

1.3 Fluor (A. Berk)

Die Höchstwerte für Fluor in Futtermitteln sind durch den Anhang 1 der Richtlinie 2002/32/EG geregelt. Die letzte Änderung erfolgte durch die Richtlinie 2005/27/EG vom 05.12.2005 (Tab. 1.13.)

Tabelle 1.13. Höchstgehalte für Fluor in Futtermitteln (Anl. 5, Futtermittelverordnung, BGBl, 2005)

Zur Tierernährung bestimmte Erzeugnisse	Geltender Höchstgehalt (mg/kg) ¹⁾
Einzelfuttermittel, ausgenommen:	150
Futtermittel tierischen Ursprungs, ausgenommen:	500
Phosphate und Tiefseegarnelen, wie z.B. Krill	2000
Calciumcarbonat	350
Magnesiumoxid	600
Kohlensaurer Algenkalk	1000
Ergänzungsfuttermittel mit ≤ 4% Phosphor	500
mit > 4% Phosphor	125 je 1 % P
Alleinfuttermittel, ausgenommen:	150
Alleinfuttermittel für Rinder, Schafe und Ziegen, Laktierend	30
Sonstige	50
Alleinfuttermittel für Schweine	100
Alleinfuttermittel für Geflügel	350
Alleinfuttermittel für Küken	250

¹⁾ Bezogen auf 88% Trockenmasse

1.3.1 Vorkommen und Bedeutung

Fluor zählt als nichtmetallisches Element zur 7. Hauptgruppe des Periodensystems (Halogene) mit der Ordnungszahl 9 (M_R 18,998403). In seinen Verbindungen (Fluoride) ist Fluor stets negativ einwertig; es ist das elektronegativste Element. Fluor vereinigt sich mit anderen Elementen leicht in deren höchsten Wertigkeitsstufen, so gibt es z.B. OsF_8 , IF_7 , SF_6 , BiF_5 , AgF_2 und bildet selbst mit Edelgasen stabile Verbindungen (Römpp, 2004). Unter allen Elementen zeigt Fluor die stärkste chemische Aktivität. Es zersetzt Wasser (unter Bildung von Fluorwasserstoff, Sauerstoff, Ozon und Difluoroxid, F_2O), sowie Glas, Silicate, Oxide, Sulfide, Halogenide, Blausäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Salpetersäure usw. Mit Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Holzkohle und vielen Metallen vereinigt es sich unter Aufglühen. Dagegen werden z.B. Aluminium, Magnesium, Nickel, Kupfer und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig wenig angegriffen, da sie

sich mit einer Fluorid-Schicht bedecken, die den weiteren Angriff von F_2 verhindert; bei stärkerem Erhitzen erfolgt aber auch bei ihnen eine durchgreifende Reaktion. Selbst Gold und Platin werden bei Rotglut von F_2 stark angegriffen. Organische Substanzen werden bei direkter Einwirkung von F_2 meist rasch unter Bildung von Fluorwasserstoff und Kohlenstoff-Fluorid zersetzt, daher ist F_2 außerordentlich giftig. Infolge seiner außergewöhnlich starken Reaktionsfähigkeit kommt Fluor in der Natur nur in Verbindungen vor. Das wichtigste Fluormineral ist Calciumfluorid (Fluorit, Flussspat); ferner findet sich Fluor in Kryolith (Na_3AlF_6) sowie in Apatit, Topas, Glimmer und vielen anderen Silicaten, in kleinen Mengen auch in Sedimenten, Kohlen, Korallen, Muscheln usw. Man schätzt, dass die im Apatit verfügbaren Fluor-Reserven erheblich größer sind als die Flussspatvorräte, weshalb die Gewinnung des Fluors aus Phosphaten zukünftig größere Aufmerksamkeit erlangen könnte. Fluor-Verbindungen kommen in sehr vielen pflanzlichen und tierischen Organismen in Spuren vor. Fluor-Verbindungen treten auch in Schadstoffen industrieller Emissionen in Erscheinung, z.B. in den Abgasen der Aluminium-, Email-, Keramik-, Zement- und Ziegelindustrie, von Kraftwerken und direkt beheizten Trocknungsanlagen (besonders Braunkohlen beheizten) und Müllverbrennungsanlagen auf. Nach der TA Luft (1986) dürfen die Emissionskonzentrationen von Fluor und Fluorverbindungen in der Abluft 5 mg/m^3 nicht überschreiten. Die Reinigung fluorhaltiger Abgase hat daher große Bedeutung. Fluoride sind ubiquitär und kommen in geringen Mengen in allen Lebensmitteln und im Trinkwasser vor. Der Fluorid-Gehalt von Lebensmitteln liegt meist unter 1 mg/kg Frischgewicht (Tabelle 1.14.).

Tabelle 1.14. Fluorgehalte in ausgewählten Lebensmitteln (Römpp, 2004)

Lebensmittel	Fluorgehalt (mg/kg Frischmasse)
Kartoffeln	0,1
Milch	0,2
Champignons	0,3
Schweinekotelett	0,5
Goudakäse	0,7
Hühnerei	1,1
Knäckebrot	2,0
Garnele	1,6
Hummer	2,0

Zu den fluoridreichen Lebensmitteln zählen hauptsächlich Fisch, Algen und Meerestiere. Allerdings ist Fluorid hier vorwiegend in den Gräten (bei Fischen) lokalisiert, die selten mitverzehrt werden (Römpp, 2004).

Die Fluorid-Aufnahme erfolgt über die Nahrungs- und Wasseraufnahme. Fluor ist in geringen Mengen für die Zahnentwicklung notwendig und kann bei der Behandlung von Osteoporose hilfreich sein. Dies gilt in erster Linie für die Humanernährung, in der Tierernährung spielt vor allem die Toxizität von Fluor eine Rolle (McDowell, 2003).

Nach NRC (2005) beträgt die maximal tolerierbare Fluorkonzentration im Futter von Nichtwiederkäuern bzw. Wiederkäuern 150 bzw. 40 mg/kg T.

Während aus dem Nutztierbereich keine zusammengefassten Berichte vorliegen, gibt es aus der Humanmedizin eine Übersicht zu Fluor von der WHO (1996). Dabei werden Mangelsymptome nur selten beschrieben, allerdings gibt es verschiedene Berichte über Fluorüberschuss. Bei einer akuten Fluoridvergiftung (>1 mg/kg Lebendgewicht) treten Herzinsuffizienz, Krämpfe und Koma auf. Als sicher tödliche Dosis (CDL) wurden 32 - 64 mg Fluorid/kg Lebendgewicht berechnet. Werden vom Menschen über eine Zeit von mindestens 10 Jahren 10 - 80 mg Fluorid/Tag aufgenommen, kann sich eine Skelettfluorose entwickeln. Dabei kommt es im fortgeschrittenen Stadium zu Gelenkschmerzen und Gelenkversteifungen infolge der Verkalkung von Sehnen und Gelenkkapseln, in schweren Fällen zu Muskelschwund und neurologischen Störungen bis hin zu einer Blockade lebenswichtiger Enzymsysteme (Phosphatasen, Atmungskette; Seiler und Sigel, 1988).

1.3.2 Vermeidung

Haupteintragswege von Fluor in Futtermittel sind: Phosphate mineralischen Ursprungs, Fischmehl und andere Futtermittel marinen Ursprungs, Algenkalk und Bentonite (s. Tab. 1.13.).

Aber auch durch belastetes Grundfutter können Tiere erhöhte Fluor-Mengen aufnehmen. Als Ursache für die erhöhte Konzentration wird die Emission nahe gelegener Industriebetriebe genannt (McDowell, 2003). Da bei Einhaltung der zulässigen Höchstgehalte für Einzelfuttermittel (Tab.1.13.) eine Überschreitung des Höchstgehaltes für Futtermischungen möglich ist, sollten bei Mischfuttermitteln, die mehrere der aufgeführten Einzelfuttermittel enthalten, ebenfalls eine entsprechende Kontrolle bzw. regelmäßige Analyse vorgenommen werden.

1.3.3 Reinigung

Eine Möglichkeit der Reinigung im Fall von Fluorverunreinigungen gibt es nicht.

1.3.4 Dekontamination/Detoxifikation

Erhöhte Gehalte an Fluor kommen in erster Linie über Futterphosphate in das Futter landwirtschaftlicher Nutztiere, die aus apatitischen Rohphosphaten gewonnen werden (Mc Dowell, 2003). Nach Säureaufschluss und Fällung wird Fluor in unterschiedlichen Verbindungen gebunden und auf technischem Wege entfernt. Der Grad dieser Entfernung (Filtration) entscheidet über den Fluorgehalt des Phosphates. Andere Eintragswege sind Futtermittel tierischer Herkunft mit hohem Knochenanteil (Fluorapatit), deren Einsatz in der EU mit der Ausnahme von Fischmehl (hier hängt der Fluorgehalt hauptsächlich vom Grätenanteil ab) gegenwärtig verboten ist. Von begrenzter Bedeutung sind ebenfalls Algenkalk, Krill und Austernschalen bzw. Futtermittel mit gewissen Anteilen davon. Außerdem werden in Grünmehlen, die in Trocknungsanlagen mit so genannter direkter Befeuerung getrocknet worden sind, erhöhte, z.T. über dem Höchstwert liegende Fluorgehalte, gefunden. Weiterhin gibt es Lagerstätten von Bentoniten, die vorwiegend als

Fließhilfsstoffe in die Futtermittel gelangen, mit erhöhten Fluorgehalten. Die Dekontaminationsmöglichkeiten können wie folgt zusammengefasst werden:

- i. Im Falle von Fluor handelt es sich um eine kombinierte chemisch/physikalische Dekontamination (wie oben beschrieben), was aber ausschließlich für den Eintrag über Phosphate gilt. Die anderen „Fluorquellen“ können nicht dekontaminiert werden.
- ii. Biologische Methoden: Gegenwärtig sind keine solchen Dekontaminationsmöglichkeiten bekannt.
- iii. Sonstige Möglichkeiten: Da für Einzelfuttermittel, Mineralstoffe und Ergänzungsfuttermittel Höchstgehalte festgelegt sind, entfällt die Möglichkeit der Verschneidung.

Die praktische Relevanz von Fluor begründet sich in der Möglichkeit einer Anreicherung in Alleinfuttermitteln durch verschiedene Eintragsquellen, obwohl sie die jeweiligen Höchstgehalte einhalten. Dies ist praktisch aber kaum möglich. Außerdem ist der Höchstgehalt auch für Alleinfuttermittel geregelt.

1.3.5 Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Während die Gehalte in den Ausgangsstoffen für Phosphate bekannt sind und entsprechend berücksichtigt werden, ist der Fluor-Eintrag über Bentonite oder evtl. auch andere Fließhilfsstoffe mineralischen Ursprungs noch nicht ausreichend untersucht. Ähnliches gilt für Algenkalke und Austernschalenprodukte.

Eine regelmäßige und gut organisierte Futtermittelkontrolle sollte völlig ausreichen, um nach derzeitigem Wissensstand einen über die Grenzwerte der FMV, Anlage 5, Ziffer 3 hinausgehenden Eintrag in das Futter landwirtschaftlicher Nutztiere zu vermeiden. Forschungsbedarf wird derzeit nicht gesehen.

1.3.6 Literatur

- McDowell (2003) Minerals in Animal and Human Nutrition. ELSEVIER SCIENCE B.V., Amsterdam, pp 449 - 472
- NRC (National Research Council, 2005) Mineral tolerance of domestic animals. 2nd rev. ed., Nat. Acad. Press, Washington D.C.
- Römpp (2004) <http://www.roempp.com/prod/>
- Seiler und Sigel (1988) Handbook on the Toxicity of Inorganic Compounds. New York: Dekker, pp 283–294
- Richtlinie 2002/32/EG v. 30.05.2002 (L 140/10)
- Richtlinie 2005/87/EG v. 05.12.2005 (L318/19)
- TA Luft (1986) 1. Allg. VwV zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft– TA Luft) vom 27. 2. 1986, GMBI. S. 95, berichtigt. p 202
- WHO (1996) Trace Elements in Human Nutrition and Health. WHO, Genua, p 187