# Schadstoffe in Fischen: heute noch ein Thema?



Horst Karl, Ines Lehmann und Jörg Oehlenschläger (Hamburg)

isch schmeckt nicht nur ausgezeichnet, er ist auch wegen seines leicht verdaulichen Eiweißes, des hohen Anteils an mehrfach ungesättigten Fettsäuren und als Jod- und Selenlieferant wichtig für unsere Ernährung. Dennoch stellt sich die Frage, ob wir angesichts der immer wiederkehrenden Schlagzeilen von Tankerunglücken und der nach wie vor bestehenden Einträge von Schadstoffen in Flüsse und Meere den Fisch ohne Bedenken essen können.

Das Auftreten von Schadstoffen in den Gewässern und damit auch in Fischen hat verschiedene Ursachen. Zum einen gibt es die im Wasser der Ozeane gelösten Schwermetalle wie Quecksilber und Cadmium, die überwiegend den Sedimenten, Gesteinen und vulkanischen Quellen am Meeresboden entstammen. Sie werden von den Meerestieren aus dem Wasser aufgenommen und über die Nahrungskette angereichert.

Dies ist ein natürlicher Vorgang, der nicht mit Umweltverschmutzung und menschlichen Aktivitäten in Verbindung

Zum anderen reichern Meerestiere viele der von den Menschen in die Gewässer abgegeben Schadstoffe an und können in Gebieten mit starker Industrietätigkeit höhere Gehalte aufweisen. Hierzu zählen vor allem die verschiedenen fettlöslichen organischen Rückstände.

Ausnehmen der gefangenen Fische



# Rückstände menschlichen Ursprungs

Chlororganische und andere langlebige (persistente) organische Verbindungen haben eine weite Verbreitung und Anwendung in allen Bereichen unseres Lebens gefunden. Große Mengen an chlororganischen Verbindungen wurden weltweit im Pflanzenschutz angewandt. Hierzu gehören Substanzen wie DDT, Lindan ( $\gamma$ -HCH) und seine technischen Verunreinigungen  $\alpha$ - und  $\beta$ -HCH, Dieldrin, Hexachlorbenzol (HCB), sowie die verschiedenen technischen Toxaphen- und Chlordanprodukte.

Weitere chlororganische Produkte wie polychlorierte Biphenyle (PCBs), Chlorparaffine und Chlornaphthaline sind typische Industriechemikalien, die unter anderem als feuerhemmende Mittel und Weichmacher ihre Anwendung fanden und zum Teil noch heute eingesetzt werden. Zu den chlororganischen Verbindungen zählen auch die Dioxine, die unter anderem bei verschiedenen (auch natürlichen) Verbrennungsprozessen und als unerwünschte Begleitstoffe bei industriellen Prozessen entstehen. Allen genannten Verbindungen gemeinsam ist die gute Fettlöslichkeit.

Viele dieser Verbindungen sind inzwischen weltweit verbreitet. Der Eintrag in die Meere und Seen erfolgt über Flüsse, die Atmosphäre, durch direkte Einleitungen und Verklappungen. Nach Angaben aus dem Jahr 1993 wurden allein in die Nordsee jährlich mehr als 10 Tonnen PCBs und 10 Tonnen Lindan eingetragen.

Seefische nehmen die ins Meer gelangten Rückstände mit ihrer Beute, aber auch direkt aus dem Wasser über die Kiemen und die Haut auf. Aufgrund ihrer guten Fettlöslichkeit werden die organischen Rückstände überwiegend in der fettreichen Leber, dem Entgiftungsorgan

32 ForschungsReport 2/2000



der Fische, aber auch im Fettgewebe gespeichert. Da das Muskelfleisch auch bei Magerfischen eine gewisse Menge an Fett enthält, werden die Substanzen auch im essbaren Anteil nachgewiesen.

# Beeinflussende Faktoren

Die Rückstandsgehalte werden durch die Fischart, ihren Stand in der Nahrungskette, den Fangplatz, den Fettgehalt und den biologischen Jahreszyklus der Fische beeinflusst. Außerdem konnte bei Fischen eine Anreicherung mit zunehmendem Alter (Altersakkumulation) nachgewiesen werden.

## **Fangplatz**

Die unterschiedliche Belastung der Lebensräume der Fische kann einen erheblichen Einfluss auf die Rückstandsgehalte haben. So liegen die Gehalte in Ostseefischen um den Faktor 10 höher als die Gehalte von vergleichbaren Fischen aus der Nordsee oder dem Nordatlantik. Aber auch innerhalb der Ostsee bzw. der Nordsee kann die Rückstandskonzentration der Fische sehr unterschiedlich sein.

Die PCB-Gehalte im essbaren Anteil von Makrelen aus unterschiedlichen Fangplätzen der Nordsee zeigt Abbildung 1. Rückstände anreichern. Das wird ebenfalls aus Abbildung 1 deutlich. Mit der Länge der Makrelen und damit mit höherem Alter nahm auch der PCB-Gehalt zu.

# Auswirkungen auf das Lebensmittel Fisch

Trotz der erheblichen Belastung der Meere, die in den letzten Jahren allerdings erfolgreich reduziert werden konnte, sind die Auswirkungen für das Lebensmittel Fisch nur gering.

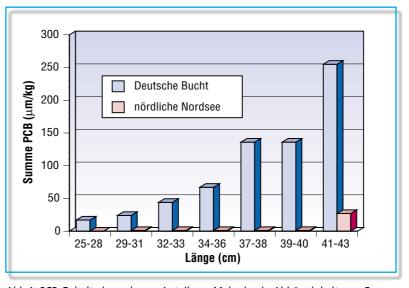


Abb.1: PCB-Gehalte im essbaren Anteil von Makrelen in Abhängigkeit vom Fanggebiet. Summe PCB (101 + 118 + 138 + 153 + 180), µg/kg Feuchtsubstanz (FS)

Zur gleichen Jahreszeit gefangene Makrelen aus der Deutschen Bucht waren erheblich stärker belastet als Makrelen aus der nördlichen Nordsee. Hier macht sich die zusätzliche Schadstofffracht über die Flüsse bemerkbar.

#### **Fettgehalt**

Der Fettgehalt hat einen deutlichen Einfluss auf die Rückstände in Fischen. Mit höheren Fettgehalten nehmen in der Regel auch die Rückstandsgehalte zu. Das gespeicherte Fett schwankt erheblich mit dem biologischen Jahreszyklus der Meerestiere. Entsprechend wurden auch jahreszeitliche Veränderungen der Rückstandsgehalte gefunden.

## Altersakkumulation

Fische können wie andere Lebewesen mit zunehmendem Alter organische

Dies hat folgende Gründe:

- Der Großteil der für die Versorgung des deutschen Marktes gefangenen Fische stammt aus küstenfernen Gewässern. Wichtige Fanggebiete liegen im Nordmeer, um Island, Grönland, aber auch in südamerikanischen Gewässern.
- Viele wichtige Konsumfische, wie Kabeljau, Alaska Pollack, Seehecht, Seelachs, Rotbarsch und Scholle, haben einen relativ niedrigen Fettgehalt im essbaren Anteil (<1 bis ca. 8 %). Bei diesen Fischarten werden die Rückstände ganz überwiegend in der Leber gespeichert, so dass der verzehrbare Anteil, das Filet, nur geringe Rückstandsmengen enthält. Der Marktanteil dieser fettarmen Fischarten beträgt zurzeit über 60 %.



 Fische mit hohen Fettgehalten wie Hering und Makrele wachsen schnell und werden schon in jungen Jahren stark befischt, so dass eine Altersakkumulation weitgehend entfällt.

## Entwarnung bei organischen Rückständen

Die Gehalte an organischen Rückständen im essbaren Anteil unserer Konsumfische aus den weltweiten Fanggebieten liegen im Allgemeinen weit unter den in den Schadstoff- und Rückstands-Höchstmengenverordnungen festgelegten Grenzwerten bzw. unter den nationalen Richtwerten. Gleiches gilt auch für die Gehalte in Krebs- und Weichtieren.

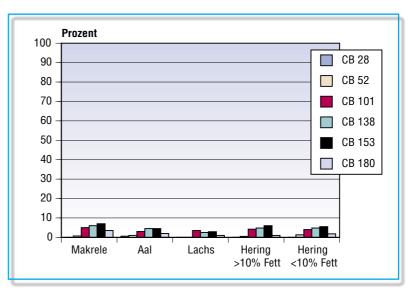


Abb. 2: Mittlere prozentuale Ausschöpfung der zulässigen Höchstmengen an PCB-Verbindungen (CB 28, 52, 101, 138, 153,180) in verschiedenen Fischarten



Bei Fischen mit niedrigem Fettgehalt, wie z. B. Rotbarsch, enthält das Filet nur geringe Rückstände

#### **Polychlorierte Biphenyle**

1988 wurden die zulässigen Höchstmengen für einzelne PCB-Verbindungen in Fisch- und Fischerzeugnissen durch die Schadstoff-Höchstmengenverordnung geregelt. Abbildung 2 gibt einen Überblick über die prozentuale Ausschöpfung der Grenzwerte bei einigen wichtigen Konsumfischen. Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen belegen, dass die Gehalte im essbaren Anteil von Meerestieren weit unter den zulässigen Höchstwerten, häufig sogar an der Nachweisgrenze der Einzelverbindungen liegen.

Regionale Unterschiede, zum Beispiel die relativ höhere Belastung von Ostseefischen im Vergleich zu Fischen aus der Nordsee, spiegeln die jeweilige Belastungssituation der Gewässer wider.

#### Organochlor-Pestizide

Obwohl die Verwendung von chlororganischen Pflanzenschutzmitteln wie DDT, Dieldrin, Hexachlorbenzol schon längere Zeit in Deutschland verboten ist (DDT zum Beispiel seit

1972) und andere Pflanzenschutzmittel wie Toxaphen vor allem in Baumwollplantagen in anderen Kontinenten Anwendung fanden, sind Spuren dieser Schadstoffe noch regelmäßig in Fischen nachweisbar. Dies liegt an der heute weltweiten Verbreitung dieser langlebigen Substanzen in der Umwelt.

Eigene Untersuchungen am Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei sowie die Ergebnisse des bundesweiten Lebensmittelmonitorings zeigen, dass die Gehalte an chlorierten organischen Pflanzschutzmittelrückständen wie HCB, Lindan, DDT und Dieldrin in Fischen weit unter den gesetzlich zulässigen Höchstmengen liegen. Dies gilt sowohl für Fische mit hohen Fettgehalten wie Makre-

le, Hering, Lachs und Aal als auch für Magerfische wie Kabeljau, Scholle und Seeteufel.

Ähnliche Resultate haben die kürzlich beendeten umfangreichen Untersuchungen zur Belastung von Fisch und Fischerzeugnissen mit Toxaphen und Chlordan ergeben (s. Tabelle).

#### **Dioxine**

Dioxin-Rückstände sind in Spuren in allen Lebensmitteln nachweisbar, wobei ein ständiger Rückgang und damit eine abnehmende Zufuhr beim Menschen beobachtet wird.

Fische galten bisher als relativ stark belastete Lebensmittel. Eine kürzlich beendete umfassende Bestandsaufnahme der Dioxingehalte in Fischen im Rahmen des BML-Forschungsverbundes "Produkt- und Ernährungsforschung" belegt jedoch, dass die Dioxinaufnahme über den Fischverzehr weit niedriger ist als bisher angenommen. Das Datenmaterial erlaubt erstmals gesicherte Aussagen zur Belastungssituation des Lebensmittels Fisch und ermöglicht eine Abschätzung der Dioxinaufnahme des Verbrauchers über den Fischverzehr.

Die Dioxingehalte hängen von der Fischart und teilweise auch vom Fanggebiet ab. Kabeljau, Seelachs oder Alaska Pollack haben im Vergleich zu den fettreicheren Fischen wie Hering, Makrele und Schwarzer Heilbutt niedrigere Gehalte im Muskelfleisch.

ForschungsReport 2/2000

Für den Verbraucher wichtig ist die Abschätzung der täglichen Aufnahme an Dioxinen über die Lebensmittel. Da Dioxine aus einem Gemisch von 210 Isomeren mit ganz unterschiedlicher Toxizität bestehen, rechnet man mit so genannten Toxizitäts-Äguivalenten (iTE). Nach Vorgabe des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV) soll die tägliche Aufnahme nicht mehr als 1 Pikogramm (pg =  $10^{-12}$  g) iTE pro Kilogramm Körpergewicht betragen. Die Ergebnisse der Studie ergaben eine tägliche Dioxinaufnahme über Fische von ca. 5,8 pg iTE pro Person und Tag (bezogen auf eine 70 kg schwere Person 0,083 pg pro kg Körpergewicht). Damit wird der Zielwert des BgVV von 1 pg durch den Verzehr von Fisch nur zu rund 8 % ausgeschöpft.

# Gehalte an anorganischen Rückständen

Bei der Belastung von Fischen und anderen Meerestieren mit anorganischen Rückständen handelt es sich vor allem um die Gehalte von Quecksilber, Blei, Cadmium und Zinn im verzehrbaren Anteil (Muskel). Schwermetalle gehören zu den am längsten bekannten toxischen Substanzen für den Menschen. Die öffentliche Diskussion über Fischerzeugnisse, die mit toxischen Metallen kontaminiert sind, ist besonders durch zwei massive Fälle von Quecksilbervergiftungen in Japan in den 50er und 60er Jahren angeregt worden. Dort wurde die Bevölkerung durch Fische vergiftet, die durch methylquecksil-

berhaltiges Abwasser mit 6 bis 25 mg Quecksilber/kg – bedingt durch unverantwortliche weltsünden – belastet waren. Diese Fälle haben nichts zu tun mit der heutigen Belastungssituation von Fischerzeugnissen aus den Weltmeeren, die zum Beispiel in Deutschland vermarktet werden. Als Regel kann gelten, dass die Schwermetall-Konzentrationen in Fischen in folgender Reihe abnehmen:

Tab.1 Mittlere Toxaphen- und Chlordangehalte im essbaren Anteil von Fischen, untersucht im Zeitraum 1995 – 1997 [μg/kg Feuchtsubstanz (FS)]

|                         |                  | Toxaphengehalte |  | Chlordangehalte |                     |
|-------------------------|------------------|-----------------|--|-----------------|---------------------|
| Fischart                | Herkunft         | Proben 1)       | Summe<br>Toxaphen <sup>2)</sup>                                | Proben 1)       | Summe<br>Chlordan³) |
| Grenzwert<br>[μg/kg FS] |                  |                 | 100  |                 | 50                  |
| Fische mit höheren F    |                  |                 |  |                 |                     |
| Hering                  | Alle Fanggebiete | 36              | 12,3   | 32              | 2,3                 |
| Makrele                 | Nordsee          | 14              | 8,1  | 20              | 1,5                 |
| Lachs                   | Div. Länder      | 11              | 16,5   | 6               | 4,8                 |
| Schwarzer<br>Heilbutt   | Nordost-Atlantik | 21              | 30,9   | 12              | 9,4                 |
| Forelle                 | Deutschland      | 5               | 2,3  | 6               | 1                   |
| Aal                     | Ostsee           | 3               | 5,3  | 3               | 4,5                 |
| Dorschleber             | Konserven        | 6               | 9  |                 | .,,5                |
| Magerfische (< 1% Fett) |                  |                 |  |                 |                     |
| Seehecht                | Handel           | 5               | <0,1   | 8               | 1,7                 |
| Kabeljau                | Nordsee          | 5               | 0,3  |                 |                     |
| Scholle                 | Nordsee          | 3               | <nwg 4)<="" td=""><td>2</td><td><nwg< td=""></nwg<></td></nwg> | 2               | <nwg< td=""></nwg<> |
| Seelachs                | Atlantik         | 3               | 0,8  |                 |                     |

- <sup>1)</sup> Poolproben aus n = 5 10 Fischen,
- <sup>2)</sup> Summe der Toxaphenverbindungen (Parlar 26, 50 und 62)
- 3) Summe aus trans-, cis- und Oxychlordan,
- 4) NWG = Nachweisgrenze

belastete Flüsse > belastete Seen > belastete Ästuare > Ostsee > Nordsee > küstennahe Gewässer > küstenferne Gewässer.

#### Quecksilber

Quecksilber kommt im Meerwasser gelöst vor. Es stammt ganz überwiegend aus unterseeischem Vulkanismus und nur zu einem verschwindend kleinen Teil aus menschlicher Aktivität. Mumifizierter Fisch aus ägyptischen Gräbern wies des-

Laborarbeiten an Bord des Forschungsschiffes



halb auch etwa die gleichen Quecksilberkonzentrationen auf wie heutiger Fisch.

Quecksilber ist lipophil und reichert sich im Fettgewebe an. Magerfische, die ihre Fettreserven fast ausschließlich in der Leber speichern, haben im Filet nur geringe Gehalte an Quecksilber. Fettfische wie Thunfisch speichern Quecksilber aber auch in den Muskeln. Dabei ist die Anreicherung um so größer, je älter der Fisch ist. Das führte dazu, dass in den Jahren bis etwa 1965, als vorwiegend sehr alte und große Fische für die Herstellung von Dauerkonserven verwendet wurden, in Thunfischkonserven erhöhte Konzentrationen an Quecksilber gefunden wurden. In

Kenntnis dieser Tatsache verarbeitet die Industrie heute nur noch jüngere Fische. Heutzutage gibt es daher, wie umfangreiche Untersuchungen zum Beispiel des Amtes in Cuxhaven gezeigt haben, praktisch keine Thunfischkonserven mehr, die die gesetzlichen Grenzwerte überschreiten. Diese Erkenntnis hat sich aber bis heute nicht hinreichend durchgesetzt, so dass die Thunfischkonserve völlig zu Unrecht in vielen Informati-

2/2000 FORSCHUNGSREPORT 35

onsmedien nach wie vor als Beispiel für belastete Fischerzeugnisse herhalten muss.

Vorsicht ist allerdings geboten bei großen und alten Exemplaren von Weißem Heilbutt (> 60 kg) und Schwertfischen, die erhöhte Gehalte an Quecksilber aufweisen können. Diese Einzelfische werden deshalb vor der Freigabe für die Vermarktung auf ihren Gehalt hin untersucht.

#### Blei

Bleigehalte im Filet von Fischen aus den Weltmeeren sind sehr gering. Sie liegen bei etwa 10-20 ng/kg. Damit schöpfen sie die Richtwerte nur zu etwa 5 % aus. Es wurden in den letzten Jahren keine Überschreitungen festgestellt. Erhöh-

jährigem Anstand beprobt werden, liegen die Cadmiumkonzentrationen noch niedriger und sind manchmal nicht nachweisbar (< 0,5 ng/kg). Fische sind deshalb bezüglich ihres Cadmiumgehaltes völlig unbedenklich.

Mollusken, besonders Tintenfische, sind hier kritischer zu betrachten. Diese Tierarten speichern in ihren Eingeweiden große Mengen an Cadmium. Werden die Tiere nach dem Fang unverzüglich ausgenommen, ist der verzehrbare Anteil ähnlich niedrig belastet wie der von Fischen. Verbleiben die Eingeweide in den Tieren oder ist das Ausnehmen unvollständig, wandert das Cadmium während der Lagerung aus den Eingeweiden in den sie umgebenden Muskel und kontaminiert diesen. Deshalb kommen Überschreitun-

scheinlich, dass damit orale Dosen erreicht werden, die beim Menschen gesundheitsschädliche Effekte hervorrufen können.

#### Aluminium

Aluminium ist von Interesse, da es mit dem Auftreten der Alzheimer-Krankheit in Verbindung gebracht wird. Umfangreiche Untersuchungen in unserem Institut haben ergeben, dass die Gehalte an Aluminium in Fischen extrem gering sind und weit unter 1 mg/kg liegen. Höhere Aluminiumkonzentrationen können allerdings in Fischfilets vorkommen, die in Alufolie gegart oder gegrillt wurden.

#### **Sonstige Schwermetalle**

Die Verwendung von Antiklopf-Zusätzen zu Benzin auf der Basis von Mangan und die Verwendung von Elementen der Platingruppe in Katalysatoren lassen es ratsam erscheinen, die Konzentrationen auch dieser Stoffe in der Umwelt zu verfolgen.

### **Fazit**

Die simple Weisheit, dass alles, was der Mensch in die Umwelt einbringt, sich in den dort vorkommenden Lebewesen in irgendeiner, wenn auch noch so geringen Konzentration, wiederfindet – hinreichend genaue und empfindliche Analytik vorausgesetzt –, gilt auch für Fisch und Fischerzeugnisse.

Aber trotz der nach wie vor erheblichen Umweltbelastung der Meere und der ständigen Schadstoffeinträge in aquatische Systeme steht dem Verbraucher heute mit Fisch ein gesundes, nur gering belastetes Lebensmittel zur Verfügung. Damit die hohe Qualität des Lebensmittels Fisch auch in Zukunft Bestand hat, müssen allerdings die Bemühungen zur Verringerung der Schadstoffeinträge in die Meere und Seen auf allen Ebenen verstärkt fortgesetzt werden.

Dr. Horst Karl, Ines Lehmann und Dr. Jörg Oehlenschläger, Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Palmaille 9, 22767 Hamburg



te Bleikonzentrationen konnten in Fischen aus belasteten Flüssen und in Flussästuaren besonders unterhalb von größeren Industrieaktivitäten gefunden werden. Aber auch hier ist in den letzten 10 Jahren eine erhebliche Verbesserung eingetreten, besonders nachdem bleihaltige Additive in Benzin verboten wurden.

#### Cadmium

Die Gehalte an Cadmium sind noch niedriger als die von Blei. Typische Gehalte in Fischen aus der Nordsee und dem Nordostatlantik liegen bei 2-5 ng/kg. In Fischen aus Gebieten, die weitab von anthropogenen Einflüssen liegen, wie die Barentssee und Gewässer um Spitzbergen, und die von unserem Institut in dreiTrotz der Umweltbelastung der Meere steht dem Verbraucher heute mit Fisch ein gesundes, nur gering belastetes Lebensmittel zur Verfügung.

gen des Richtwertes bei dieser Erzeugnisgruppe ab und zu vor.

#### Zinn

Tributylzinn (TBT) wurde intensiv und wird noch als antibakterieller Bestandteil in Farben (Bootsanstriche) verwendet. TBT reichert sich als lipophile Substanz im Fett der Fische an und ist für Säugetiere neuro- und immuntoxisch. Über die Gehalte von TBT in Fischen, Krebs- und Weichtieren liegen bislang nur wenig Daten vor. Die bislang in Fischen gefundenen Gehalte machen es recht unwahr-

FORSCHUNGSREPORT 2/2000