel	40
Ergänzungsfuttermittel, ausgenommen:	4
- Mineralfuttermittel	12

¹⁾ Bezogen auf 88% Trockenmasse

Insgesamt ist die Anzahl der Proben, die im Rahmen der amtlichen Futtermittelkontrolle für die unerwünschten Schwermetalle As, Cd, Hg und Pb in der Statistik 2002 und 2003 beanstandet wurden und mit 0,4 bzw. 0,5% der Proben, die Höchstmengen überschritten, weiterhin gering (BMVEL, 2003).

1.1.2 Blei

1.1.2.1 Vorkommen und Bedeutung des Elements

Blei (Pb) steht mit einem Masseanteil von 0,0018 % an der Erdkruste an 35. Stelle der Elemente. Es kommt überall natürlich in der Umwelt vor. Die durchschnittliche Konzentration im Ackeroberboden beträgt 14-53 mg/kg (Fuchs et al., 2002). Die Gehalte können wesentlich höher sein durch Klärschlammauftrag oder als Folge von Bergbau und industriellen Aktivitäten. Blei kommt fast ausschließlich in anorganischer Bindung in Form von Oxiden oder Sulfiden, aber auch als Bleicarbonat, -sulfat oder -chromat vor. Bekannte organische Bleiverbindungen sind das in der Vergangenheit als Antiklopfmittel in Treibstoffen verwendete Tetraethyl- oder Tetramethylblei bzw. die Bleisalze von organischen Säuren. Durch Bergbauaktivitäten und Abraumhalden bzw. durch die bleigewinnende und – verarbeitende Industrie kann es lokal, aber auch in fernen Gebieten durch Verwehungen, Einträge in Flüsse und Überschwemmungen zu Kontaminationen von Luft, Boden und Pflanzen mit Blei kommen. Über mineralische Düngemittel, Komposte, Schlämme oder Bewässerung wird Blei in landwirtschaftliche Produktionssysteme eingetragen. Mit der Belastung des Trinkwassers mit Blei durch Bleirohe in Altbauten muss immer noch gerechnet werden. Blei wird in großen Mengen in Legierungen, Pigmenten, Batterien und in Glas- und Keramikwaren verwendet (WHO-ICPS, 1989; WHO-IPCS, 1995).

Die Hauptmenge des Bleis wird von Menschen aus nicht belasteten Gebieten mit der Nahrung aufgenommen, daneben sind Wasser, Luft, aber auch Staub und kontaminierte Bodenpartikel, die eine wesentliche Belastung von Kleinkindern sind (Goulet et al., 1996), von Bedeutung. Fleisch, Milch und Fisch machen etwa 5, 16 und 7 % der Gesamtaufnahme des Bleis aus, wie Erhebungen aus mehreren Ländern ergaben (SCAN, 2003). Die luftgetragene Bleibelastung hängt stark von den Lebensumständen ab, wie z.B. Beruf, Aufenthalt in der Nähe von bleiemittlernden Industrien, Müllverbrennungsanlagen, und viel befahrenen Autostraßen (WHO-IPCS, 1989; Münch, 1993). Durch die Einführung unverbleiten Benzins und die deutliche Herabsetzung der industriellen Emissionen durch gesetzgeberische Maßnahmen ist die Belastung durch Blei in den letzten Jahren deutlich gesunken (Kreuzer et al., 1991).

Die Wirkungen einer Bleiintoxikation hängen von der Höhe und der Dauer der Exposition ab. Beim Mensch wurden die Hemmung von Enzymen, reduzierte Hämoglobinsynthese, Beeinträchtigung der Herzfunktion, Nierenschäden und vor allem bei Kindern neuronal bedingte Entwicklungsstörungen mit negativer Beeinflussung der Intelligenz und Verhaltensänderungen festgestellt (WHO-IPCS, 1995; EFSA, 2004a). Das Element ist nicht genotoxisch, aber es scheint die Mechanismen der DNA-Reparatur- und die Regulation der Tumorsuppressionsgene zu beeinträchtigen. Es besteht ein Zusammenhang mit der Höhe der Bleiaufnahme und der Zunahme des Krebsrisikos. Blei wurde deshalb von der IARC in die Gruppe 2A der wahrscheinlich für den Menschen karzinogenen Stoffe eingestuft. Die vorläufige, maximal duldbare wöchentliche Aufnahmemenge (PTWI) beträgt 25 µg Blei/kg Körpergewicht. Insgesamt wird nur etwa 1/4 der duldbaren wöchentlichen Aufnahmemenge in den EU-Staaten ausgeschöpft (EFSA, 2004a).

1.1.2.2 Effekte beim Tier, Metabolismus

Blei ist ein essentielles Spurenelement (Ultraspurenelement), das u.a. bei sehr jungen Ferkeln ein reduziertes Wachstum und Störungen im Fettmetabolismus verhindert (McDowell, 2003). In höheren Konzentrationen wirkt Blei toxisch. Diese Wirkung hängt von seiner Bindungsform und der Löslichkeit der Bleisalze und der Absorptionsfähigkeit im Magendarmtrakt ab. Das vierwertige Blei in organischen Verbindungen ist im Allgemeinen toxischer als das anorganische, zweiwertige Blei. Im Gegensatz zum organisch gebundenen Blei ähnelt das Element in anorganischer Bindungsform im Verhalten und der Verteilung im Organismus dem Calcium und viele der beobachteten Effekte werden mit einer Störung des Calcium-Stoffwechsels durch Blei erklärt, indem Calcium durch Blei von dessen Bindungsstellen verdrängt wird. Blei beeinträchtigt die Entwicklung des Nervensystems und schwächt die Lern- und Merkfähigkeit, wie Versuche mit Ratten ergaben. Neben der Blutbildung durch Hemmung der von Enzymen und Bindung des Bleis an Hämoglobin sind der Gastrointestinalbereich, die Herzgefäße, die Reproduktionsorgane, das Immunsystem und die Nieren durch Blei negativ betroffen. Akute Intoxikationen von Nutztieren durch Blei sind selten, meist sind Weidetiere betroffen, wenn sie Kontakt zu bleihaltigen Abfällen hatten. Wildtiere und Vögel können durch Aufnahme von Bleischrot geschädigt werden (WHO-IPCS, 1989). Bleivergiftungen werden durch erhöhte d-Aminolävulinsäuregehalte in Serum und Urin diagnostiziert.

Von jungen Tieren werden 15-20% des oral aufgenommenen Bleis absorbiert, während es bei älteren Tieren nur 1-10% sind (Grün, 1987). Diäten mit reduzierten Gehalten an Calcium, Phosphat, Selen oder Zink können die Bleiabsorption begünstigen, während Eisen und Vitamin D sie behindern (WHO-IPCS, 1995). Blei wird rasch in das Blut, in die Organe und das Weichteilgewebe aufgenommen. Danach verteilt sich das Element langsam in die Knochen, wo ca. 90 % des Bleis im Körper gespeichert werden. Während auch bei höheren Bleigehalten im Futter nur geringe Konzentrationen im Muskel, Fett, Milch und Eiern nachgewiesen wurden, fanden sich höhere Gehalte in Leber und Nieren, die mit dem Alter zunahmen.

Rinder und Schafe sind von den Nutztieren besonders gegen eine Bleiintoxikation empfindlich. Schweine und Pferde gelten als unempfindlicher. Herz-Kreislaufschwäche, Pansenstillstand, Koliken, Kaukrämpfe mit erhöhtem Speichelfluss, Muskelkrämpfe, andere nervöse Verhaltensweisen, ferner Ataxie und Blindheit werden bei einer Intoxikation von Rindern beschrieben (Baars et al., 1992; Schlerka et al., 2004). 30 (Wiederkäuer) bzw. 100 (Schweine) mg/kg Gesamtdiät werden als maximal verträgliche Konzentrationen angegeben (NRC, 1980; EFSA, 2004a). Schafe und Ziegen vertragen maximal 0,2 mg Blei /kg Körpergewicht am Tag (Hapke, 1975). Lämmer von Schafen, die während der Trächtigkeit auch subklinische Bleigehalte mit dem Futter erhalten hatten, zeigten ein vermindertes Lernvermögen. Ähnliche Effekte waren bei Kleinkindern festgestellt worden. Schweine sind von allen Nutztieren am tolerantesten gegenüber Blei. Bei einer chronischen Bleiexposition wurde eine Degeneration von Leber und Niere festgestellt.

Der Haupteliminationsweg des Bleis erfolgt über den Kot, weniger als 2 % werden normalerweise mit dem Urin ausgeschieden. Die mit der Milch ausgeschiedenen Mengen sind gering. Die Bleikonzentration in der Milch entspricht bei Schafen und Milchkühen etwa der im Blut.

Studien mit Milchkühen und Mastbullen zum Carry over von löslichen Bleisalzen ergaben bei einer Bleikonzentration von etwa 10 mg Pb/kg Futter, entsprechend dem Zweifachen des zulässigen Gehaltes im Alleinfutter (BGBL, 2005), Bleigehalte von etwa 0,05 mg/kg Muskel (Frischsubstanz, FS). Die Konzentrationen in Leber und Nieren lagen im Bereich von 0,5 - 1,1 und 2,0 mg/kg FS und damit deutlich oberhalb der unbelasteten Kontrolle (Arbeitsgruppe „Carry over“, 1981). Die durchschnittlichen Bleigehalte des Fleisches von Milchkühen betragen in einem anderen Versuch mit ähnlichen Bleigehalten des Futters nach einem 28 monatigen Fütterungsversuch 0,01 - 0,05 mg/kg FS (Vreman et al., 1986). Die Bleigehalte der Muskeln von Mastbullen erreichten bei etwa gleichem Bleigehalt des Futters Werte von 0,02 - 0,09 mg/kg FS, die sich ebenso nicht von der Kontrollgruppe unterschieden (Vreman et al., 1988). 0,3 - 0,6 und 0,7 - 1,2 mg/kg FS wurden in Lebern bzw. Nieren von Milchkühen analysiert. Die Lebern und Nieren von Mastbullen hatten Bleikonzentrationen von 0,01 - 0,03 und 0,02 - 0,08 mg/kg FS, deren Bleigehalte mit steigenden Gehalten des Futters zunahmen und die sich signifikant von der Kontrolle unterschieden. Die Milch blieb mit Bleigehalten von 0,004-0,015 mg/l im Bereich der Kontrolle.

Von einer Bleiintoxikation durch kontaminierte Reiskleie waren 1989 15000 Rinder in Holland betroffen. Die Tiere hatten vier Wochen lang Futter mit 450 oder 100 mg Pb/kg erhalten. Die Milch enthielt 0,2 mg/kg FS und entsprach dem geschätzten Wert, der nach den Angaben von Vreman et al. (1986) berechnet wurde. Nach der zweiten Behandlungswoche mit Na,Ca-EDTA lagen die Bleigehalte in den Produkten unterhalb der Höchstgehalte (Baars et al., 1992).

Bei Futterkonzentrationen von 1-10 mg/kg waren die Bleigehalte im Muskel, in der Leber und den Nieren von Mastschweinen im Bereich 0,02-0,1 bzw. 0,05-0,6 und 0,03-0,7 mg/kg FS (Arbeitsgruppe „Carry over“, 1981). Auch Fleisch von Mastgeflügel und Legehennen wies bei Bleigehalten von etwa 10 mg/kg Futter mit 0,03-0,12 mg/kg FS die geringsten Bleigehalte auf. Es folgten Leber und Nieren mit 0,1-0,5 und 0,6-0,7 mg Pb/kg FS. In Eiern wurde 0,05 mg Pb/kg FS nachgewiesen (Arbeitsgruppe „Carry over“, 1981; Stanchev et al., 1989; VDI, 1998).

1.1.2.3 Beeinflussung der Toxizität durch andere Faktoren

Die Blei-Resorption wird durch Wechselwirkung mit Rationsbestandteilen (Ca, P, Fett, Fettart, Vitamin D u.a.), Spurenelementen (Cu, Fe) und durch physiologische Faktoren (Tierart, -alter, Trächtigkeit, Gesundheitsstatus, Milieu im Verdauungstrakt) beeinflusst. Die Steigerung des Maisölgehaltes von 5 auf 40 % bewirkte eine Steigerung der Bleiresorption um das 7-14-fache, während die Reduktion von 5 auf 0 % Fett den Bleigehalt der Gewebe nicht beeinflusste. Andere Autoren bestätigten dieses Ergebnis und fanden Zusammenhänge zwischen der applizierten Fettart und dem Bleigehalt in Leber, Niere und Blut. Auch ein Eiweißmangel wirkt sich ungünstig auf die Bleiresorption aus. Eine bedarfsübersteigende Eisenzugabe vermindert die Resorption von Blei um die Hälfte im Vergleich zur Kontrolle und erhöht sie um etwa das eineinhalb-fache bei Eisenmangel (Grün, 1987). Weniger deutlich ist die Verminderung der Bleiretention bei erhöhter Calciumversorgung (McDowell, 2003). Die Behandlung einer subakuten Bleivergiftung erfolgt durch eine intravenöse Verabreichung einer EDTA-Lösung, die mit Blei wasserlösliche und harnfähige Komplexe bildet (Hapke, 1975). Eine parenterale Gabe von Thiamin wurde erfolgreich bleivergifteten

Rindern verabreicht (Gudmundson, 1993). Methionin wirkt durch eine erhöhte Ausscheidung einer durch Blei induzierten Wachstumsdepression von Küken entgegen und führt zu geringeren Bleikonzentrationen in Nieren und Muskeln, wie Kan (1994) in seinem Review vermerkt.

1.1.2.4 Vorkommen in Futtermitteln

Die Bleiaufnahme durch Pflanzen ist durch die Tendenz des Bleis, unlösliche Verbindungen und Komplexe mit Anionen zu bilden, begrenzt. Der Transferfaktor des Bleis (Schwermetallgehalt der Pflanze/Gehalt des Bodens an Schwermetall) ist von allen relevanten Schwermetallen der niedrigste für Getreide, Erbsen, Bohnen und einige Gemüsearten (Lübben und Sauerbeck, 1991 zit. in: Wilcke und Döhler, 1995). Der Metallgehalt, die Zusammensetzung des Bodens und der pH-Wert sind einige der zahlreichen Faktoren welche die Bleiaufnahme in die Pflanze beeinflussen. Bei niedrigen Bleigehalten des Bodens tragen die aerogene Deposition, die Blattoberfläche und die Struktur (rauh oder glatt) wesentlich zur Belastung bei (Höll und Hampp, 1975). Auch die Vegetationsperiode beeinflusst den Bleigehalt der Pflanze. Zur Zeit intensiven Wachstums ist die Konzentration niedriger als im Herbst und Winter. Stark befahrene Straßen kontaminieren heute weniger die Pflanzen mit Blei durch die Verbrennungsrückstände von Treibstoff als durch den Abrieb von Reifen und Bremsen.

Die in Tabelle 1.3. zusammengestellten durchschnittlichen, als auch die maximalen, Bleigehalte von Grünfütter sind deutlich geringer als der zulässige Höchstgehalt von 40 mg/kg (Tab. 1.4.). Dennoch liegt der Bleigehalt der Raufütter (Gras, Heu, Silage) wesentlich über dem der anderen Einzelfüttermittel wie Getreide (0,1 - 2,2 mg/kg T). Der Bleieintrag erfolgt z.B. durch bleihaltige Böden als geogen bedingte Hintergrundbelastung. Zudem können industrielle Aktivitäten, Klärschlammdeponierung und anhaftende Bodenpartikel das Fütter kontaminieren. Untersuchungen mit Indikatorelementen wie Aluminium oder Seltene Erden ergaben, dass ein Großteil der Schwermetalle As, Pb, und Cd mit dem durch Erde verunreinigten Fütter aufgenommen wird (Schenkel, 2002a). Die verschmutzungsarme Nutzpflanzenernte ist deshalb von besonderer Bedeutung (LABO, 2004). Nach Untersuchungen von Thornton und Abrahams (1983) konnten 40 - 71 % der Bleiaufnahme von Rindern auf die Ingestion von Bodenmaterial zurückgeführt werden. Trockengrün kann darüber hinaus durch Verbrennungsgase von Braunkohle und Hackschnitzeln während des Trocknungsvorganges mit Blei belastet werden.

Die höchsten Gehalte an Blei weisen Phosphate, Mineralfütter und Spurenelemente auf. Dies deutet auf Verunreinigungen der Rohstoffe bzw. Auswirkungen des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses hin. Die neue EU Richtlinie 2005/87/EG führt einen Blei-Höchstgehalte in Spurenelement-Zusatzstoffen von 100 mg/kg ein und begrenzt den Bleigehalt in Zinkoxid auf 400 mg/kg (EU, 2005, Tab. 1.4.). Langfristig soll z.B. durch gezielte Auswahl von kontaminationsarmem Rohmaterial und/oder optimierte Herstellungsverfahren eine weitere Reduktion des Bleigehaltes auch in Manganoxid erreicht werden. Grünfütter ist ein wichtiger Bestandteil der Tagesration von Wiederkäuern, daher sollte später geprüft werden, ob auch der Höchstgehalt dieser Füttermittel und weiterer in der Tabelle 1.3. aufgeführten Fütterkomponenten noch weiter gesenkt werden kann. Jedoch ist der Anteil der Mineralfütter an der gesamten Bleibelastung der Rinder durch Fütter mit etwa 2

% gering. 83 % der Belastung kommt durch das wirtschaftseigene Futter und den Rest machen zugekaufte Futter aus. Der Anteil der Bleikontamination durch Mineralfutter ist bei der Schweinefütterung mit 24 % wesentlich höher und entsprechend niedriger sind die Anteile der wirtschaftseigenen und zugekauften Futter mit 32 bzw. 23 % an der Bleibelastung durch Futtermittel (EFSA, 2004a; UBA, 2004).

Tabelle 1.3. Bleigehalt in Futtermitteln

Futtermittel	Bleigehalt (mg/kg T)	Referenz
Gras (n = 1077)	x(a) = 4,93	EFSA, 2004a
Heu (n = 809)	x(a) = 3,89	“
Grünfutter (n = 51)	x(a) = 0,81 (0,1-6,21) ²⁾	Mayer u.
“ –cobs	x(a) = 1,25 (0,15-7,25)	Rutzmoser, 2001
Grassilage (n = 225)	x(a) = 2,02	EFSA, 2004a
Maissilage (n = 336)	x(a) = 2,19	“
Gerste (n = 11)	x(a) = 0,97 (0,1-2,19)	“
Gerste	x(a) = 0,1	Brüggemann, 1999
Gerstenstroh (n = 16)	0,6	UBA, 2004
Kartoffeln	x(a) = 0,061	Brüggemann, 1999
Futterkartoffeln	0,3	UBA, 2004
Weizen, -produkte (n = 12)	x(a) = 0,26 (0,01-0,75)	EFSA, 2004a
Weizen (BEE-Ermittlung 1975-1993)	0,029 mg/kg FS	Brüggemann, 2004a
Weizenstroh (n = 97)	0,6	UBA, 2004
Roggen (BEE-Ermittlung 1975-1993)	0,040 mg/kg FS	Brüggemann, 2004a
Mais,- produkte (n = 31)	x(a) = 0,56 (0,09-2,71)	EFSA, 2004a
Rapsschrot (n = 18)	x(a) = 0,6 (0,05-6,82)	“
Sojabohnen, Sojaschrot (n = 21)	x(a) = 0,93 (0,03-3,0)	“ „
Rübenschrot (n = 14)	x(a) = 1,47 (0,22-4,0)	“
Fischmehl (n = 77)	x(a) = 0,52 (0,01-2,2)	“
Melasseschnitzel (n = 10)	3,1	UBA, 2004
Futterkalk (n = 16)	5,3	“
Calciumcarbonat (n = 31)	x(w) = 2,35 (0,43-8,6)	Weinreich, 2002
Calciumphosphat ¹⁾ (n = 23)	x(w) = 4,61 (0,08-45)	“
Magnesiumoxid (n = 4)	x(w) = 2,62 (1,9-2,42)	“
Zinkoxid (n = 11)	x(w) = 174 (7,5-630)	“
Mineralfutter Rind (n = 70)	5,2	UBA, 2004
Mineralfutter Mastschweine (n = 4)	3,7	Roth et al., 2002
Mineralfutter Sauen (n = 6)	7,7	“

x(m) = Medianwert, x(a) = arithmetischer Mittelwert

¹⁾ gewichteter Mittelwert aus Ca-Na-Mg-Phosphaten und –diphosphaten

²⁾ Variationsbreite

Tabelle 1.4. Höchstgehalte (Anl. 5, Futtermittel-Verordnung, BGBL, 2005) und Höchstgehalte nach Richtlinie 2005/87/EG (EU, 2005) an Blei in Futtermitteln

Futtermittel	Geltender Höchstgehalt (mg/kg) ¹⁾	Höchstgehalt, EU-Richtlinie (2005/87/EG) (mg/kg) ¹⁾
Einzelfuttermittel, ausgenommen:	10	10
- Grünfutter ²⁾	40	30 ³⁾
- Phosphate und kohlensaurer Algenkalk	15	15
- Calciumcarbonat	20	20
- Hefen	5	5
Zusatzstoffe der Gruppe Spurenelemente, ausgenommen:		100
- Zinkoxid		400 ³⁾
- Manganoxid, Eisencarbonat		200 ³⁾
Zusatzstoffe der Gruppe Bindemittel und Fließhilfsstoffe; ausgenommen:		30 ³⁾
- Klinoptilolit vulkanischen Ursprungs		60 ³⁾
Vormischungen		200 ³⁾
Ergänzungsfuttermittel, ausgenommen:	10	10
- Mineralfuttermittel	15	15

¹⁾ Bezogen auf 88 % Trockenmasse

²⁾ Grünfutter schließt solche Erzeugnisse für die Tierernährung ein, wie Heu, Silage, Gras.

³⁾ Der Höchstgehalt wird bis zum 31. Dezember 2007 im Hinblick auf eine künftige Absenkung auf Basis repräsentativer Monitoringdaten überprüft

1.1.3 Cadmium

1.1.3.1 Vorkommen und Bedeutung des Elements

Cadmium (Cd) kommt in Form anorganischer Verbindungen natürlich in Gesteinen und durch Verwitterung im Boden, Wasser und durch vulkanische Aktivitäten in der Luft vor. Nach der Elementverteilung in der Erdkruste gehört es zu den seltenen Metallen. Durch Bergbau, die Metallverhüttung (Zink- und Bleischmelzen) und –verarbeitung, aber auch durch Verbrennungsvorgänge (Kfz-Verkehr, Müllverbrennung) kann sich in industrialisierten Gebieten die natürliche Hintergrundbelastung des Ackeroberbodens von 0,1-0,42 mg Cd /kg erheblich erhöhen (Fuchs et al., 2002). Die Landwirtschaft trägt durch die Verwendung von cadmiumhaltigen Düngemitteln (mineralische und organische Dünger wie Gülle, Komposte, Klärschlamm) und Futterzusätzen zur Belastung bei, die sich durch Verwendung etwa von cadmiumarmen Phosphatdüngern (WHO-IPCS, 1992) und bedarfsgerechter Fütterung vermindern ließe (UBA, 2004). Jedoch macht der Anteil der atmosphärischen Deposition 50 % am Gesamteintrag des Cadmiums auf landwirtschaftliche Nutzflächen aus, während durch anorganische Düngemittel und Klärschlamm 30 bzw. etwa 3 % der Gesamtmenge eingebracht werden (Wilcke und Döhler, 1995). Cadmium zählt zu den mobilen Elementen, das in Abhängigkeit von der Cadmiumbelastung des Bodens, dem pH-Wert und der Pflanzenart im Vergleich zu weniger mobilen Schwermetallen Quecksilber und Blei in höherem Maße von Pflanzen aufgenommen wird. Wurzeln, Blätter, Stiele, unterirdische Speicherorgane, Früchte/ Körner sind in abnehmender Reihenfolge mit Cadmium belastet (Grün et al, 1994). Weizen und Hafer nehmen im Vergleich zu Mais etwa 6-fach höhere Cadmium- und 3-fach höhere Bleimengen aus dem Boden auf (Arbeitsgruppe „Carry over“, 1986; Lübben und Sauerbeck (1991) zitiert in: Wilcke und Döhler, 1995).

Cadmium wirkt genotoxisch, ein carcinogenes Risiko kann bei täglicher Exposition nicht ausgeschlossen werden. Die maximal tolerable wöchentliche Aufnahmemenge (PTWI) für den Menschen beträgt 7 µg/kg Körpergewicht und wird im Mittel mit Ausnahme von Kindern, die deutlich stärker belastet sind, zu etwa 25% ausgeschöpft, wie eine Erhebung in Europa ergab. Reis, Weizen, stärkehaltige Wurzeln/Knollen, und Schalentiere tragen besonders zur Belastung bei (WHO, 2001, zit. in: EFSA 2004b).

1.1.3.2 Effekte beim Tier, Metabolismus

Sehr wenige Daten weisen auf Cadmium als Ultrapurenelement für Labornagetiere und Ziegen hin, die bei Cadmiummangel eine Muskelschwäche und Reproduktionsstörungen aufwiesen. Futtermittel enthalten jedoch einen ausreichend hohen natürlichen Cadmiumgehalt, so dass eine Unterversorgung nicht zu erwarten ist (McDowell, 2003). Studien mit verschiedenen Tierarten zeigten, dass 0,5-7 % des mit dem Futter aufgenommenen Cadmiums absorbiert werden. Bei Jungtieren wurden höhere Raten festgestellt. Neben dem Alter der Tiere beeinflussen begleitende Mineralien im Futter wie Eisen, Zink, Kupfer und Calcium und auch Vitamin C die Absorption. Nach der Aufnahme wird Cadmium an Metallothionein, einem Transportprotein, gebunden und zu den Hauptkumulationsorganen transportiert. 5,0 mg Cadmium/kg Futter werden von den meisten Nutztieren ohne erkennbare Beeinträchtigung noch vertragen. Oberhalb dieser Konzentration

machen sich die ersten Anzeichen einer Cadmiumintoxikation bemerkbar (NRC, 1980). Bei Rindern, die einer chronischen Cadmiumbelastung ausgesetzt waren, wurden u.a. Appetitlosigkeit, Nierenversagen, Bluthochdruck, Anämie, Wachstumshemmung und Störungen in der Reproduktion festgestellt. 0,4 -4,4 mg Cd/kg Futter T führten bei Ferkeln nach 56-tägiger Verfütterung zu reduzierten Eisen- und Mangangehalten in der Leber bzw. der Niere und zu signifikant schlechteren Produktionsleistungen. Außerdem waren die Erythrozytenzahl und die mikrosomale Leberoxidase-Aktivität erniedrigt. Zootechnische und andere klinisch-chemische Parameter waren nicht verändert. Legehennen zeigten eine reduzierte Legeleistung, wenn zwei Monate lang eine aus Sojabohnen-Isolat hergestellte Diät mit einem Cadmiumgehalt von 3mg/kg Futter verfüttert wurde. Bei Verfütterung einer ungereinigten Soja-Diät war die Legeleistung jedoch nicht erniedrigt (EFSA, 2004b).

Nach chronischer Cadmium-Aufnahme wird die Hauptmenge (50 - 75 %) des Elements in Leber und Niere gebunden, mit den höchsten Konzentrationen in der Nierenrinde. Mit zunehmender Expositionsdauer findet sich die Hauptmenge in der Leber. Cadmium verursacht eine morphologische und funktionelle Schädigung der Nieren, außerdem wurden neurotoxische, carcinogene, genotoxische und teratogene Wirkungen festgestellt. Zwischen Calcium und Cadmium besteht eine Wechselwirkung indem calciumabhängige Reaktionen durch Cadmium gestört werden. Diese Störung, die erst bei hohen Cadmiumkonzentrationen in Erscheinung tritt, ist die Ursache der toxischen Wirkung auf Nieren und Knochen (Itai-Itai-Krankheit).

Trotz geringer Cadmiumgehalte werden, bedingt deren hohen Anteil am Körpergewicht, etwa 20 % des im Körper vorhandenen Cadmiums in Muskeln, Knochen und Haut gebundenen. In Placenta und Milchdrüsen werden nur geringe Cadmiummengen aufgenommen, sodass der Embryo und auch das Neugeborene geschützt sind. Sehr geringe Konzentrationen gehen auch in das Ei über (NRC, 1980; Arbeitsgruppe „Carry over“, 1986). Die Cadmiumexkretion erfolgt im Vergleich zu Blei sehr langsam und hauptsächlich mit dem Urin (WHO-IPCS, 1992; McDowell, 2003). Biologische Halbwertszeiten von 10-30 Jahren wurden für die Niere angegeben. Die Rückstandsbildung in Leber und Niere erfolgt linear mit dem Cadmiumkonzentration des Futters, während beim Muskel diese direkte Beziehung nicht besteht. In der Niere ist der Anstieg auch direkt mit der Dauer der Exposition verknüpft. Bei einem Cadmiumgehalt des Futters < 0,5 mg Cd/kg T bleiben die Rückstandsgehalte in Leber, Nieren und Fleisch von Milchkühen (Vremann et al., 1986), Schweinen, Geflügel (Arbeitsgruppe „Carry over“, 1986) und anderen Nutztieren meist unterhalb der zulässigen Höchstgehalte für diese Lebensmittel (EFSA, 2004b).

1.1.3.3 Beeinflussung der Toxizität durch andere Faktoren

Cadmium steht in Wechselbeziehung mit Spurenelementen und Mineralstoffen. Die Störung des Calcium-Gleichgewichts, des Vitamin D Metabolismus und anderer calciumabhängiger Reaktionen wird mit der Wirkung von Cadmium in Verbindung gebracht. Bei unzureichender Calciumversorgung werden die Cadmium-Absorption und die Retention in Leber und Nieren erhöht. Blei wirkt ebenso (Schenkel, 1988). Zusätze von Ca, Zn, Fe, Vitamin D und C verringerten die Cadmium-Retention in Leber und Nieren von Wachteln, Hühnern und Schweinen erheblich. Eine Minderung der toxischen Effekte und eine geringere Retention von

Cadmium erreichten ferner Selen-Zugaben und Kombinationen der Vitamine mit den genannten Elementen (Kan, 1994). 1000 mg Vitamin C/kg Futter verkleinerte den Cadmiumgehalt in Niere und Leber von Wachteln um mehr als die Hälfte (Rambeck, 1994). Cadmium wirkt als Antagonist im Kupfermetabolismus und reduziert erheblich die Kupfergehalte der Leber von Rindern und Schafen. Bei Kälbern war außerdem noch der Zinkgehalt in der Leber vermindert. Gleichzeitig vorhandenes Blei erhöhte die Cadmiumgehalte in den Geweben und der Milch von Schafen. Nahrungsbestandteile wie etwa Phytinsäure inhibieren durch pH-abhängige Komplexbildung die Absorption des Elementes, während Phytase sie begünstigt. Umgekehrt wird auch von einer positiven Phytase-Wirkung durch einer bessere Ausnutzung des Phosphors und einer höheren Verfügbarkeit von Zink, Kupfer und Calcium in der Diät berichtet, die zu einer Senkung der Cadmium-Retention in Nieren und Leber von Wachteln führte (Rambeck, 1994).

1.1.3.4 Vorkommen in Futtermitteln

Die Cadmiumgehalte in kommerziellen Mischfutter liegen im Mittel deutlich unterhalb der Höchstgehalte von 0,5 und 1,0 mg/kg (BGBL, 2005), wie die Zusammenstellung in Tabelle 1.5. zeigt, und nur die Maximalgehalte können diese Werte erreichen. Ebenso überschreiten die mittleren Cadmium-Gehalte der Einzelfuttermittel pflanzlichen Ursprungs nicht die in der Futtermittelverordnung von 2005 festgelegten Höchstgehalte von 1 mg/kg. Lediglich die maximalen Werte von Sonnenblumenschrot halten den Grenzwert nicht ein. In der Zusammenstellung der EFSA konnten allerdings für Raufutter wegen unzureichender Datengrundlage keine Maximalwerte angegeben werden. Es ist möglich, dass einige Futter, die möglicherweise aus belasteten Industriegebieten oder aus Gebieten mit geogener oder durch Klärschlammdeponierung verursachter Cadmiumbelastung des Bodens stammten, die Höchstgehalte überschritten haben, da die Mittelwerte der von Mayer und Rutzmoser (2001) untersuchten Grünfutter erheblich niedriger waren und die Maximalwerte ziemlich nahe bei den Höchstgehalten lagen. Die Untersuchungen dieser Autoren ergaben keinen Einfluss der Trocknung des Grünfutters oder der dazu verwendeten Energieträger auf den Cadmiumgehalt der Proben. In einer mehrjährigen Übersicht ergibt sich ein rückläufiger Trend der Belastung von Weizen mit Gehalten von 0,03 mg Cd/kg FS im Beobachtungszeitraum 2001-2003, während die Werte von Roggen konstant blieben (Brüggemann, 2004a).

Tabelle 1.5. Cadmiumgehalt in Futtermitteln

Futtermittel	Cadmiumgehalt (mg/kg T)	Referenz
Gras (n = 1217)	x _(a) = 0,62	EFSA, 2004b
Heu (n = 950)	x _(a) = 0,73	"
Grünfütter (n = 51)	x _(a) = 0,09 (0,02-0,71) ²⁾	Mayer u. Rutzmoser, 2001
" cobs	x _(a) = 0,09 (0,02-0,81)	
Grassilage (n = 244)	x _(a) = 0,09	EFSA, 2004b
Maissilage (n = 345)	x _(a) = 0,28	"
Gerste	x _(a) = 0,02	Brüggemann, 1999
Kartoffeln	x _(a) = 0,107	"
Weizen, -produkte (n = 27)	x _(a) = 0,19 (0,05-0,75)	EFSA, 2004b
Roggen (BEE-Ermittlung 1975-1993)	0,015 mg/kg FS	Brüggemann, 2004a
Weizen (BEE-Ermittlung 1975-1993)	0,055 mg/kg FS	"
Mais,- produkte (n = 29)	x _(a) = 0,06 (0,01-0,5)	EFSA, 2004b
Rapsschrot (n = 20)	x _(a) = 0,15 (0,02-0,5)	"
Sojabohnen, Sojaschrot (n = 17)	x _(a) = 0,07 (0,01-0,2)	"
Sonnenblumenschrot (n = 32)	x _(a) = 0,41 (0,05-1,8)	"
Rübenschnitzel (n = 12)	x _(a) = 0,14 (0,01-0,36)	"
Fischmehl (n = 44)	x _(a) = 0,40 (0,04-1,4)	"
Melasseschnitzel (n = 10)	0,3	UBA, 2004
Zuckerrüben-Pressschnitzel (n = 13)	0,5	
Calciumcarbonat (n = 53)	x _(w) = 0,39 (0,1-0,8)	Weinreich, 2002
Calciumphosphat ¹⁾ (n = 120)	x _(w) = 3,77 (0,001-15,2)	"
Magnesiumoxid (n = 38)	x _(w) = 0,67 (0,01-1,79)	"
Zinkoxid (n = 13)	x _(w) = 3,08 (0,8-17,2)	"
Kupferoxid (n = 8)	x _(a) = 1,54 (0,33-2,95)	"
Manganoxid (n = 3)	x _(a) = 7,2	"
Mineralfütter Rind (n = 70)	0,38	UBA, 2004
Mineralfütter Mastschweine (n = 4)	0,8	Roth et al., 2002
Mineralfütter Sauen (n = 6)	2,3	"

x_(a) = arithmetischer Mittelwert, x_(w) = gewichteter Mittelwert

¹⁾ gewichteter Mittelwert aus Ca-Na-Mg-Phosphaten und -Diphosphaten

²⁾ Variationsbreite

Auffallend sind die hohen Cadmium-Gehalte der Phosphate und von Zinkoxid (Tab. 1.5.). Der Einfluss der Herkunft der Rohphosphate auf den Cadmiumgehalt ist bekannt (OECD, 1996; Van Kauwenburgh, 2001). Die extremen Werte bis zu 17,2 mg Cadmium /kg Zinkoxid stammten aus den Jahren 1998-1999 und beziehen sich auf wenige Proben. Die Mehrzahl der Proben weist Gehalte bis 2,0 mg/kg auf. Der gleiche Wert wird auch von dem größten Zinkoxidhersteller als Durchschnittswert (Beitrag der Fa. Grillo, UBA, 2004) angegeben, so dass der von der EU zugelassene geplante Höchstgehalt von 30 mg/kg für Zusatzstoffe (Tab. 1.6.) aus der Gruppe der Spurenelemente sicher eingehalten werden könnte. Das gilt auch für die allerdings sehr wenigen Angaben zum Cadmiumgehalt von Kupfer- und Manganoxid und Bindemitteln (Bentonit, Kaolinit) (Weinreich, 2002). Reinere Rohstoffe und/ oder effektivere

Reinigungsverfahren haben wahrscheinlich zu diesen cadmiumarmen Produkten geführt. Künftig könnte das auch für die Herstellung der Futterphosphate gelten (OECD, 1996).

Tabelle 1.6. Höchstgehalte (Anl. 5, Futtermittel-Verordnung, BGBL, 2005) und Höchstgehalte nach Richtlinie 2005/87/EG (EU, 2005) an Cadmium in Futtermitteln

Futtermittel	Geltender Höchstgehalt (mg/kg) ¹⁾	Höchstgehalt, EU-Richtlinie 2005/87/EG (mg/kg) ¹⁾
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs	1	1
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse tierischen Ursprungs	2 ²⁾	2
Futtermittel-Ausgangserzeugnisse mineralischen Ursprungs, ausgenommen:		2
- Phosphate	10	10
Zusatzstoffe der Gruppe der Spurenelemente, ausgenommen:		10
- Kupferoxid, Manganoxid, Zinkoxid, Mangansulfat-Monohydrat		30 ³⁾
Zusatzstoffe der Gruppe der Bindemittel und Fließhilfsstoffe		2
Vormischungen		15 ³⁾
Mineralfuttermittel	5	
- mit < 7 % Phosphor		5
- mit ≥ 7 % Phosphor		0,75 je 1% Phosphor, max. 7,5
Ergänzungsfuttermittel für Heimtiere		2
Andere Ergänzungsfuttermittel	0,5 ⁴⁾	0,5

¹⁾ Bezogen auf 88% Trockenmasse

²⁾ Ausgenommen Heimtierfuttermittel

³⁾ Der Höchstgehalt wird zum 31.12.2007 im Hinblick auf eine Reduzierung überprüft

⁴⁾ Andere Ergänzungsfuttermittel für Rinder, Schafe und Ziegen

1.1.4 Quecksilber

1.1.4.1 Vorkommen und Bedeutung des Elements

Quecksilber (Hg) ist mit dem 62. Rang der Häufigkeit eines der seltenen Elemente. Der Quecksilbergehalt liegt im unbelasteten Ackeroberboden zwischen $< 0,05$ - $0,13$ mg/kg (Fuchs et al., 2002). Quecksilber kommt ungebunden in metallischer Form, in Verbindungen der Wertigkeitsstufen +1 und +2 sowie in anorganischer und organischer Bindungsform natürlich vor. Die wichtigsten Quellen sind die Freisetzung aus dem Gestein durch Verwitterung, vulkanische Aktivitäten und industrielle Prozesse. Die Weltjahresproduktion beträgt ungefähr 10 000 t. Davon werden 20 % in der Chloralkali-Industrie, 20 % zur Fertigung in der Elektroindustrie, 15 % zur Herstellung von Farben, 3 % in der Zahnmedizin und 5 % in Saatbeizmitteln verwendet, die in Deutschland verboten sind. Der Rest dient der Industrie u.a. zur Fertigung von Katalysatoren sowie zur Herstellung pharmazeutischer und kosmetischer Produkte. Allein durch die Chloralkalielektrolyse werden 450g Quecksilber pro Tonne produziertem Ätznatron freigesetzt (WHO-IPCS, 1991). Quecksilber wird auch zur bergbaulichen Gewinnung von Gold verwendet. Durch Verdampfung in die Umwelt gelangtes Quecksilber wird in lösliche Formen umgewandelt und wird mit den Niederschlägen in den Boden und die Gewässer transportiert. Dort geschieht die nicht-enzymatische bzw. mikrobielle Umwandlung der anorganischen in die weitaus giftigeren organischen Quecksilberformen, von denen das lipoidlösliche Methylquecksilber die giftigste Form ist. Quecksilber wird von Seetieren aufgenommen und im Muskelfleisch akkumuliert. Innerhalb der aquatischen Nahrungskette wird Quecksilber angereichert, so dass langlebige Raubfische mit den höchsten Konzentrationen belastet sind (Julshamn et al., 2004). Ungefähr 80 % des in Fischen vorgefundenen Gesamt-Quecksilbers sind Methylquecksilber.

Die Quecksilberbelastung des Menschen wird fast ausschließlich durch Methylquecksilber bestimmt, das bis zu etwa 85 % in Fischprodukten vorkommt. Typische Verzehrsgewohnheiten in europäischen Ländern ergaben eine bis zu 32 % Ausschöpfung der maximal tolerablen wöchentlichen Aufnahmenge (PTWI) von $0,005$ mg Hg/kg Körpergewicht (SCAN, 2003), wovon nicht mehr als $0,0016$ mg/kg Körpergewicht als Methylquecksilber betragen sollten (JECFA, 2004; EFSA, 2004).

1.1.4.2 Effekte beim Tier, Metabolismus

Ungefähr 80 % des inhalierten metallischen Quecksilbers werden vom Körper absorbiert, während bei oraler Aufnahme weniger als 1 % des Elements in metallischer Form und 10 % des anorganischen Quecksilbers vom Gastrointestinaltrakt aufgenommen werden (WHO-IPCS, 1991). In organischer Bindungsform werden mehr als 80 % des Elements von Monogastriern absorbiert und nach Passage der Schranken von Blut-Hirn und Blut-Plazenta bzw. Blut-Ovidukt in diesen Geweben akkumuliert. Die Verteilung des Quecksilbers im Körper wird von der Bindungsform beeinflusst. Methylquecksilber reichert sich im Gehirn an und schädigt das zentrale Nervensystem. Nach Aufnahme von metallischem und anorganischem Quecksilber verteilen sich 50 - 90 % der Körperbelastung auf die Niere. Das Element wird hauptsächlich mit dem Kot ausgeschieden. Nennenswerte Mengen des organischen Quecksilbers werden auch mit dem Harn, der Milch und mit den Eiern eliminiert.

Die Quecksilber-Konzentrationen im Futter von Rindern, Schweinen und Hühnern dürfen nicht größer als 0,1 0,08 und 0,02 mg/kg sein, um Konzentrationen von 0,1 (Leber) und 0,03 mg Hg/kg für Fleisch bzw. Eier einhalten zu können. Gehalte > 0,01 mg Hg/l Milch sind erst bei höheren Konzentrationen im Futter zu erwarten (VDI, 1996). Aus Vorsorgegründen ist davon ausgegangen worden, dass die Hauptmenge in Form des organischen Quecksilbers vorliegt. Diese Angaben wurden in Experimenten mit Rindern von Vreman et al. (1986) bestätigt. Mit kontaminiertem Futter bis 0,16 mg Hg/kg wurden maximal 2,4 µg Hg/l Milch gemessen. Die Gehalte von 0,001 - 0,004 mg/kg FS im Muskel unterschieden sich nicht von der Kontrolle. Deutlich höhere Gehalte und als die Vergleichsgruppe hatten jedoch Leber (0,009 - 0,026 mg Hg/kg FS) und Niere (0,02 - 0,08 mg Hg/kg FS). Auch in einem Versuch mit Bullen wurden für diese beiden Gewebe ähnliche Gehalte mit Werten bis 0,026 bzw. 0,08 mg/kg FS festgestellt. Die Quecksilbergehalte von Muskelfleisch (bis 0,005 mg/kg FS) waren im Vergleich zur Kontrolle nicht signifikant verschieden (Vreman et al., 1988). Quecksilber wird innerhalb von Tagen oder Wochen eliminiert, während die Restmenge des absorbierten Quecksilbers nur sehr langsam mit biologischen Halbwertszeiten von Monaten ausgeschieden wird, was durch Komplexbildung mit Selen verursacht sein könnte (WHO-IPCS, 1991). Die Beeinträchtigung der Gesundheit von Schweinen, Masthähnchen und Legehennen bzw. Kälbern beginnt oberhalb von 0,5 und 2 bzw. 5 mg organischem Quecksilber/ kg Futter. Klinische Zeichen einer Vergiftung sind Appetitlosigkeit, eine nekrotische Veränderung des Gastrointestinaltraktes, Ataxie und Abmagerung (Wiederkäuer), verminderte Eimasse, Schalenstabilität und Fertilität. Die Leber ist fettreich und pathologisch verändert, die Nieren sind geschädigt (Geflügel) und die Lymphknoten sind bei Schweinen vergrößert. Als maximal tolerabler Quecksilbergehalt wurden 2 mg/kg Futter des Elements anorganischer wie organischer Bindungsform vorgeschlagen (NRC, 1980).

1.1.4.3 Beeinflussung der Toxizität durch andere Faktoren

Die Toxizität von Quecksilber wird durch die Wechselwirkung mit Selen gemildert, wenn dieses im gleichen oder höheren Verhältnis zu Quecksilber vorhanden ist (Schulz et al., 1988; Wilsdorf et al., 1991). Auch das Spurenelement Kupfer wirkt antagonistisch zu Quecksilberverbindungen.

1.1.4.4 Vorkommen in Futtermitteln

Die Konzentration von Quecksilber ist in Futtermitteln sehr niedrig, das gilt auch für mineralische Futtermittel. In der amtlichen Futtermittelkontrolle 2003 (BMVEL, 2003) betrug die Beanstandungsquote von Quecksilber und ebenso von Blei in Handelsfuttermittel 0,2 %. Der Quecksilbergehalt von Fischmehl in Tabelle 1.7. wurde nach den Angaben von Julshamn et al. (2004) für Seefisch, bestimmt für die Fischmehlherstellung, mit Trockenmassengehalten von 91 (Fischmehl) bzw. 25 % (Seefisch) berechnet. Durch die leicht erhöhten Quecksilbergehalte in Fischmehlen wird durch den geringen Anteil von 5 % an der Gesamtration die Gesamtbelastung des Mischfutters von terrestrischen Nutztieren nicht deutlich erhöht. Immerhin werden je 20 % des europäischen Fischmehlverbrauchs im Jahr 2003 von etwa 1,5 Mio t für Schweine- und Geflügelfutter und 50 % für Fischfutter

verwendet (FIN, 2004). In der Fischzucht werden aber Fischfutter mit einem Fischmehlanteil von bis zu 60 % eingesetzt, so dass ein Interesse besteht, den Quecksilberanteil auch wegen des hohen Anteils an toxischem Methylquecksilber zu reduzieren.

Insgesamt werden die Höchstgehalte (BGBI, 2005, Tab. 1.8.) sowohl in Einzel-, wie auch in Mischfuttermitteln auch bei den Maximalwerten eingehalten, wie die niedrige Beanstandungsquote der amtlichen Futtermittelkontrolle und die allerdings wenigen Werte in der Literatur vermuten lassen.

Tabelle 1.7. Quecksilbergehalt in Futtermitteln

Futtermittel	Quecksilbergehalt (mg/kg T)	Referenz
Fischmehl (berechnet)	0,04-0,08 ²⁾	Julshamn et al, 2004
Fischmehl (n=15)	x(a) = 0,18	AG-Carry over, 2001
Mischfutter	0,001-0,03	SCAN, 2003
Misch- und Einzelfutter (n = 73)	< 0,01	UBA, 2004
Gerste, Stroh	0,01	"
Grassilage	0,005-0,01	"
Zuckerrübenpressschnitzel	< 0,05	Puke, 2000
“ , melassiert, pelletiert	< 0,05	"
Calciumcarbonat (n = 6)	x(w) = 0,003 (0-0,01)	Weinreich, 2002
Calciumphosphat ¹⁾ (n = 11)	x(w) = 0,018 (< 0,005-0,036)	"
Magnesiumoxid	0,02	"
Zinkoxid	< 0,01	"

x(a) = arithmetischer Mittelwert, x(w) = gewichteter Mittelwert

¹⁾ gewichteter Mittelwert aus Ca-Na-Mg-Phosphaten und -Diphosphaten 2) mg/kg

²⁾ Variationsbreite

Tabelle 1.8. Höchstgehalte an Quecksilber in Futtermitteln (Anl. 5, Futtermittel-Verordnung, BGBL, 2005)

Futtermittel	Geltender Höchstgehalt (mg/kg) ¹⁾
Einzelfuttermittel, ausgenommen:	0,1
- Einzelfuttermittel aus der Verarbeitung von Fischen oder anderen Meerestieren	0,5
Ergänzungsfuttermittel, ausgenommen:	0,2
- Ergänzungsfuttermittel für Hunde und Katzen	

¹⁾ Bezogen auf 88% Trockenmasse