

## 1.2 Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber – Vermeidung, Reinigung, Dekontamination, Schlussfolgerungen und Literatur (K.-H. Ueberschär)

### 1.2.1 Vermeidung des Eintrages

Von Schenkel (2002c) und in den Berichten des Bundesumweltamtes (UBA, 2004) und der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) werden eine Reihe von Möglichkeiten genannt, den Eintrag von Schwermetallen in Agrarökosysteme und Wirtschaftsdünger und durch eine verschmutzungsarme Nutzpflanzenernte (LABO, 2004) zu begrenzen. Futtermittel haben etwa über die tierischen Ausscheidungen einen wesentlichen Anteil an der Belastung.

#### *Futteranbau, Futterernte*

Für kontaminierte Regionen sollten keine Schwermetalle kumulierenden Futterpflanzen wie Ölpflanzen angebaut werden. Die Cadmiumgehalte in der Ölpflanze und den als Futter verwendeten Presskuchen steigen in der Reihenfolge Raps, Senf, Ölrrettich und Sonnenblume an. An einem stark belasteten Standort mit Cadmiumgehalten von 7 - 14 mg/kg Boden (T) reicherte sich das Element am stärksten in Lein- (2,9 - 14 mg/kg T) und Sonnenblumenpflanzen (3,2 - 9,2 mg/kg T) an. In den aus ihren Samen erhaltenen Presskuchen fanden sich entsprechend hohe Gehalte (3,5 - 14 bzw. 4,3 - 15 mg/kg T), während im Rapskuchen nur Gehalte von 0,3 - 0,8 mg/kg T analysiert wurden und die Öle bei allen Pflanzen am geringsten belastet waren. Die Anreicherung in Pflanzen hängt ab von Einflüssen des Bodens, wie pH-Wert, Bodenart, Elementgehalt, Gehalt an organischer Substanz und geologische Herkunft und von pflanzenspezifischen Faktoren wie Sorte, verwendete Pflanzenteile (vegetativ oder generativ) und Alter. Zum Beispiel kann sich bei verschiedenen Winterweizensorten die Cadmiumaufnahme bis zum Dreifachen unterscheiden (LABO, 2004). Begrenzen lässt sich der Schwermetalleintrag in Pflanzen etwa durch Anhebung des pH-Wertes des Bodens durch Kalkung, die Einarbeitung von Bodenhilfsstoffen (z.B. Tonmineralien), Zusatz von Materialien mit hohem Immobilisierungspotential (Phosphate, Eisen-, Aluminium, Manganoxide; LABO, 2004) und die Erhöhung des Gehaltes an organischer Substanz (Traulsen et al., 1997).

In Belastungsgebieten sollte auf die Verfütterung von zur Verschmutzung neigenden Futtermitteln wie Rüben und Rübenblattsilage verzichtet werden. Die Belastung von Futtermitteln durch Blei ist sehr stark vom Verschmutzungsgrad abhängig und geschieht selbst bei hohen Bleigehalten des Bodens zu einem weitaus geringeren Teil durch Aufnahme über die Wurzeln. Verschmutzungsgrade von 10 - 20 % und mehr (LABO, 2004) sind bei Rüben und Zuckerrübenblattsilage keine Seltenheit und stehen im Gegensatz zu dem geringen Verschmutzungsgrad von 1 - 2 % von Stroh, weil bei der Ernte das Getreidehalm relativ hoch (ca. 10 cm) über dem Boden geschnitten wird und die anschließende Lagerung auf den Stoppeln einen direkten Bodenkontakt verhindert (Prang, 1987). Ein Strohmix wird deshalb Betrieben mit wirtschaftlichem Futter in bleibelasteten Gebieten als Grundfutter von Milchkühen empfohlen (Prang, 1987). Bodennah und breitblättrig wachsende Ernteprodukte sind stärker verschmutzt als bodenfern wachsende Pflanzen.

Der Erdanteil bei Kartoffeln hängt von der Bodenart und den Erntebedingungen ab. Erdanteile von 5,3; 7,9 und >10 % wurden auf nassem Sandboden, trockenem Tonboden und feuchten Tonböden gemessen (ATB/KTBL, 1998). Auf Futterpflanzen abgelagerter Staub und anhaftende erdige Verunreinigungen, die mit dem Futter von den Tieren aufgenommen werden, lassen sich durch optimierte Erntetechnik (z.B. Schnitthöhe) und bessere Weidebedingungen (Vernässung, Bewuchsdichte) und –management (Nachsaat bei Lücken im Grünland, Umtriebweide) z.T. deutlich vermindern (Böcker et al., 1995; LABO, 2004). Dadurch wird auch die Aufnahme insbesondere von Arsen, Blei und Cadmium zurückgedrängt. Immerhin wird die Bodenaufnahme von Wiederkäuern mit 0,8 - 9 % der Gesamttrockenmasseaufnahme geschätzt (Schenkel, 2002a; Schenkel et al., 2004). Die Verabreichung von Zusatzsatzfutter, die Jahreszeit und der Besatz der Weiden wirken sich auf die Bodenaufnahme der Nutztiere aus (Böcker et al., 1995). Aufwuchshöhe, Pflanzendichte, Schnitthäufigkeit und –zeitpunkt, Witterung (Verschlammung des Bodens; Aufspritzen von Bodenmaterial durch Regentropfen) und der Erdauswurf (8-80 t/ha) von Regenwürmern, Maulwürfen und Mäusen beeinflussen den Verschmutzungsgrad von Futterpflanzen (LABO, 2004). Im Allgemeinen ist auf Grünland der Oberboden stärker mit Schwermetallen belastet als Ackerland, da bei Weiden keine regelmäßige Homogenisierung durch Pflügen erfolgt (Wilcke und Döhler, 1995). Eine zusätzliche Belastung besteht in erosionsgefährdeten Bereichen, Überschwemmungsgebieten, Vordeichländereien und geogen belasteten Regionen. Vor allem in der Rinderhaltung bei Betrieben mit hohem Anteil wirtschaftseigener Futtermittel ist dieses Futter die Hauptquelle der Belastung mit Blei und Cadmium (UBA, 2004).

Die Sanierung von Böden ist durch Anbau von Pflanzen möglich, die Schwermetalle dem Boden entziehen und akkumulieren (Phytoremediation). Cadmium und Blei lassen sich beispielsweise Weiden und Pappeln anreichern. Die jährlichen Metallausträge werden vom Bodentyp und der geernteten Biomasse beeinflusst. Sie sind beim mobilen Cadmium erheblich größer als bei Blei. Meist beträgt das Remediationspotential < 1 %, so dass die Sanierung sehr lange dauert (Fischerová et al., 2004). Die geernteten Pflanzen lassen sich zur Energiegewinnung verwerten. Die Schwermetalle sind in den Aschen angereichert und müssen entsorgt werden.

#### *Futteraufbereitung*

Auch die Futteraufbereitung kann durch Abrieb der Mahl- und Presswerkzeuge zur Kontamination der Futtermittel beitragen. Eine etwa vierfache Erhöhung der Chromkonzentration und eine geringfügig höhere, nicht signifikante, Bleikonzentration wurde bei der Futteraufbereitung (Schrotung) von Weizen und Triticale festgestellt (UBA, 2004). Eine Kontamination mit Blei und vor allem Chrom durch Pelletierung von Mellasseschnitzeln wurde von Puke (2000) berichtet. Im Vergleich zu den unpelletierten Zuckerrübenschnitzeln stieg die Bleikonzentration der pelletierten Schnitzel von 0,38 auf 0,61 mg/kg und die Chromkonzentration nahm von 0,95 auf 1,67 mg/kg zu. Die Verwendung korrosionsfesterer Einrichtungen wie etwa Edelstahl im Stall könnte ebenso einen Beitrag zur Verringerung der Kontamination durch Schwermetalle leisten wie die Verwendung abriebfesterer Werkzeuge bei der Futtermittelverarbeitung (vermahlen und pressen/pelletieren).

### *Rohstoffquellen*

Auffällig sind die Schwermetallgehalte in Mineralfutterkomponenten und Futterphosphaten. Durch die Auswahl geeigneterer Herkünfte und die Optimierung der Herstellungsprozesse ließen sich die Gehalte reduzieren. Primär durch magmatische Prozesse entstandene Phosphatlagerstätten enthalten weniger Schwermetalle als sekundäre, sedimentär gebildete Ablagerungen, die aber den Hauptteil der Lagerstätten weltweit ausmachen. Phosphate von der Halbinsel Kola enthalten etwa 20-fach geringe Cadmiumgehalte als die aus Nordafrika (Wilcke und Döhler, 1995; OECD, 1996; Van Kauwenburgh, 2001). Da jedoch mit einer Verknappung der kontaminationsarmen Phosphate gerechnet wird und künftig vermehrt auch auf schwermetallreichere Rohstoffe zurückgegriffen werden muss, gewinnen verbesserte Aufbereitungsverfahren und auch die Rückgewinnung aus Sekundärrohstoffen (Klärschlamm) und Abwässern immer mehr an Bedeutung, wenn etwa die mineralischen Phosphatvorkommen in etwa 80 Jahren unter den heutigen Produktionsbedingungen erschöpft sind (Bannick et al., 2001). Es werden in naher Zukunft aber wohl eher diese Rohstoffquellen für die Düngemittelherstellung und die kontaminationsarmen Phosphate für die Futter- und Lebensmittelindustrie genutzt werden.

### *Futterlagerung*

Ein Eintrag von Schwermetallen ist sowohl bei der Lagerung von Futtermitteln etwa in Silos als auch im Stall durch Abtrag von Baustoffen (Beton und Farben) und durch Korrosion möglich. Für Beton und Estrich werden Blei- und Cadmiumkonzentrationen von etwa 7 mg Pb/kg und 0,03-0,11 mg Cd/kg angegeben. Jedoch sind die Elemente im Beton geringfügig mobilisierbar, so dass nur ein geringer Einfluss auf die Schwermetallgehalte von gelagertem Futter vermutet wird. Inwieweit verzinkte Oberflächen mit Gehalten von 0,5 % Blei und 15 mg Cadmium/kg einen Einfluss auf die Belastung der Futter haben, sollten künftige Untersuchungen klären (UBA, 2004).

### *Bedarfsgerechte Fütterung*

Eine wichtige Quelle des Schwermetalleintrags in Futtermittel sind anorganische Zusatzstoffe einschließlich Binde- und Fließhilfsstoffe, Mineralfuttermittel und Spurenelemente. Durch bedarfsangepasste Verwendung von Spurenelementen und Verzicht auf den ergotropen Effekt hoher Zink- und Kupferdosierungen etwa bei Ferkeln (Flachowsky, 2002; Schenkel, 2002b; Flachowsky und Berk, 2004) lässt sich unter Berücksichtigung der Leistung bzw. des physiologischen Zustands der Tiere, und bei Einrechnung bereits natürlich vorhandener Spurenelementgehalte in den Futtermittelausgangserzeugnissen die Belastung durch unerwünschte Schwermetalle, die in Spurenelementzusätzen wie Zink oder Mangan als Kontaminanten enthalten sind, reduzieren. In Zinkoxid wurden etwa Cadmium- und Bleigehalte bis 17 und 630 mg/kg gemessen und in Manganoxid lagen die maximalen Cadmiumkonzentrationen bei 2,95 mg/kg (Weinreich, 2002). Der Cadmium- und Bleigehalt in den Zusatzstoffen Kupferoxid, Manganoxid, Zinkoxid und Mangansulfat und auch in mineralischen Vormischungen ist durch Höchstgehalte begrenzt und künftig sind weitere drastische Reduzierungen vorgesehen (EU, 2005). Die Angleichung der Höchstgehalte an den Bedarf ist zwingend notwendig, da die Spanne zwischen den Versorgungsempfehlungen mit

Spurenelementen von Nutztieren und den gesetzlichen Höchstgehalten z.T. ganz erheblich ist (Flachowsky und Berk, 2004).

Die Elementverfügbarkeit im Organismus hängt von inneren (Wertigkeit des Elementes, chemische Bindungsform, Dosierung), äußeren (Antagonisten, Futterzusammensetzung, Futterbehandlung) und physiologischen (Tierart, -alter, Spurenelement- und Gesundheitsstatus, Milieu im Verdauungstrakt) Faktoren ab (Flachowsky, 2002). Die Verfügbarkeit der Elemente kann z.B. durch Zusatz von Phytase bei Monogastriern, welche die Element-Komplexierung hemmt, durch geeignete Auswahl von Elementverbindungen (organische gegenüber anorganischer Bindungsform; Windisch und Döhler, 2002) oder Abwesenheit anderer starker Komplexbildner (Oxalate, Tannine) erhöht werden und führt durch sparsamere Verwendung von Spurenelementen zu verminderten Belastung der Futter durch Schwermetalle.

#### *Nebenprodukte*

Nebenprodukte (Sekundärrohstoffe), die bei der Verarbeitung von pflanzlichen und tierischen Rohwaren anfallen und als Futtermittel dienen, können erhöhte Schwermetallkonzentrationen aufweisen (Schenkel und Eckstein, 2000):

- verwendete Hilfsstoffe wie Säuren und Laugen können mit Schwermetallen verunreinigt sein
- Anreicherung durch Entzug von Bestandteilen mit geringer Elementkonzentration (Stärke, Fasern, Fett u.a.)
- Zugabe von Prozessnebenprodukten (Prozesswasser, Nährlösungen, Siebfractionen u.a.)

Durch die Verwendung etwa reinerer Hilfsstoffe und den Verzicht auf die Rückführung von Nebenprodukten und Hilfsstoffen (Filtriermittel bei der Ölraffination) in den Prozess und die Zugabe von Prozessnebenprodukten (z.B. Schalen, Hülsen) zu den Futtermitteln könnte die Belastung mit Schwermetallen und anderen unerwünschten Stoffen gesenkt werden. Alternative Verwendungsmöglichkeiten für Nebenprodukte und belastete Futtermittel sind etwa die Nutzung als:

- Brennstoff
- organischer Dünger
- Biogas-Substrat

### **1.2.2 Reinigung (Verminderung oder Entfernung)**

Die kontaminierten Futtermittel können einer geeigneten Behandlung zur Verminderung oder Entfernung des unerwünschten Stoffes unterzogen werden, wobei die Höchstgehalte nach der Anlage 5 der Futtermittel-VO der dekontaminierten Futtermittel einzuhalten sind. Zur Reinigung von Futtermitteln von unerwünschten Schwermetallen werden meistens physikalische Verfahren verwendet. Das sind:

- Mechanische Bearbeitung (z.B. in Getreidemühlen)
- Waschen evtl. unter Verwendung von Zusätzen
- Thermische Inaktivierung

- Sortierung von kontaminierten Produkten durch Farb- oder Gewichtsänderung

Von diesen Möglichkeiten ist die Reinigung von Getreide durch mechanische Bearbeitung und die Abtrennung von Begleitstoffen in Getreidemöhlen (sieben, windsichten, schroten, schälen, entspelzen) von großer Bedeutung. In geringerem Maße wird die Behandlung mit Lösemitteln (vor allem Wasser mit Zusätzen) in der Nassmüllerei angewendet. Ziel der Behandlung ist die Entfernung der Metalle aus dem Futtermittel etwa durch Überführung in eine löslichere Form etwa als Salz einer Säure oder Base mit nachfolgender Separation durch Extraktion. Waschvorgänge finden sich auch bei der Verarbeitung von (Zucker)rüben vor dem Zerkleinern und dem Abpressen der Rübenschnitzel. Die dabei als Nebenerzeugnis erhaltenen, meist getrockneten, Pressschnitzel sind ein Einzelfuttermittel. Auch bei der Herstellung von Kartoffelflocken werden Kartoffeln vorher gewaschen, geschält oder ungeschält gedämpft. Nebenprodukte, die in der Nahrungsmittelindustrie bei der Verarbeitung der Rohstoffe anfallen, werden in großem Umfang als Futtermittel genutzt: insgesamt werden 50 % dieser Nebenerzeugnisse in der industriellen Mischfutterindustrie eingesetzt. Ölkuchen und –extraktionsschrote, Mühlennachprodukte, zuckerhaltige Futtermittel und Trester werden mengenmäßig am häufigsten verwendet (Schenkel und Eckstein, 2000). Diese Futtermittel können jedoch erhöhte Schwermetallkonzentrationen aufweisen.

#### *Rauhfutter und Trockengrün*

Durch thermische Behandlung (Calcinierung) lassen sich leichter flüchtige, anorganische Substanzen, wie Blei-, Cadmiumchloride und Arsen bzw. Arsenoxide entfernen. Die thermische Behandlung von Grün- und Rauhfutter (Luzerne, Klee, Gras) wird zur Trocknung und Konservierung des Futters angewendet und ist eigentlich kein Verfahren zur Reinigung des Futters von Schwermetallen. Einige Schwermetallverbindungen, wie manche Arsenverbindungen sind im Vergleich zu anderen Schwermetallverbindungen relativ leicht flüchtig und ihrem Verbleib wurde in einer Untersuchung nachgegangen (Mayer und Rutzmoser, 2001). Die Autoren fanden, dass die Energieträger Stein- und Braunkohle und in geringerem Maße Heizöle den Arsengehalt des Trockengrüns zusätzlich erhöhen. Im Mittel aller Proben wurde der Arsengehalt von Grünfutter zu Grünfutter-Cobs verdoppelt. Ein möglicher Einfluss der Herkunft der Kohle und der Bauart der Trocknungsapparatur wurde vermutet. Wie sich die Verwendung von Erdgas als Heizenergie auf die Arsenkonzentration auswirkt, wurde nicht erwähnt. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um auch zu klären, ob die vorherrschenden Temperaturen von 480 - 700°C und die kurze Kontaktzeit zur Abtrennung der Arsenverbindungen - vermutlich Arsenoxide – ausreichen, damit Arsen oder seine Verbindungen nicht im kühleren Teil der Trocknungsapparatur wieder kondensieren und in das Trockengut gelangen. Die Cadmiumgehalte blieben bei dem Trocknungsprozess unverändert, während sich der Bleigehalt der Grünfutter-Cobs erhöhte, was mit der Verwendung von Braunkohle und Holzhackschnitzeln als Energieträger zusammenhing.

#### *Aufarbeitung von Zinkaschen*

Die Anwendung von Hitze ist ein einfaches und sehr häufig angewendetes Verfahren zur Raffination von Stoffen, die in flüssiger (Öle), suspensierter oder in fester Form wie bei Aschen und Gesteinen (Rohphosphate) vorliegen können. Technologien zur Behandlung von

Nebenprodukten und Wiedergewinnung von Rohstoffen dürften künftig eine immer wichtiger werdende Bedeutung erlangen. Dass dabei auch Nebenprodukte etwa aus der metallverarbeitenden Industrie nicht als Abfall entsorgt werden, sondern als Rohstoffquelle für die Gewinnung von Zusatzstoffen in der Tierernährung genutzt werden, ist nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz gewünscht. Jedoch werden mit steigenden Qualitätsanforderungen an die Produkte durch sinkende Höchstgehalte auch erhöhte Anforderungen an die Aufbereitungstechnik gestellt. Das gewählte Rohmaterial bestimmt meist die Technologie der Aufbereitung bzw. des Reinigungsverfahrens. Die Behandlung von Zinkaschen aus der Verzinkerei ist ein Beispiel. Die Zusammensetzung des Rohstoffes darf mit steigenden Anforderungen an das Endprodukt nur in engen Grenzen variabel sein. Blei, Arsen werden in diesem Prozess als flüchtige Chloride mit einem Siedepunkt unterhalb der Behandlungstemperatur von  $>1200^{\circ}\text{C}$  abgetrennt (Jakob et al., 1996), sodass Zinkoxid als Endprodukt mittlere Bleigehalte von 190 mg/kg aufweist und so den empfohlenen Wert der europäischen Mineralfutterindustrie von 600 mg/kg (Emfema, 2004) deutlich unterschreitet. Auch eventuell begleitende Cadmiumsulfide und -chloride sind bei diesen Temperaturen ebenfalls flüchtig. Jedoch bestimmen etwa Begleitstoffe, chemische Nebenreaktionen und physikalische Gegebenheiten das Geschehen, weshalb nähere Angaben nicht bekannt sind und das Verfahren patentrechtlich (Patentinhaber: Grillo GmbH, Goslar) geschützt ist.

#### *Aufarbeitung von Rohphosphaten*

Zur Gewinnung von Futterphosphaten gibt es verschiedene Verfahren (OECD, 1996). Zunächst werden Rohphosphate mit Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure aufgeschlossen. Die entstandene Phosphorsäure wird mit Alkali- oder Erdalkalienverbindungen in den stöchiometrischen Verhältnissen zu den entsprechenden Phosphaten umgesetzt. Entfluorisierte Phosphate stellt man durch Zugabe von Natriumcarbonat zu einem Phosphorsäure- Rohphosphatgemisch bei Temperaturen um  $1200^{\circ}\text{C}$  her. Jedoch lässt sich dieser Prozess schlecht kontrollieren und führt zudem zu biologisch nicht verfügbaren Meta- und/oder Pyrophosphaten. Aus diesem Grunde wird Dicalciumphosphat-Hydrat von einem der Hauptlieferanten nach dem klassischen Salzsäureaufschluss durch Auskristallisation hergestellt. Der Kristallisationsprozess garantiert eine hohe Reinheit des Endproduktes, das praktisch frei von unerwünschten Stoffen ist.

Skorovarov und Mitarbeiter (1998) beschreiben eine Methode, die aus Rohphosphaten gewonnene Phosphorsäure durch Extraktion mit Trioctylamin in Petrolether zu reinigen. In die nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure erhaltene Phosphorsäure gelangen neben anderen Schwermetallen 60-75 % des in dem Rohphosphat enthaltenen Cadmiums. Cadmium ließ sich aus kontaminierter Phosphorsäure mit Konzentrationen von 52 mg Cd/kg in der organischen Phase des Extraktionsmittels anreichern. Durch mehrfache Extraktion sollte sich der Cadmium-Gehalt 10 - 20-fach reduzieren lassen. Bisher wurde dieses Reinigungsverfahren nur im Labor erprobt. Allgemein gibt es zurzeit kein ökonomisches und industriell einsetzbares Verfahren der Cadmiumabtrennung aus Rohphosphaten (Syers, 2001).

Uran wird großtechnisch aus Rohphosphaten durch ein ähnliches Extraktionsverfahren separiert (Kratz, 2004). Neben der Lösemittelextraktion gibt es die Möglichkeiten, das Metall als schwerlösliche Verbindung auszufällen, mit chelatbildenden Harzen oder flüssigen

Membranen zu binden oder im Flotationsverfahren mit Hilfe oberflächenaktiver Stoffe abzutrennen (Kratz, 2004). Die Anwendung dieser Verfahren ist bei anderen Schwermetallen nicht bekannt.

### *Knollenfrüchte*

Aus dem kontaminierten Boden gelangen nur geringe Schwermetallmengen über die Wurzeln in die Pflanze. Die Hauptmenge befindet sich auf der Oberfläche der Pflanzen. Industrielle Immissionen, Klärschlamm Düngung oder Rückstände von arsen- und bleihaltigen Pestiziden oder quecksilberhaltigen Saatbeizmitteln tragen zur Belastung bei. Diese Substanzen sind zwar seit vielen Jahren verboten (Wilcke und Döhler, 1995) und auch die Klärschlammaufbringung auf Grünflächen und Futterbauflächen ist derzeit nicht gestattet, dennoch kann aber mit der Anwesenheit der genannten Elemente durch Importe oder illegale Anwendung gerechnet werden. Oberflächlich anhaftende Schwermetallkontaminationen lassen sich durch Putzen, Waschen und Schälen entfernen. Bei der Kartoffel reduziert sich der Arsengehalt durch Putzen und Waschen um 77 % und durch weiteres Schälen um 98 %. Mit 8 und 7 % bzw. 8 und 14 % Restgehalt ist Kochen und Dämpfen zur Entfernung von Blei- und Quecksilberrückständen von Kartoffeln fast ebenso wirksam. Putzen, Waschen und Schälen reduzieren den Quecksilbergehalt um 93 %, während nur Putzen und Waschen - ohne Schälen den Bleigehalt um 76 % vermindert (Paulus, 1984). Cadmium wird zu einem erheblich höheren Anteil durch die Wurzeln von der Pflanze aufgenommen, sodass von einer gesamten Kontamination der Knolle auszugehen ist und Putzen, Waschen und Schälen die Cadmiumkonzentration in der Knolle nur um 9 % reduzieren. Durch Kochen und Dämpfen nimmt der Cadmiumgehalt um 37-40 % ab. In der Untersuchung wurde auch die Bearbeitung von Gemüsearten und Obst behandelt, die aber als Futtermittel in der Tierernährung keine Bedeutung haben.

Die als Nebenprodukte der Zuckerverarbeitung erhaltenen Pressschnitzel sind ein wertvolles Futtermittel. Die mit Erde z.T. erheblich verunreinigten Zuckerrüben werden mit Wasser gesäubert, zerkleinert und danach extrahiert und weiter verarbeitet. Tabelle 1.9. zeigt die deutliche Reduzierung des Bleigehaltes von Zuckerrüben und anderer Futtermittel in einem Laborversuch (Prang, 1987). Zur Entfernung von an Futterrüben anhaftender Erde wurde ein Trockenreinigungsverfahren beschrieben. Die Erde wird von den Futtermitteln durch rotierende Siebtrommeln und Bürsten mit einem Reinigungseffekt von etwa 60 % abgetrennt. Bürsten waren ein geeigneteres Reinigungswerkzeug als Siebtrommeln, die, auch kombiniert mit Stäben, nur etwa 35 % der Erde entfernten (ATB/KTBL, 1998). Auch durch Waschen und das Abschneiden des Wurzelbartes von Futterrüben lassen sich anhaftende Schmutzanteile und die enthaltenden Kontaminanten weitgehend entfernen, was jedoch aus Zeitmangel kaum gemacht wird und schmutzärmere Futter wie Silomais und Klee gras verwendet werden (LABO, 2004). Rübenblätter sind durch den bodennahen Wuchs selten schmutzfrei zu ernten und können mit Blei kontaminiert sein, weshalb überlegt werden sollte, auf die Verfütterung ganz zu verzichten (LABO, 2004). Die Behandlung von Futtermitteln mit Wasser wird mit Ausnahme von Zuckerrüben und Kartoffeln bisher in der Praxis nicht angewendet. Sehr effektive, fahrbare Waschanlagen für Kartoffeln und Rüben wurden beschrieben und haben den Vorteil, dass die anfallende Erde an Ort und Stelle verbleibt und nicht teuer vom Ort der Verarbeitung zurück auf den Acker gebracht werden muss (ATB/KTBL, 1998).

Tabelle 1.9. Reduzierung des Bleigehaltes (mg/kg T) in Futtermitteln durch Waschen im Laborversuch (Prang, 1987)

Futtermittel	Vor dem Waschen	Nach dem Waschen	Reduzierung (%)
Gras	20,7	2,1	90
Heu	532	321	40
Heu	429	223	48
Futterrüben	168	10,4	94

Die Reinigungsverfahren Schälen und Waschen in Verbindung mit einer Wartezeit wurden auch erfolgreich zur Entfernung von Pestizidrückständen auf Früchten angewendet (Awasthi, 1993).

#### *Getreidereinigung*

Die beträchtliche Anreicherung von Schwermetallen in den bei der Getreidereinigung und der Mehlmüllerei anfallenden Stäuben bzw. Nebenprodukten wurde in einem Forschungsbericht zusammengestellt (Wolff und Blüthgen, 2004). Bei der Getreideannahme wird das Getreide durch Aspiratoren, Siebmaschinen und Steigsichter nur von grob anhaftenden Bodenpartikeln, Sand, losen Spelzen, Steinen und Fremdkörpern befreit. Diese Produkte werden als Stäube bezeichnet. Mit dem Metallgehalt der Staubfraktion und einem normalen Staubanfall von 2 % in der Getreidemühle lässt sich der Metallgehalt von ungereinigtem Getreide zu gereinigtem Getreide, d.h. Silogetreide, das zu Mehl verarbeitet wird, vergleichen und somit der Reinigungseffekt bei der Getreideannahme abschätzen (Tabelle 1.10.). Die Werte in Tabelle 1.10. stammten von etwa 250 Weizen- und 56 Roggenproben. Die Effektivität der Reinigung ist mit einer 6 %-igen Reduktion des Cadmiumgehaltes gering, während beim Blei eine etwa 63 % Abnahme der Kontamination erreicht wurde (Tabelle 1.10.). Quecksilber und Arsen wurden in der Studie nicht untersucht, doch sollte die Wirkung der Behandlung ähnlich der von Blei sein.

Wittke (2002) gibt den Cadmiumgehalt von geschälten Sonnenblumenkernen mit 0,51 und den der Schalen mit 0,2 mg/kg T an. Auch bei diesen Saaten wird ein vorheriges Schälen den Cadmiumgehalt der Kerne und des bei der Ölgewinnung erhaltenen Presskuchens, der als Futtermittel verwendet wird, nur unwesentlich erniedrigen. Die höhere Konzentration in den Kernen wird auch bei Weizenkörnern, Erdnüssen und Linsen beobachtet und damit erklärt, dass Cadmium Phloem-mobil ist im Gegensatz zu den Xylem-mobilen Schwermetallen, wie Mangan, das sich stärker in den Schalen/Spelzen anreichert.



Tabelle 1.10. Verminderung des Blei- und Cadmiumgehaltes von Getreide bei der Getreidereinigung und der Getreideschälung

	Cd	Pb	
	mg/kg FS		
Getreidereinigung <sup>1)</sup>			
Getreide, ungereinigt (geschätzt mit 2 % Staubanfall)	0,031	0,078	
Staubfraktion	0,076	2,43	
Silogetreide	0,029	0,029	
Schwermetallentfernung (%)	6	63	

  

	Schwermetallentfernung (%) 100 % vor der Schälung		
	Cd	Pb	Hg
Getreideschälung (Weizen)			
4 % Schälkleie <sup>2)</sup>	10	75	50
5 % Schälkleie <sup>3)</sup>	5-10	50	
20 % Schälkleie <sup>3)</sup>	20	70-80	

<sup>1)</sup> Wolff und Blüthgen, 2004; <sup>2)</sup> Paulus, 1984; <sup>3)</sup> Brüggemann et al., 1983

#### *Strohmix*

In mit Schwermetallen belasteten Gebieten ist die Gewinnung von Getreidestrohmix eine Möglichkeit, geringer belastetes Grundfutter bereit zu stellen. In einer bleibelasteten Region wurde eine Strohmixanlage (Prang, 1987) getestet, die geeignet ist, den Bleigehalt von Stroh und Heu zu reduzieren, indem während des Häcksels und des Transportes anhaftende Erdpartikel durch Gebläse abgetrennt werden. Bei Strohmix wurde eine Verminderung des Bleigehaltes um 58 % und für Heu wurde eine Reduktion bis 69 % angegeben (Tabelle 1.11.). Da Stroh nur geringe Bleibelastungen aufweist, ist die Reinigung von Stroh im Gegensatz zu Heu von geringerer praktischer Bedeutung.

Tabelle 1.11. Verminderung des Bleigehaltes (mg/kg) in Heu durch eine Strohmixanlage (Prang, 1987)

Probe	Unbehandelt	Gereinigt	Verminderung des Bleigehaltes (%)
Heu	753	248	67
Heu	420	131	69
Heu	143	105	27
Heu	110	30	73
Heu	19,5	11,4	42

#### *Getreide- Entspelzung und Schälung/Polierung*

Getreide kann durch müllereitechnische Verfahren wie Schälen bzw. Entspelzen von äußerlich anhaftenden Schwermetallkontaminationen durch Entfernung der äußeren Spelzen gereinigt werden. Waschvorgänge und Aspiration sind weniger effektiv. Von Weizen mit festem und Roggen mit lockerem Spelzenschluss werden durch dieses Verfahren etwa 18 % des Korngewichtes entfernt (Smith et al., 1994). Von Gerste werden durch Schälen und

Polieren im Normalbetrieb 27 % des Korngewichtes entfernt. Durch längere Verweilzeit der Körner in der Schälmaschine lässt sich das Gewicht des Gerstenkornes bis zu 37 % reduzieren (Smith et al., 1994). Im Handel sind neben gereinigtem Getreide auch entspelzter Dinkel, Hafer und geschälte Gerste erhältlich (Normenkommission, 2005).

In einem Schälversuch mit Weizen verglichen Brüggemann et al. (1983) die Entfernbarekeit der Schwermetalle Cadmium, Zink, Nickel und Blei. Bei einem Abrieb von 20 % ließen sich die Cadmium- und Zinkgehalte im Korn um maximal 20 % reduzieren, während es bei Blei im Vergleich zum Ausgangskorn 70-80 % waren. Bei einem Abrieb und damit wirtschaftlich tragbaren Schälkleianfall von 5 % können die Gehalte von Blei zu 50 %, Nickel um 15-20 % und Zink und Cadmium um 5 bis maximal 10 % vermindert werden. Etwas günstigere Werte mit einer 75 und 50 %-igen Entfernung des Bleis bzw. Quecksilbers im Vergleich zum Ausgangsgehalt des Weizens konnte Paulus (1984) erreichen. Der Cadmium-Gehalt wurde um 10 % reduziert (Tabelle 1.10.). Eine besonders gute Entfernung von Blei durch das Schälens wurde auch bei Gerste und Hafer festgestellt (Brüggemann und Ocker, 1992). Blei lässt sich demnach am besten abtrennen, danach Nickel, während Cadmium und Zink auch bei starken Abrieben nur zu geringen Anteilen entfernt werden. Blei muss sich demnach überwiegend auf den äußeren Schalenschichten befinden und Nickel in tiefer gelegenen Schichten. Cadmium und Zink sind dagegen erst in den Aleuron-Schichten und dem Endosperm zu finden. Nachteilig beim Schälvorgang ist die teilweise Entfernung von essentiellen Spurenelementen und Mineralstoffen, die bevorzugt in den Randschichten des Getreidekorns lokalisiert sind. Durch bloßes Waschen ließen sich weder der Blei- noch der Quecksilbergehalt des Weizens reduzieren (Paulus, 1984). Der Schwermetallgehalt von Reis konnte durch Schälens und Schleifen nicht vermindert werden.

Cadmium wird in Ölfrüchten in den Kernen und Samenschalen in der Reihenfolge Raps, Senf, Ölrettich, Sonnenblumen und Lein mit steigender Konzentration angereichert und entsprechend finden sich zunehmende Konzentrationen in den Presskuchen wieder (Traulsen et al., 1997). Die prozentuale Verteilung der Cadmiumgehalte des erhaltenen Öls und Presskuchens und der Restpflanze untersuchten die Autoren für die genannten Ölpflanzen im Vergleich zu Mais. Die vorherige Entfernung der Schalen, die 15-20 % der Rapssaat ausmachen, sollte jedoch, wie bereits diskutiert, kaum die Cadmiumgehalte der Saat und des Presskuchens beeinflussen. Durch das Schälens von Rapssaat wird der Schalenanteil um bis zu 4/5 gesenkt und der Futterwert durch Anreicherung von Roh Nährstoffen erhöht. Das Verfahren ist noch in der Versuchsphase, genauere Untersuchungen zum Einfluss auf den Schwermetallgehalt stehen noch aus (UFOP, 1998).

Optische Sortiergeräte können z.B. bei der Aussortierung von fehlfarbigem Getreide und Getreideprodukten sowie von mutterkornhaltigem Getreide unter Erfüllung bestimmter Voraussetzungen eingesetzt werden (Streich, 1997). Die Anwendung ist jedoch bei mit Schwermetallen verunreinigten Futtermitteln wegen fehlender farblicher Differenzierung nicht möglich.

### 1.2.3 Dekontamination (Inaktivierung, Detoxifikation)

Im Gegensatz zu den physikalischen Reinigungsverfahren kann die Behandlung mit chemischen Agenzien mit einer Änderung des chemischen Valenzzustandes durch Oxidation/Reduktion oder Änderung des Bindungspartners des Elementes verbunden sein, wodurch die chemischen und manchmal auch die toxischen Eigenschaften des Elementes verringert werden können (Detoxifikation). Die chemischen Verfahren der Dekontamination und Detoxifikation können sein:

- Behandlungen mit Säuren oder Basen
- Umwandlung in eine andere Bindungsform- leichter/schwerer löslich bzw. weniger bioverfügbar
- Oxidation/Reduktion

Ziel der Behandlung ist die Inaktivierung oder Detoxifikation der Metalle etwa durch Umwandlung in eine weniger toxische oder unlösliche Verbindung mit minimaler Absorption und möglichst quantitativer Exkretion durch das Nutztier.

Zabik und Zabik (1996) beschreiben die Verminderung des Methylquecksilbers in Aalen durch Behandlung mit wässriger Cystein-Lösung. Das an Sulfhydryl-Gruppen des Gewebes gebundene Methylquecksilber wird gespalten und an Cystein gebunden. Die entstandene lösliche Quecksilberverbindung wird von dem Fischprodukt abgetrennt und so vom Quecksilber teilweise befreit. Der Quecksilbergehalt nimmt um etwa 11-33 % ab.

#### *Rohöl/-fett-Raffination*

Der überwiegende Teil der Schwermetalle in den Ölsaaten findet sich bei der Ölgewinnung in den Pressrückständen und nur ein geringer Teil im Öl wieder. Das Konzentrationsverhältnis Öl/Pressrückstand beträgt beim Cadmium etwa 1/100 bis 1/1000 (Traulsen et al., 1997). Durch die chemische und/oder physikalische Raffination lassen sich die in Rohölen vorkommenden unerwünschte Stoffe, wie Schwermetalle, Pestizide und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) u.a., entfernen. Rohöl wird zunächst mit Wasser oder verdünnten Säuren (Phosphor- oder Zitronensäure) zur Entfernung der Schleimstoffe (Phosphatide, eiweiß- und kohlenhydrathaltige Stoffe, kolloidale Verbindungen) behandelt. In der anschließenden Entsäuerung wird durch Zuführung von Natronlauge ein Teil der Schwermetalle und der Fettsäuren entfernt (Billek, 1985). Ein weiterer Teil der Schwermetalle wird durch die Bleichung der Öle separiert. Dazu werden Bleicherde, Filterhilfsmittel und eventuell Aktivkohle dem Öl zugegeben, dann wird kurze Zeit im Vakuum erhitzt und anschließend das Öl abfiltriert. Die Verfahrensschritte der Ölraffination werden etwa je nach Beschaffenheit des Rohmaterials und den Anforderungen verschiedenartig kombiniert und durch besondere Verfahren ersetzt oder ergänzt (Beeger und Kunze, 1994).

Rohes Sonnenblumenöl kann einen Metallgehalt von 1-5 mg/kg aufweisen, während das raffinierte Öl einen nicht mehr nachweisbaren Metallgehalt enthält (DGF, 2004). Nach Versuchen von Thomas (1982) wird durch die Entsäuerung mit 4-molarer Lauge eine Reduzierung des Bleigehaltes von Sojaöl bewirkt, während Bleichung und Dämpfung keinen Einfluss auf die Bleikonzentrationen hatten (Tabelle 1.12.). Wegen der geringen

Konzentrationen an Arsen, Cadmium und Quecksilber ist eine Verminderung der Gehalte nicht sicher nachweisbar. Durch den Zusatz von Wasserdampf (Dämpfung) unter Vakuum, dem letzten Schritt in der Öl- und Fettraffination, werden neben der Abtrennung von unerwünschten organischen Stoffen auch Geruchs- und Geschmacksstoffe effektiv entfernt. Folgende Prozessparameter sind üblich. Temperatur: 180-260 °C; Zeit: 1-6 Stunden; Vakuum: 1-6 mm Hg; Trägerdampf: bis zu 4 % des Ölgewichtes.

Tabelle 1.12. Einfluss der Raffination auf den Schwermetallgehalt (mg/kg) von Sojaöl (Thomas, 1982)

	As	Pb	Cd	Hg
Raffinationsstufe				
Rohes Sojaöl	0,02	0,06	0,005	< 0,01
Nach Entsäuerung m. Lauge	0,02	0,04	0,003	< 0,01
Nach Bleichen m. 1 % akt. Bleicherde	0,01	0,04	0,005	< 0,01
Nach Dämpfen	< 0,01	0,04	0,004	< 0,01

Durch einen ähnlichen Prozess werden freie Fettsäuren und Schwermetalle in rohem Fischöl durch die Behandlung mit Säure, Lauge und Wasser „signifikant reduziert“ (EU, 2004). Dieses Verfahren und andere Reinigungsprozeduren befinden sich aber noch in der Planungs- bzw. Erprobungsphase. Die Anwendung dieser Behandlung bei Fischmehl, das im Gegensatz zu Fischöl auch in der Rationsgestaltung von Nutztieren (außer Wiederkäuern) eingesetzt wird, ist nicht beschrieben. Inwieweit die vorgeschlagene Behandlung von Fischmehl mit Hexan den Gehalt an Schwermetallen (z.B. organisch gebundene Schwermetalle, die z.T. in organischen Lösemitteln löslich sind) reduziert, ist nicht erwähnt. Hauptsächlich wurde auf dem EU-Workshop die Entfernung der organischen Kontaminanten behandelt.

Als biologische Dekontaminationsmethode ist bisher die Überführung von Schwermetallverbindungen in lösliche Verbindungen und Komplexe mittels mikrobiologischer Methoden durch geeignete Bakterienstämme bekannt. Die löslichen Schwermetallverbindungen werden ausgewaschen und an Adsorbentien gebunden. Das umgekehrte Verfahren, d.h. die Überführung in unlösliche Schwermetallsulfide aus löslichen Schwermetallsalz-Lösungen kann mit Hilfe sulfatreduzierender Bakterien angewendet werden (DeLima et al., 2001). Es ist nicht bekannt, ob es die für schwermetallverseuchte Böden und Schlämme verwendeten Verfahren oder ähnliche biologische Methoden auch zur Dekontamination pflanzlicher Futtermittel gibt.

Die Dekontamination der Futtermittel durch Bestrahlung ist bei anorganischen Verbindungen wirkungslos. Die Adsorption von Schwermetallverbindungen etwa an Aluminiumsilikate (Bentonite) oder die Bindung von Schwermetallionen an Ionenaustauscher (synthetische und natürliche Polymere, Zeolithe) und Komplex- bzw. Chelatbildner (synthetische Verbindungen, Huminsäuren, Chitosane) ist eine weitere Möglichkeit der Entgiftung von Schwermetallen. Diese Behandlung wird bei mit Schwermetallen vergifteten Nutztieren etwa durch Verabreichung von Komplexbildnern wie EDTA verwendet (Hapke, 1975). Eine Anwendung zur Inaktivierung oder Entfernung von Schwermetallen in Futtermitteln ist nicht bekannt.

#### 1.2.4 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Die einfachen physikalischen Verfahren zur Dekontamination einiger Einzelfuttermittel, wie Mineralfuttermittel und Öle/Fette, von Schwermetallrückständen sind in der Praxis eingeführt und haben sich bewährt. Durch die bei der Getreidereinigung angewendeten Prozeduren, wie Aspiration, Sieben und die Behandlung im Steigsichter werden die oberflächlich anhaftenden Schwermetallrückstände bis zu etwa 60 % entfernt. Bei der Getreideschälung werden die Randschichten des Getreidekornes abgetrennt und damit z.T. auch tiefer eingedrungene Kontaminanten entfernt. Diese Reinigungsmethode ist jedoch im Fall des Cadmiums nicht wirksam. Der Cadmiumgehalt lässt sich maximal um 10 % verringern. Höhere Reinigungseffekte sind mit diesem Verfahren nur zu erreichen, wenn ein erheblich höherer und damit unwirtschaftlicher Anfall von Schälkleie in Kauf genommen wird. Ein Forschungsbedarf wird für beide Verfahren der Getreide-Reinigung nicht gesehen. Das gilt auch für die bei der Mehlmüllerei in erheblichem Maße anfallenden Kleiemengen, die wegen der geringen Schwermetallgehalte des gereinigten Getreides (Silogetreide) nur in Ausnahmefällen erhöhte Schwermetallgehalte aufweisen sollten, so dass ein Reinigungsprozess für dieses Futter nicht notwendig ist.

Oberflächlich wirkende Reinigungsoperationen, wie Putzen, Schälen, Waschen, werden bei Knollen- und Wurzelfrüchten, Früchten, Samen und deren Nebenerzeugnissen zur wirksamen Entfernung äußerlich anhaftenden schwermetallhaltigen Belägen und Bodenpartikeln und auch zur Entfernung der Schale angewendet. Die Verwendung solcher Reinigungsmaschinen vor Ort, d.h. auf dem Feld, ermöglicht die direkte Rückführung der anfallenden Stäube und Waschlösungen auf den Acker und vermeidet kostenträchtige Entsorgungen (ATB/KTBL, 1998). Durch intensives Waschen, Dämpfen und Kochen lassen sich auch Produkte von schwieriger zu entfernenden Kontaminanten wie Cadmium in Kartoffeln mit besserem Erfolg im Vergleich einfachen Waschprozeduren reinigen.

Nebenprodukte der industriellen Produktion, aber auch der Lebensmittelindustrie, fallen in großen Mengen an. Vor ihrer Beseitigung durch Verbrennung, Kompostierung oder Deponierung sollte nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz eine alternative Verwendungsmöglichkeit erwogen werden (Kamphues und Flachowsky, 2001). Da Deponieraum künftig auch durch gesetzliche Regelungen immer knapper wird, aber auch zur Ressourcenschonung und Gründen der Wirtschaftlichkeit, werden wirksame Aufbereitungs-, Reinigungs- und Dekontaminationsverfahren von Futtermitteln aus neuartigen oder ungeeigneteren Rohstoffquellen und aus Nebenprodukten an Bedeutung gewinnen, weil unerwünschte Stoffe Zugang in die Nahrungskette finden könnten, woraus sich ein entsprechender Forschungsbedarf ableitet. Die Garantie der Produktreinheit, -einheitlichkeit und -konstanz ist dabei für den Einsatz in der Tierernährung wichtig.

Von allen Reinigungs- und Dekontaminationsverfahren wird neben der Wirksamkeit auch der Erhalt von Nähr- und Inhaltsstoffen erwartet. In der Tierernährung ist auch die biologische Verfügbarkeit etwa von Mengen- und Spurenelementen von großem Interesse, da sich die Einsatzmenge von Mineralfutter hoher Elementverfügbarkeit reduzieren lässt und damit die Menge aufgenommener unerwünschter Substanzen, die als Nebenbestandteile vorhanden sind, gleichfalls vermindert wird. Diese Verfügbarkeit wird durch die vorliegenden Spezies (leicht lösliche Nitrate oder schwerlösliche Sulfide), die Bindungsform der

Metallverbindungen und auch durch ihre Wechselbeziehungen zu anderen Elementen und Substanzen beeinflusst (Kan, 1994).

Es gibt Forschungsbedarf, spezifischere und wirksamere Reinigungs- und Dekontaminationsmethoden von Rohstoffen und Nebenprodukten zu finden, die der Gewinnung von Mengen- und Spurenelementen dienen. Diese Methoden sollten auch zur Reinigung von durch Metalle kontaminierte Agenzien, wie Säuren und Laugen, geeignet sein, die bei industriellen Prozessen (z.B. Öl-, Zuckerherstellung, Phosphatgewinnung) eingesetzt werden. Diese Agenzien können in direkten Kontakt mit den bei diesen Prozessen anfallenden Nebenprodukten kommen, die als Futtermittel dienen.

Generell ist die Vermeidung von Kontaminationen der Futtermittel etwa durch eine verschmutzungsarme Nutzpflanzenernte (LABO, 2004) immer die bessere Lösung als die Behebung einer bereits erfolgten Kontamination, die zudem technisch effektiv und ökonomisch sinnvoll sein muss.

### 1.2.5 Literatur

- Arbeitsgruppe „Carry over“ (1981) Zum Carry-over von Blei. Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Angewandte Wissenschaft Heft 254
- Arbeitsgruppe „Carry over“ (1986) Zum Carry-over von Cadmium. Cadmiumkontaminationen von Futtermitteln und Auswirkungen auf die tierische Erzeugung. Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Angewandte Wissenschaft Heft 335
- Arbeitsgruppe „Carry over“ (2001) Mercury in fish. Mitteilung des Institute of Nutrition, Directorate of Fisheries, Bergen, Norway
- Anke M, Groppe B, Grün M, Hennig A, Meissner D (1980) The influence of arsenic deficiency on growth, reproductiveness, life expectancy and health of goats. 3. Spurenelementsymposium -Arsen (Anke M, Schneider HJ, Brückner Ch, eds) Karl-Marx Universität Leipzig, Friedrich-Schiller Universität Jena, pp. 25-32
- ATB/KTBL (1998) Reinigung von Gemüse und Kartoffeln : Vorträge des ATB/KTBL-Kolloquiums 2.-3. Dezember 1997 in Potsdam-Bornim. Münster : KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverl, 84 p KTBL-Arbeitspapier 257
- Awasthi MD (1993) Decontamination of insecticide residues on mango by washing and peeling. J Food Sci Technol-mysore 30: 132-133
- Baars AJ, VanBeek H, Visser IJR, Voss G, VanDelft W, Fennema G, Lieben GW, Lautenbag K, Nieuwenhuijs JHM, DeLezenne Coulander PA, Pluimers FH, VanDeHaar G, Jorna TJ, Tuinstra LGMTh, Zanstra P, Bruins B (1992) Lead-intoxication in cattle-a case report. Food Addit Contam 9 (4): 357-364
- Bannick CG, Bieber E, Böken H, Brach M, Brackemann H, Ehrmann H, Eichler F, Franzius V, Friedrich J (2001) Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. Berlin: Umweltbundesamt, 126 p, Texte Umweltbundesamt 01/59
- Beeger W, Kunze B (1994) Raffination und Umwelt- Verfahrenstechnische Lösungen. Fett Wiss Technol 96 (8): 309-318

- BGBL (2003) 24. Verordnung zur Änderung der Futtermittelverordnung vom 9. Dezember 2003, BGBL, Teil I, Nr.59 vom 16.12.2003, 2499-2509
- BGBL (2005) Neufassung der Futtermittelverordnung vom 7. März 2005, BGBL, Teil I, Nr. 15, 522-666
- Billek G (1985) Einfluss der industriellen Verarbeitung und der haushaltsmäßigen Zubereitung auf die Nahrungsfette. *Bibl Nutr Diet* 34: 82-93
- BMVEL (2003) Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft. Amtliche Futtermittelüberwachung 2003
- Böcker J, Meyer-Burgdorf, Abel H (1995) Bodenaufnahme beim Weidegang oder bei der Fütterung von Rindern. In: *Literaturstudien zum PCDD/F-Transfer vom Boden in die Nahrungskette*, Landesumweltamt NRW (eds), LUA-Materialien 11: 81-148, Essen
- Brüggemann J, Ocker HD, Zwingelberg H (1983) Müllereitechnische Möglichkeiten zur Entfernung toxischer Schwermetalle bei Weizen. *Getreide Mehl Brot* 37: 168-172
- Brüggemann J (1992) Gehalte an den Spurenelementen Arsen, Nickel, Selen und Zink in Getreide und Getreideprodukten. In: Ocker HD (ed): *Rückstände und Kontaminanten in Getreide und Getreideprodukten*. Hamburg: Behr's Verlag, pp 45-65
- Brüggemann J, Ocker HD (1992) Einfluss der Getreideverarbeitung auf die Schwermetallgehalte der Getreideprodukte. In: Ocker HD (ed): *Rückstände und Kontaminanten in Getreide und Getreideprodukten*. Hamburg: Behr's Verlag, pp 27-41
- Brüggemann J (1999) Erwünschte und unerwünschte Spurenelemente in Getreide, Kartoffeln und Ölsaaten. *Schriftenreihe des Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Angewandte Wissenschaft Heft 483*, pp 32-51
- Brüggemann J (2004) Elementgehalte (Ca, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn) in Nebenprodukten der Müllerei. In: *Macro and trace elements, 22<sup>nd</sup> workshop 24<sup>th</sup> –25<sup>th</sup> September 2004*, Friedrich Schiller University Jena, pp 1597-1604
- Brüggemann J (2004a) Elementgehalte (Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Zn) in der deutschen Getreideernte seit 1993. In: *Macro and trace elements, 22<sup>nd</sup> workshop 24<sup>th</sup> –25<sup>th</sup> September 2004*, Friedrich Schiller University Jena, pp 1605-1611
- Chiou PWS, Chen K, Yu B (1997) Effects of roxarsone on performance, toxicity, tissue accumulation and residue of eggs and excreta in laying hens. *J Sci Food Agr* 74 (2): 229-236
- Crößmann G (1981) Arsengehalte in Lebern, Nieren und Fleisch von Mastschweinen bei normaler Fütterungsweise. *Arch Lebensmittelhyg* 32: 87-89
- Daniel O, Schlatter J, Zimmerli B (1998) Arsen in der Umwelt, Lebensmitteln und Mensch: Eine Übersicht. *Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung* 89: 123-146
- DeLima ACF, Goncalves MMM, Granato M, Leite SGF (2001) Anaerobic sulfate-reducing microbial process using UASB reactor for heavy metals decontamination. *Environ Technol* 22: 261-270
- DGF (2004) Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft,  
Zu finden in < <http://www.dgfett.de/material/technologie.htm> > [zitiert Okt. 2005]
- EFSA (2004) Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food. Request N° EFSA-Q-2003-030. 24 February 2004

- EFSA (2004a) Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to lead as undesirable substance in animal feed. Request N° EFSA-Q-2003-032. 2 June 2004
- EFSA (2004b) Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to cadmium as undesirable substance in animal feed. Request N° EFSA-Q-2003-033. 2 June 2004
- EFSA (2005) Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the Commission related to arsenic undesirable substance in animal feed. Question N° EFSA-Q-2003-031. 31 January 2005
- Emfema (2004) International Association of the European Manufacturers of Major, Trace and Specific Feed Mineral Materials, Brussels. Zu finden in < <http://www.emfema.org> > [zitiert März 2006]
- EU (2003) Verordnung (EG) Nr. 1334/2003 der Kommission vom 25. Juli 2003 zur Änderung der Bedingungen für die Zulassung einer Reihe von zur Gruppe der Spurenelemente zählenden Futtermittelzusatzstoffen, Amtsblatt der EU, L 187/11
- EU (2004) Workshop: "Possibilities of decontamination of fish oils and fish meal for dioxins, PCBs and other persistent organochlorine compounds", Brussels 3. September 2004
- EU (2005) Richtlinie 2005/87/EG vom 5. Dezember 2005 zur Änderung von Anhang I der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments and des Rates über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung in Bezug auf Blei, Fluor und Cadmium
- FIN Fish meal information network. Zu finden in < <http://www.gafta.com/fin/fin.html> > [zitiert März 2006]
- Fischerová Z, Tlustos P, Száková J, Sichorová K, Korinek K (2004) The difference in cadmium and lead accumulation of selected plant species and the verification of their remediation capability. In: Macro and trace elements, 22<sup>nd</sup> workshop 24<sup>th</sup> –25<sup>th</sup> September 2004, Friedrich Schiller University Jena, pp 1218-1223
- Flachowsky G (2002) Zum Spurenelementbedarf landwirtschaftlicher Nutztiere. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/ Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 14-22, KTBL-Schrift 410
- Flachowsky G, Berk A (2004) Vergleichende Betrachtungen zum Spurenelementbedarf landwirtschaftlicher Nutztiere und zu den gegenwärtigen EU-Höchstgehalten. In: In: Macro and trace elements, 22<sup>nd</sup> workshop 24<sup>th</sup> –25<sup>th</sup> September 2004, Friedrich Schiller University Jena, pp 508-519
- Fuchs S, Scherer U, Hillenbrand T, Marscheider-Weidemann F, Behrendt H, Opitz D (2002) Schwermetalleinträge in die Oberflächengewässer Deutschlands. Berlin: Umweltbundesamt, Texte Umweltbundesamt 54/02
- Goulet, L, Messier A, Gaudreau J (1996) Results of lead decontamination program. Archives of Environmental Health 51: 68-72
- Grün M (1987) Blei in der Umwelt. Teil I: Tier. Fortschrittsberichte für die Landwirtschaft und Nahrungsgüterwirtschaft Band 25 Heft 10
- Grün M, Machelett B, Kronemann H, Martin M, Schneider J, Podlesak W (1994) Schwermetalle in der Nahrungskette unter besonderer Berücksichtigung des Transfers vom Boden zur Pflanze. Übersichten Tierernährung: 22, 7-16



- Gudmundson J (1993) Lead-poisoning in cattle. *Agri-Practice* 14 (5): 43-47
- Hapke HJ (1975) *Toxikologie für Veterinärmediziner*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, pp 297-305
- Hansen HR, Raab A, Francesconi KA, Feldmann J (2003) Metabolism of Arsenic by sheep chronically exposed as a normal part of their diet. 1. Quantitative intake, uptake and excretion. *Environ Sci Technol* 37: 845-851
- Höll W, Hampp R (1975) Lead and plants. *Residue Rev* 54: 79-111
- Holcman A, Stibilj V (1997) Arsenic residues in eggs from laying hens fed with a diet containing arsenic(III)oxide. *Arch Environ Contam Toxicol* 32: 407-410
- Jakob A, Stucki S, Struis RPWJ (1996) Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: Influence of chlorides on evaporation rates. *Environ Sci Technol* 30 (11): 3275-3283
- JECFA (Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives), (2004) Evaluation of certain food additives and contaminants, WHO Technical Report Series 922, WHO, Geneva, zu finden in < <http://jecfa.ilsa.org/annex1.htm> > [zitiert März 2006]
- Julshamn K, Lundebye A-K, Heggstad K, Berntsen HG, Boe B (2004) Norwegian monitoring programme on the inorganic and organic contaminants in fish caught in the Barents Sea, Norwegian Sea and North Sea, 1994-2001. *Food Addit Contam* 21 (4): 365-376
- Kamphues J, Flachowsky G (2001) Reihe: Nachhaltige Tierproduktion, Expo 2000 Workshop, Tierernährung -Ressourcen und neue Aufgaben, Tagungsband, Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 223
- Kan CA (1994) Factors affecting absorption of harmful substances from the digestive tract of poultry and their level in poultry products. *World Poultry Sci J* 50: 39-53
- Kratz S (2004) Uran in Düngemitteln. Uran-Umwelt-Unbehagen: Statusseminar am 14. Oktober 2004, Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde, FAL, Braunschweig
- Kreuzer W, Gabriel W, Lücker E, Zorzawy H, Rosopulo A (1991) Untersuchungen zur gegenwärtigen Cadmium- und Bleibelastung in Lebern und Nieren von Schlachtrinder. Ein Vergleich mit den Jahren 1972 bis 1975. *Fleischwirtschaft* 71 (5): 600-604
- LABO (2004) Maßnahmenkatalog zur verschmutzungsarmen Nutzpflanzenernte. LABO-Projektnummer B 4.03, Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz
- Lunde, G (1968) Activation analysis of trace elements in fishmeal. *J Sci Food Agr* 19: 432ff
- Mandal BK; Suzuki KT (2002) Arsenic round the world: A review. *Talanta* 58 (1): 201-235
- Mayer J, Rutzmoser K (2001) Erhebungen zu Inhaltswerten und unerwünschten Stoffen in Grünfütter und Trockengrün. Forschungsbericht, Bayerische Landesanstalt für Tierzucht, Grub
- McDowell LR (2003) *Minerals in animal and human nutrition*. Amsterdam: Elsevier, 644 p
- Münch D (1993) Concentration profiles of arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, zinc, vanadium and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in forest soil beside an urban road. *Sci Total Environ* 138 (1-3): 47-55
- Morrison LL, Chavez ER (1983) Selenium-arsenic interaction in the weanling pig. *Can Anim Sci* 63: 239-246

- Normenkommission für Einzelfuttermittel im Zentralausschuss der Deutschen Landwirtschaft (2005) Positivliste für Einzelfuttermittel (Futtermittelausgangserzeugnisse), 4. Auflage, Frankfurt: Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft e.V. (DLG),
- NRC (National Academy of Science) (1980) Mineral Tolerance of domestic animals. Washington DC
- OECD (1996) OECD Proceedings, Fertilizers as a source of cadmium. Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC), ISBN: 92-64-15342-X
- Paulus KO (1984) Möglichkeiten und Grenzen der Verfahrenstechnik zur Entfernung von Rückständen und Verunreinigungen in Rohstoffen und Lebensmitteln. In: Rückstände und Verunreinigungen in Rohstoffen und Lebensmitteln. Band 7 Lebensmittelchemie, Lebensmittelqualität, Hamburg: Behr's Verlag, pp 137-150
- Prang N (1987) Verminderung der Bleibelastung von Milchkühen im früheren Bleiabbaugebiet Mechernich durch Einsatz von Strohmix als Hauptgrundfutter. 115 p Bonn, Univ., Landw. Fak., Diss.
- Puke H (2000) Qualitätssicherungskonzepte für Nebenprodukte aus der Zuckerverarbeitung. Tierernährung- Ressourcen und neue Aufgaben. Landbauforsch Volk SH 223: 341-351
- Rambeck WA (1994) Carryover von Cadmium. Übersichten zur Tierernährung 22: 184-190
- Robberecht H, VanCauwenbergh R, Bosscher D, Cornelis R, Deelstra H (2002) Daily dietary total arsenic intake in Belgium using duplicate portion sampling and elemental content of various foodstuffs. Eur Food Res Technol 214 (1): 27-32
- Roth U, Schultheiß U, Döhler H, Eckel H, Kühnen V, Früchtenicht K, Uihlein A (2002) Spurenelement- bzw. Schwermetallgehalte in Futtermitteln und Wirtschaftsdüngern. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 50-58, KTBL-Schrift 410
- SCAN (2003) Opinion of the scientific committee on animal nutrition on undesirable substances in feed. Brussels, 25.4.2003
- Schenkel H (1988) Zur Rolle des Calciums als Inhibitor bei höheren Schadstoffbelastungen. Frankfurt a M: DLG, 46 p, DLG-Forschungsbericht über Tierernährung 538031
- Schenkel H, Eckstein B (2000) Schwermetallgehalte in Nebenprodukten pflanzlicher und tierischer Herkunft. Landbauforsch Volk SH 223: 54-59
- Schenkel H (2002a) Minderungsmöglichkeiten und Konsequenzen für die Produktqualität, Leistung, Gesundheit und Umwelt. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/ Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 131-138, KTBL-Schrift 410
- Schenkel H (2002b) Stoffwechseleffekte und Umweltwirkungen einer gezielten Spurenelementsupplementierung. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/ Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 31-35, KTBL-Schrift
- Schenkel H (2002c) Spurenelemente in Futtermitteln und Futterzusatzstoffen. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/ Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 9-13, KTBL-Schrift 410

- Schenkel H, Fourman T, Breuer, J (2004) Soil ingestion in dairy cows. In: Macro and trace elements, 22<sup>nd</sup> workshop 24<sup>th</sup> –25<sup>th</sup> September 2004, Friedrich Schiller University Jena, pp. 1630-1632
- Schlerka G, Tataruck F, Högler S, Url A, Krametter R, Kössler D, Schmidt P (2004) Akute Bleivergiftung bei Kühen durch Aufnahme eines bleihaltigen Verbrennungsrückstandes. *Berl Münch Tierärztl Wschr* 117: 52-56
- Schulz O, Berschneider F, Schulz I, Wilsdorf G, Westphal, B (1988) Experimentell-klinische und -pathomorphologische Untersuchungen an Junghähnen nach Fütterung quecksilbergebeizten Saatgutes mit und ohne Selen-Supplementation. *Arch Exper Vet Med* 42 (2): 274-281
- Schwarz T, Busch A, Lenk R (1991) Erste Untersuchungen zur Belastung von Futtermitteln, Rindern und Lebensmitteln tierischer Herkunft aus unterschiedlichen Produktionsgebieten Sachsens mit Blei, Cadmium und Arsen. *Deut Tierärztl Woch* 98 (10): 369-372
- Shiomi K, Sugiyama Y, Shimakura K, Nagashima Y (1995) Arsenobetaine as the major arsenic compound in the muscle of 2 species of fresh-water fish. *Appl Organomet Chem* 9(2): 105-109
- Skorovarov JI, Ruzin LI; Lomonosov AV, Tselitshev GK (1998) Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizer production. *J Radioanal Nucl Ch* 229: 111-116
- Smith JE, Lewis CW, Anderson JG (1994) Mycotoxins in human nutrition and health, European commission, DG XII Science, Research and Development, EUR 160048 EN
- Stanchev Ch, Angelov L, Zachev K (1989) Investigations about the effects of increasing lead doses on the performance of broilers and carry-over of lead in whole body and in several tissues. II. Residues of lead in whole body and several tissues. In: 6th Intern Trace Element Symp Vol 5 (Anke M, Baumann W, eds), Jena, pp 1574-1581
- Streich RW (1997) Einsatz optischer Sortiergeräte bei der Herstellung von Getreidelebensmitteln. *Getreide Mehl Brot* 51 (1): 36-39
- Svobodova Z, Celechovska O, Machova J, Randak T (2002) Content of arsenic in market-ready rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Acta Veterinaria Brno* 71 (3): 361-367
- Syers JK (2001) The SCOPE environmental cadmium project: implications for the fertilizer industry. 69<sup>th</sup> IFA Annual Conference, 21-24 May, Sydney, Australia
- Tao SSH, Bolger PM (1998) Dietary arsenic intakes in the United States: FDA total diet study, September 1991-December 1996. *Food Addit Contam* 16: 465-472
- Thomas A (1982) Über die Entfernung von Schadstoffen bei der Dämpfung von Speiseölen und -fetten. *Fett Wiss Technol* 84 (4): 133-136
- Thornton I, Abrahams P (1983). Soil ingestion - a major pathway of heavy metals into livestock grazing contaminated land. *The Science of the Total Environment*, 28: 287-294.
- Traulsen BD, Schönhard G, Strumpf T (1997) Grundlegende Untersuchungen zur Festlegung von Grenzwerten für Cadmium in Ölpflanzenprodukten. *Gesunde Pflanzen* 49 (7): 215-219
- UBA (2004) (Umweltbundesamt) <Berlin> Erfassung von Schwermetallströmen in landwirtschaftlichen Tierproduktionsbetrieben und Erarbeitung einer Konzeption zur Verringerung der Schwermetalleinträge durch Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft in Agrarökosysteme. Berlin: Umweltbundesamt, Texte Umweltbundesamt 04/06

- UFOP(1998) Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen (1998) Gesteigerter Futterwert durch Schälung von Rapssaat. Bonn: UFOP, 87 p UFOP-Schriften 10
- Uthus EO, Nielsen FH (1980) Arsenic deprivation and arsenic-zinc interactions in the chick. 3. Spurenelementsymposium -Arsen (Anke M, Schneider HJ, Brückner Ch, eds) Karl-Marx Universität Leipzig, Friedrich-Schiller Universität Jena, pp 33-39
- Uthus EO (1992) Evidence for arsenic essentiality. *Environmental Biochemistry and Health* 14: 55-58
- Vather M (1994) Species differences in the metabolism of arsenic compounds. *Appl Organomet Chem* 8: 175-182
- Van Kauwenburgh, SJ (2001) Cadmium and other potential hazards. *Fertilizer International* 380 (Jan./Febr.): 51-69
- VDI (1996) VDI-Richtlinien 2310 Blatt 33 Maximale Immissionswerte für Quecksilber in organischer Bindungsform zum Schutz landwirtschaftlicher Nutztiere, Verein Deutscher Ingenieure, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Beuth Verlag, Berlin
- VDI (1998) VDI-Richtlinien 2310 Blatt 27 Maximale Immissionswerte für Blei in organischer Bindungsform zum Schutz landwirtschaftlicher Nutztiere, Verein Deutscher Ingenieure, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Beuth Verlag, Berlin
- Vreman K, van der Veen NG, van der Molen EJ, Ruig WG (1986) Transfer of cadmium, lead, mercury and arsenic from feed into milk and various tissues of dairy cows: chemical and pathological data. *Neth J Agri Sci* 34: 129-144
- Vreman K, van der Veen NG, van der Molen EJ, Ruig WG (1988) Transfer of cadmium, lead, mercury and arsenic from feed into tissues of fattening bulls: chemical and pathological data. *Neth J Agri Sci* 36: 327-338
- Weinreich, O (2002) Deutscher Verband Tiernahrung: Datenbank zu Futtermitteln. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 42-48, KTBL-Schrift 410
- WHO (2000) Lead in: Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Joint FAO/WHO expert Committee on Food Additives, Food Additives Series: 44. World Health Organisation, Genf, Schweiz
- WHO-IPCS (1989) Lead: Environmental aspects. *Environmental Health Criteria* 89, World Health Organisation, Genf, Schweiz
- WHO-IPCS (1991) Inorganic Mercury. *Environmental Health Criteria* 118, World Health Organisation, Genf, Schweiz
- WHO-IPCS (1992) Cadmium. *Environmental Health Criteria* 134, World Health Organisation, Genf, Schweiz
- WHO-IPCS (1995) Inorganic Lead. *Environmental Health Criteria* 165, World Health Organisation, Genf, Schweiz
- WHO-IPCS (2001) Arsenic and arsenic compounds. *Environmental Health Criteria* 224, World Health Organisation, Genf, Schweiz
- Wilcke W, Döhler H (1995) Schwermetalle in der Landwirtschaft. KTBL-Arbeitspapier 217, KTBL, Darmstadt
- Wilsdorf G, Schulz O, Walzel R (1991) Wechselwirkungen zwischen Methylquecksilber-Belastung und Selen-Supplementation bei Junghähnchen anhand ausgewählter

- labordiagnostischer und rückstandstoxikologischer Parameter. Deut Tierarztl Woch 98 (10): 373-376
- Windisch W, Döhler H (2002) Organische contra anorganische Zink- und Kupferverbindungen in der Schweinefütterung. In: Fütterungsstrategien zur Verminderung von Spurenelementen/Schwermetallen in Wirtschaftsdüngern. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, pp 89-97, KTBL-Schrift 410
- Wittke, S (2002) Schwermetalle in Raps und Sonnenblumen- ihre Verteilung und Bindungsform. Dissertation, Universität Paderborn
- Wolff J, Blüthgen A (2004) Untersuchungen an Nebenprodukten der Müllerei auf unerwünschte Stoffe und deren futtermittelrechtliche Bewertung. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag, Angewandte Wissenschaft Heft 496
- Zabik ME; Zabik MJ (1996) Influence of processing on environmental contaminants in foods. Food Technology- Chicago 50: 225-229