

Die Toxizität von Cadmium

Das Schwermetall Cadmium (chem. Zeichen Cd) ist aufgrund seiner vielseitigen Anwendung überall in der Umwelt und vor allem in den Nahrungs- und Genußmitteln zu finden. Es gilt als hoch toxisch. Als Begleiter des Elements Zink fällt Cadmium als Nebenprodukt in den Zinkhütten an. Reines Cadmium schmilzt bei 321 Grad Celsius. Oberhalb der Schmelztemperatur treten bereits Cadmiumdämpfe auf, bis das Metall bei 765 Grad Celsius vollständig verdampft. Cadmium fand und findet vielseitige Verwendung:

- als Cadmiumhydroxid, -chlorid, -nitrat und -sulfat in Batterien
- als Cadmium-Fettsäuren zum Stabilisieren von PVC.

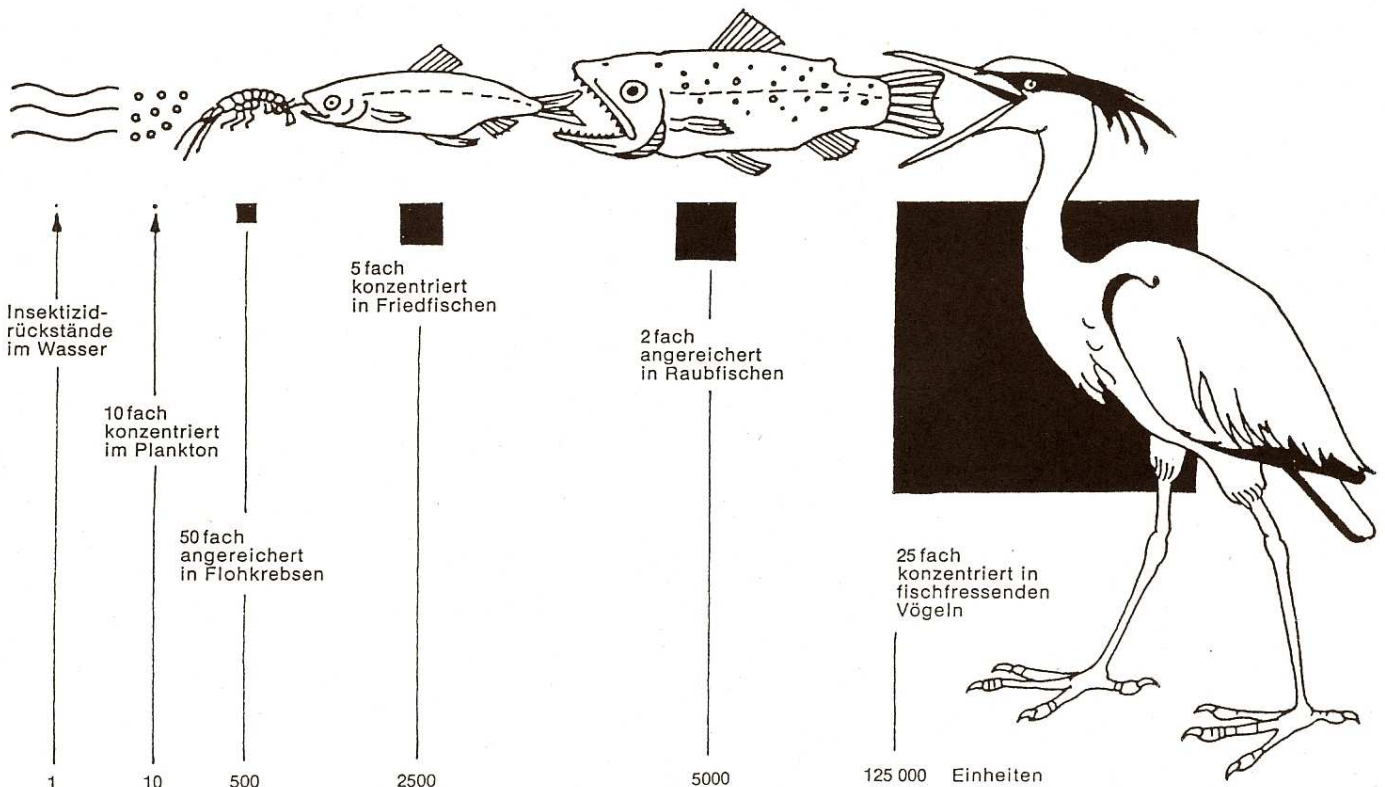
Ökologische Bewertung von Cadmium

Weltweit werden jährlich 15.000 Tonnen Cadmium verarbeitet. Davon entfallen ungefähr je ein Drittel auf Batterien, Metallveredlung und Kunststoffe.

Fungizide, über die Kunstdünger, die natürlichen Dünger und die Klärschlämme.

Zusätzlich sind Cadmium-Emissionen bei der Gewinnung und der Verarbeitung von Cadmium zu berücksichtigen. Industrielle Belastungsgebiete (auch frühere Deponien) können unter Umständen erheblich mit Cadmium verseucht sein.

Boden, Wasser und Luft weisen weltweit erhöhte Konzentrationen an Cadmium auf. Der Cadmium-eintrag aus der Troposphäre beträgt zur Zeit in Paris 1-3 Gramm pro Hektar und Jahr. Aus gemisch-



Zunahme der Schadstoffkonzentration in der Nahrungskette (Beispiel: Insektizide). Aus Zimmerli 1970

- als reines Metall zum Veredeln von Metalloberflächen,
- als Cadmiumoxid in Batterien und Halbleitern, in Pigmenten, als Stabilisator in Kunststoffen,
- als Cadmiumsulfid (lichtempfindlich) in Pigmenten für Fernsehrohren

Nur 10% der verarbeiteten Cadmiummengen eignen sich zur Wiedergewinnung. Ein großer Teil gelangt in die Umwelt – über unsere Mülldeponien mit ihren Sickerwässern, über die Kanalisation, über die Schornsteine der Müllverbrennungsanlagen, über den Zigarettenrauch, über zinkhaltige

ten Haus-/Gewerbemülldeponien werden ungefähr 2 mg Cadmium pro kg Müll freigesetzt. 5% des in Plastik enthaltenen Cadmiums gelangen so ins Grundwasser. Dabei kann man von einem durchschnittlichen Gehalt um 40 mg Cd/kg Plastik ausgehen.



Möhre (links) und Buschbohne reagieren auf Cadmium unterschiedlich. Möhren nehmen größere Cd-Mengen auf (bis 75 ppm bei pH 6,3; Kraut 3-5mal mehr als Wurzeln), ohne ein Schadbild zu zeigen. Bohnen zeigen oberirdisch kümmerlichen Wuchs. Nach Bockemühl aus Wichmann, Dissertation Universität Hamburg (1982).

Hohe Cadmiumbelastungen durch das Nahrungsangebot

Cadmium reichert sich in bestimmten Lebensmitteln an: Leber und Nieren enthalten in der Regel bis zu 1 mg Cd/kg (es wurden jedoch bis zu 200 mg Cd/kg gefunden), Getreide enthält zwischen 20 und 70 µg Cd/kg, Milch zwischen 2 und 7 µg Cd/l. Auf cadmiumkontaminierten Böden wurden Gemüsepflanzen mit Cadmiumgehalten von über 2 mg/kg gefunden. Die Cadmiumaufnahme ist pflanzenspezifisch: Salat nimmt wesentlich mehr Cadmium auf als etwa Bohnen. Bestimmte Algen akkumulieren das im Wasser enthaltene Cadmium. Die in der Nahrungskette folgenden Fische scheiden Cadmium nur langsam aus. Im Muskelfleisch von Fischen konnten Cadmiumkonzentrationen bis zu 0,5 mg/kg gefunden werden. Besonders reich an Cadmium sind Pilze. Jedoch wird der größte Teil des mit den Speisepilzen aufgenommenen

Cadmiums mit dem unverdaulichen Chitin wieder ausgeschieden.

Bestimmte Edelkakaosorten sind reich an Cadmium: 100 g Edelvollmilchkußschokolade enthalten bis zu 30 µg Cd.

Der Ernährungsbericht der Deutschen Gesellschaft für Ernährung ermittelte 1976 folgende durchschnittliche Cadmiumaufnahmen pro Person und Woche (in Mikrogramm):

Obst, Gemüse, Getreide	167
Zucker	26
Fleisch, Fisch	75
Eier, Milch, Milchprodukte	97
Getränke	99
Sonstiges	12
total	476

Die WHO empfiehlt für eine Person von 60 kg Körpergewicht maximal 420 µg Cd pro Woche.

Die individuellen Abweichungen von den oben ge-

nannten Durchschnittswerten können jedoch beträchtlich sein. Nicht berücksichtigt ist außerdem die Cadmiumaufnahme mit dem Zigarettenrauch. Höchstmengen an Cadmium sind in nationalen Richtlinien, aufgeschlüsselt nach Lebensmitteln, festgelegt. Die Höchstmengen liegen in der Regel weit unter einem Milligramm Cadmium pro Kilogramm Lebensmittel (Gemüse unter 0,1 mg/kg, Obst unter 0,05 mg/kg, Innereien unter 0,8 mg/kg). Erhebliche Cadmiummengen werden aus Geschirr mit Aufglasurdekorationen durch saure Speisen herausgelöst. Wieviel Cadmium aus Eßgeschirr in Lebensmittel übergehen darf, ist in nationalen Verordnungen festgelegt.

Die Werte liegen in der Größenordnung unter 1 mg Cd pro Liter Lebensmittel. Jedoch werden diese Maximalwerte häufig überschritten.

Gesundheitliche Auswirkungen von Cadmium

Cadmium gelangt über die Lunge oder über den Verdauungstrakt in den menschlichen Körper. Die Aufnahme von Cadmium ist individuell unterschiedlich. Besonders viel Cadmium nehmen Raucher, aber auch Passivraucher, über den Zigarettenrauch auf. Der Hauptstromrauch von 10 Zigaretten enthält 1 µg Cd, der Nebenstromrauch enthält 7 µg Cd.

Bei Unterversorgung mit Eisen und Calcium wird die Cadmiumaufnahme über den Darm begünstigt. Aufgrund des verbreiteten Eisenmangels ist sie bei Frauen höher als bei Männern.

Cadmium akkumuliert vor allem in der Leber und in den Nieren. Die Ausscheidung von Cadmium über die Nieren erfolgt langsam, so daß im Laufe eines Lebens chronisch-toxische Zustände erreicht werden können.

Der Gesamt-Cadmium-Gehalt des Körpers industriell unbelasteter Personen liegt bei 5-40 mg für Nichtraucher, bei 10-80 mg für Raucher.

Die Cadmiumkonzentration des Urins Gesunder liegt unter 2 µg Cd/g Creatinin, Werte oberhalb von 10 µg Creatinin deuten auf erhöhte Cadmiumexposition hin.

Cadmium ist akut toxisch – das Einatmen von Cadmiumdämpfen kann tödlich sein. Bei einer Konzentration von 200-1000 µg Cd/m³ Luft erleiden die Betroffenen ein „Metall-Fieber“, von dem sie sich innerhalb einiger Tage wieder erholen. Bei höherer Exposition werden Bronchien und Lunge irreversibel geschädigt. Ein achtstündiger Arbeitstag bei einer Konzentration von 5 mg Cadmiumoxid/m³ Luft führt zu einem tödlichen Lungenödem.

Bei oraler Aufnahme (über Lebensmittel, die in cadmiumhaltigen Gefäßen aufbewahrt wurden, oder am Arbeitsplatz bei Mißachtung von Hygieneregeln) sind 300 mg Cd als Einzeldosis tödlich. Cadmium steht im Verdacht, cancerogen, mutagen und teratogen zu sein. Das Geburtsgewicht von Kindern cadmiumbelasteter Mütter ist reduziert. Die gesundheitlichen Beeinträchtigungen durch Cadmium werden durch andere Elemente verstärkt oder abgeschwächt.

Nephrotoxizität

Ähnlich wie andere Schwermetalle wird Cadmium in der Nierenrinde angereichert und beeinträchtigt die Nierenfunktion.

**Die Verwendung des Cadmiums in den alten Bundesländern
(1973-77 durchschnittlich etwa 24 000 t pro Jahr)**

Einsatzbereich	Funktion	Alternativen	Anteile
Pigmentierung	Färben von Kunststoffen (Haushaltsgeräte/Haushaltswaren, Fensterrahmen), Glas und Glasuren. Ergibt besondere Leuchtkraft und Lichtechtheit.	im Haushaltswarenbereich noch in der Entwicklung	ca. 30%
Cadmierung (Frostschutz für Metallprodukte)	Cadmium macht Metalle widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse und aggressive Klimaeinflüsse (Seeklima/Schiffsbau/Streusalz).	Zinküberzüge, Aluminiumüberzüge	ca. 20%
Stabilisatoren für Weichkunststoffe (PVC)	Nötig für die Herstellung von PVC, da sich der Kunststoff sonst bei der Verarbeitungstemperatur zersetzt.	Verwendung anderer Kunststoffe	ca. 18%
Nickel-Cadmium-Batterien	Bestandteil der „Minizellen“-Batterien für viele elektronische Kleingeräte.	derzeit kein Ersatz	ca. 15%
sonstige Anwendungsgebiete	Metall-Legierungen (5%), Düngemittel, Katalysatoren für die Gummiproduktion etc.		ca. 17%

Zusammengestellt nach: Stiftung Verbraucherinstitut (Hrsg.): Cadmium, Berlin 1983, und Schwartz, Silke: Cadmium in Lebensmitteln, Diplomarbeit, Hamburg 1982, S. 13 ff.; UBA 1977

Bei erhöhter Cadmiumaufnahme durch die Nahrung oder durch Inhalation (Exposition am Arbeitsplatz, Rauchen) werden weitgehend irreversibel erhöhte Urinwerte für die Proteine β 2-Mikroglobulin, Albumin und retinolbindendes Protein gefunden, die Creatinin-Clearance, ein Maß für die Funktionstüchtigkeit der Niere, geht zurück. Als kritische Kenngröße gilt eine Cadmiumkonzentration der Nierenrinde von 200 ppm. Beim Überschreiten dieses Grenzwertes werden Mikroproteinurien und Einschränkungen der renalen Reservekapazität beobachtet. Jedoch ist die Praktikabilität dieses Grenzwertes mittlerweile wieder in Frage gestellt worden. Die Cadmiumkonzentration der Nierenrinde ist das Ergebnis einer lebenslangen Cadmiumakkumulation und stellt kein Maß für das „aktive“ Cadmium dar. Die Nephrotoxizität des Cadmiums hat sich noch nach 10 Jahren als nicht reversibel gezeigt. Trotz der massiven Belastungen in bestimmten Regionen Japans in den 70er Jahren und den dort beobachteten fatalen gesundheitlichen Einschränkungen (Itai-Itai-Krankheit) wird heute von offizieller japanischer Seite ein erhöhter Dialysebedarf verneint.

Die Itai-Itai-Krankheit war durch den Verzehr von Reis aufgetreten, der auf industriell cadmiumverseuchten Böden angebaut worden war. Die Böden wurden saniert, die verursachten Nierenschäden scheinen jedoch nicht reversibel zu sein. Noch Jahre nach einer berufsbedingten Cadmiumexposition wurden bei belgischen Arbeitern ständig steigende Serumwerte für β 2-Mikroglobulin gefunden. Der altersbedingte Rückgang der glomerulären Filtrationsrate war 5mal stärker, als aufgrund des Alterungsprozesses zu erwarten gewesen wäre. Nach Vorstellungen über den Mechanismus der Nephrotoxizität bildet Cadmium mit Metallothionein einen zumindest intrazellulär ungiftigen Komplex. Nach Absättigung der Metallothioneinbindungskapazität wirkt Cadmium extrazellulär in ionisierter oder anders gebundener Form toxisch. Die Toxizitätsgrenze liegt bei etwa 200 ppm. Eine Vorbehandlung mit cadmiumarmer Diät senkt diesen Grenzwert, eine Vorbehandlung mit Zink setzt die Toxizitätsgrenze herauf. Von einer „nichtschädigenden“ Wirkung von Cadmium kann man bei Werten bis zu 10 μ g Cd/g Creatinin ausgehen.

Vorbehandlung mit cadmiumarmer Diät senkt diesen Grenzwert, eine Vorbehandlung mit Zink setzt die Toxizitätsgrenze herauf. Von einer „nichtschädigenden“ Wirkung von Cadmium kann man bei Werten bis zu 10 μ g Cd/g Creatinin ausgehen.

Cancerogenität

Cadmium gilt als potentielles Kontakt-Carcinogen, das über die Bronchien/Alveolen aufgenommen wird. Die „Halbwertszeit“ der 0,5-2,0 μ m großen Cd-Partikel in der Lunge beträgt für den Menschen ca. 100 Tage. 60% der eingeatmeten Partikel gelangen in den Körper, der Rest wird ausgeschieden. Frühere Vermutungen zur Auslösung von Prostata-Carcinomen durch Cadmium konnten in neueren Untersuchungen keine Bestätigung finden. An Lungenkrebs starben insgesamt 10mal mehr Cadmiumarbeiter als an Prostatacarcinomen. Die Belastung der Cadmiumarbeiter war in den letzten 25 Jahren wesentlich geringer als früher: Sie fiel von Werten im Bereich mg Cd/m³ Luft auf Werte im Bereich μ g Cd/m³ Luft. Die Krebshäufigkeit von Arbeitern, die vor 1926 eingestellt wurden, ist wesentlich höher als die von Arbeitern, die nach 1926 eingestellt wurden. Als weitere Krebsauslöser früherer Zeiten kamen Expositionen gegenüber Arsenik und Zigarettenrauch in Frage. Die Übertragbarkeit von Tierversuchen auf den Menschen ist fraglich. So wurde über Aerosol-Versuche mit Cadmiumverbindungen berichtet. 10-30 μ g Cd/m³ Luft ist bei Ratten ein äußerst kritischer Wert für die Entstehung von Lungenkrebs, während andere Tierarten höhere Konzentrationen zwar nicht symptomlos, jedoch ohne Bildung von Lungenkrebs tolerieren. Das Verhalten der Luftwege gegenüber Partikeln im Submikronbereich ist bei der Ratte anders als bei anderen Arten. Daraus erklärt sich die überaus hohe Cancerogenität von Aerosolen bei der Ratte.

Anteile verschiedener Industriezweige am weltweiten Cadmium-Verbrauch (nach Stubbs 1981)

	1960 Tonnen (%)	1965 Tonnen (%)	1970 Tonnen (%)	1973 Tonnen (%)	1976 Tonnen (%)	1979 Tonnen (%)
Beschichtungen	4100 (53)	4000 (50)	3600 (43)	4000 (37)	4100 (42)	3700 (39)
Pigmente	1900 (25)	2000 (25)	1900 (22)	3000 (28)	2300 (23)	2400 (25)
Stabilisatoren	800 (10)	800 (10)	1700 (20)	1700 (16)	1100 (11)	1100 (12)
Batterien	450 (6)	550 (7)	650 (8)	1400 (13)	1900 (19)	2000 (21)
Legierungen	450 (6)	650 (8)	600 (7)	750 (7)	450 (5)	350 (4)
Summe	7700	8000	8450	10850	9850	9550

Weltweite Cadmium-Konzentrationsmessungen

Gebiet (in der Luft)	Cadmium ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ländliche Regionen	0,0001-0,043
Industrie-Gebiete	0,002 -0,7
Direkte Nachbarschaft von Emittenten	0,010 -5
Gebiet (im Wasser)	Cadmium ($\mu\text{g}/\text{l}$)
Reines Meerwasser	0,05
nicht kontaminiertes Oberflächenwasser	unter 2
Oberflächenwasser in Gebieten mit Zn-haltigem Gestein	bis zu 10
Trinkwasser	unter 5
Gebiet (im Boden)	Cadmium (mg/kg)
mittlerer Cd-Gehalt des Bodens:	0,35 mg Cd/kg (Bereich 0,01-2 mg/kg)
Reisfelder in Japan (kontaminiert):	1-69 mg Cd/kg
normaler Cd-Gehalt des Bodens in der Bundesrepublik Deutschland (alte Länder)	0,1-1 mg

Mit Sicherheit begünstigt Cadmium die Entstehung von Lungenkrebs bzw. Bronchialkrebs beim Menschen – die Relation Dosis/Wirkung sowie die Beantwortung der Frage „Verursacht oder fördert Cadmium beim Menschen Krebs?“ bleiben nach wie vor Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Arbeitsmedizinische Richtlinien

Wie hoch die maximale Arbeitsplatzkonzentration an Cadmium sein darf, läßt sich zur Zeit noch nicht eindeutig festlegen.

Arbeitsmedizinische Richt- oder Grenzwerte existieren in einigen europäischen Ländern, zum Beispiel in Großbritannien, Schweden, Frankreich und der Bundesrepublik Deutschland. Die Richtwerte liegen um 50-200 $\mu\text{g Cd}/\text{m}^3$ Luft, 10 $\mu\text{g Cd}/\text{l}$ Urin und 1-3 $\mu\text{g Cd}/100$ ml Blut.

Gesetzliche Einschränkungen

Da nur etwa 10% der jährlich verarbeiteten Cadmiummengen dem Produktionsprozeß wieder zugeführt werden, kommen zur Entlastung der Umwelt Verbrauchseinschränkungen in Frage. Seit 1979 bestehen in Schweden gesetzliche Einschränkungen zur Verwendung von Cadmium bei

der Oberflächenbehandlung von Metallen, als Zusatz in Kunststoffen und zum Einsatz in Batterien. Die Cadmiumverwendung ist daraufhin in Schweden um 90% zurückgegangen.

Der EG-Rat hat 1988 ein Programm zur Reduktion von Cadmiumbelastungen der Umwelt durch Einführung verschiedener Maßnahmen aufgestellt:

- Förderung von Ersatzstoffen,
- Reduktion der Cadmiumgehalte in Düngemitteln und Pflanzen,
- Recycling cadmiumhaltiger Produkte.

Möglichkeiten zum Ersatz cadmiumhaltiger Stoffe

Im Zuge gesetzlicher Einschränkungen zur Verwendung cadmiumhaltiger Stoffe sowie aufgrund des öffentlichen Interesses ging die Verwendung von Cadmium nicht nur in Schweden, Dänemark und der Schweiz, sondern auch in Ländern ihrer Handelspartner zurück.

In der Bundesrepublik Deutschland fiel der Inlands-Einsatz von Cadmium markant im Jahre 1981 und ist seitdem auf niedrigerem Niveau als in den 70er Jahren stagnierend, bei etwa 1200 Tonnen jährlich.

Im Auftrag des Umweltbundesamts wurde eine

Untersuchung zu *Stand und Perspektiven der Cadmiumsubstitution* durchgeführt.

Der Pro-Kopf-Verbrauch ging in der BRD von 1976 mit 28 Gramm bis zum Jahre 1985 mit 19 Gramm erheblich zurück, liegt jedoch damit weltweit immer noch an der Spitze (USA 14g, Japan 16g). Zu dem relativ hohen bundesdeutschen Pro-Kopf-Verbrauch trägt der große Verbrauch von Cadmium in Kunststoffen (Stabilisatoren und Pigmente) bei, während bspw. in Japan doppelt soviel Cadmium in Batterien eingesetzt wird wie bei uns.

Von 1207 t Cadmium entfielen 1987:

270 t auf Stabilisatoren für PVC,
291 t auf Pigmente
(davon 250 t in Kunststoffen),
400 t auf Nickel/Cadmium-Akkumulatoren,
200 t auf die Oberflächenbehandlung von Metallen,
46 t auf Lote und Elektrokontakte

Das größte Substitutionspotential sieht man bei den Stabilisatoren. Cadmium könnte, auch für den Einsatz im Außenbereich (Fensterprofile, Getränkekästen), bspw. durch Zink-Stabilisatoren ersetzt werden.

Zum Ersatz von Cadmium in Pigmenten stehen eine Reihe von Stoffen zur Verfügung, die allerdings weniger universell einsetzbar sind und je nach Applikation angepaßt werden müssen.

Dies verzögert die Substitution, und eine Substitution ist auch nicht in allen Fällen möglich.

Ein Teil der Nickel/Cadmium-Akkumulatoren könnte durch Bleiakumulatoren ersetzt werden, teilweise ließe sich auch ganz auf Batterien verzichten. Den wichtigsten Beitrag jedoch kann ein gut ausgebautes Recyclingsystem leisten. Als Voraussetzungen dazu müßten ein Kennzeichnungssystem und Anreize zum Sammeln von gebrauchten Batterien geschaffen werden.

Beim Behandeln von Oberflächen läßt sich Cadmium ohne konstruktive Änderungen häufig nur mit Abstrichen bei der Produktqualität substituieren. Bei der Verwendung von Cadmium in Loten und Elektrokontakten könnte, verbunden mit Änderungen in der Technologie, auf andere Metalle ausgewichen werden.

Literatur

E. BÖHM, W. TÖTSCH (1989):

Umweltbundesamt-Forschungsbericht 89-025: Stand und Perspektiven der Cadmiumsubstitution.

A. KJÄLLMANN (1989):

The effects and experience of the Swedish ban on cadmium. 6. Intern. Cadmiumkonferenz, Paris 1989.

J. KOOPS u. a. (1988): The cadmium and lead contents of Dutch milk. Neth. Milk Dairy J. 42, 99-110.

Weitere Literatur bei der BSH anfordern.