

Fische: 73 Proben

Es wurden Fische aus folgenden Gewässern als Mischprobe (M) oder Einzelprobe (E) auf folgende Kontaminantengruppen untersucht:

| Herkunft | Anzahl Proben | OCV/ NM | OZV | PBDE | PCM |
|---------------------------|---------------|---------|--------|--------|-------|
| Rhein | 30 | 10 (M) | 20 (E) | 10 (M) | 9 (M) |
| Neckar | 24 | 7 (M) | 17 (E) | 7 (M) | 5 (M) |
| Schutterentlastungskanal | 2 | 2 (E) | | 2 (E) | |
| Schluchsee | 2 | 2 (M) | | 2 (M) | |
| Schwellenweiher/Hochschw. | 2 | 2 (M) | | 2 (M) | |
| Schwarzenbach/Hochschw. | 3 | 3 (E) | | 3 (E) | |

Abkürzungen: OCV (Organochlor-Pestizide und Kontaminanten), NM (Nitromoschus-Verbindungen), OZV (Organozinnverbindungen), PBDE (Polybromierte Diphenylether), PCM (Polycyclische Moschusverbindungen)

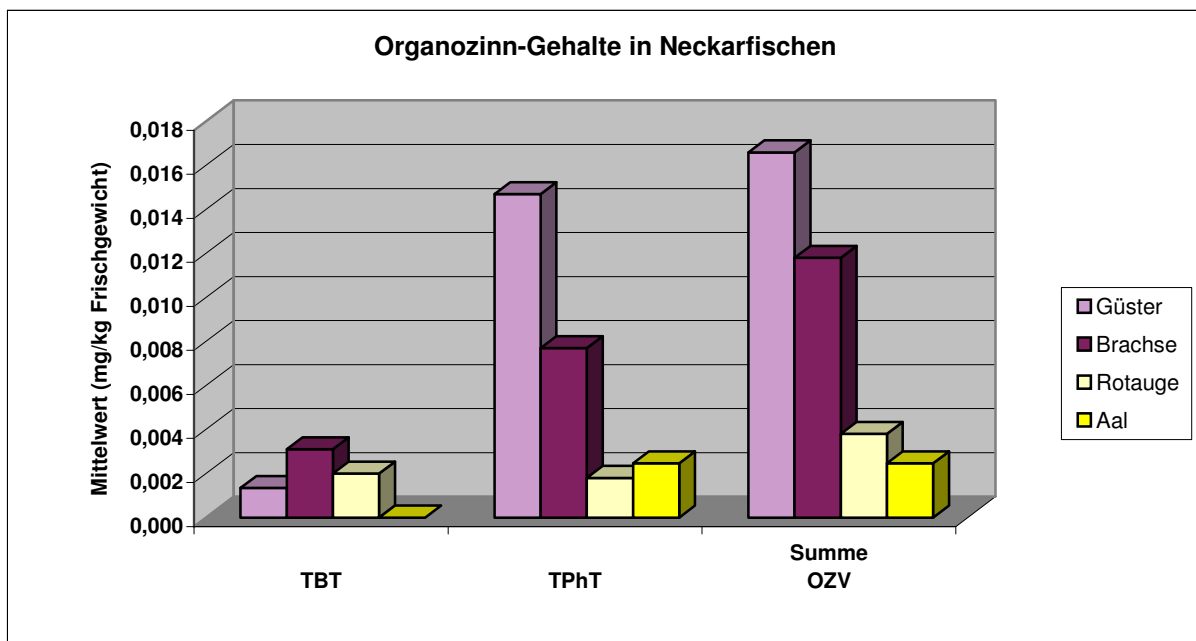
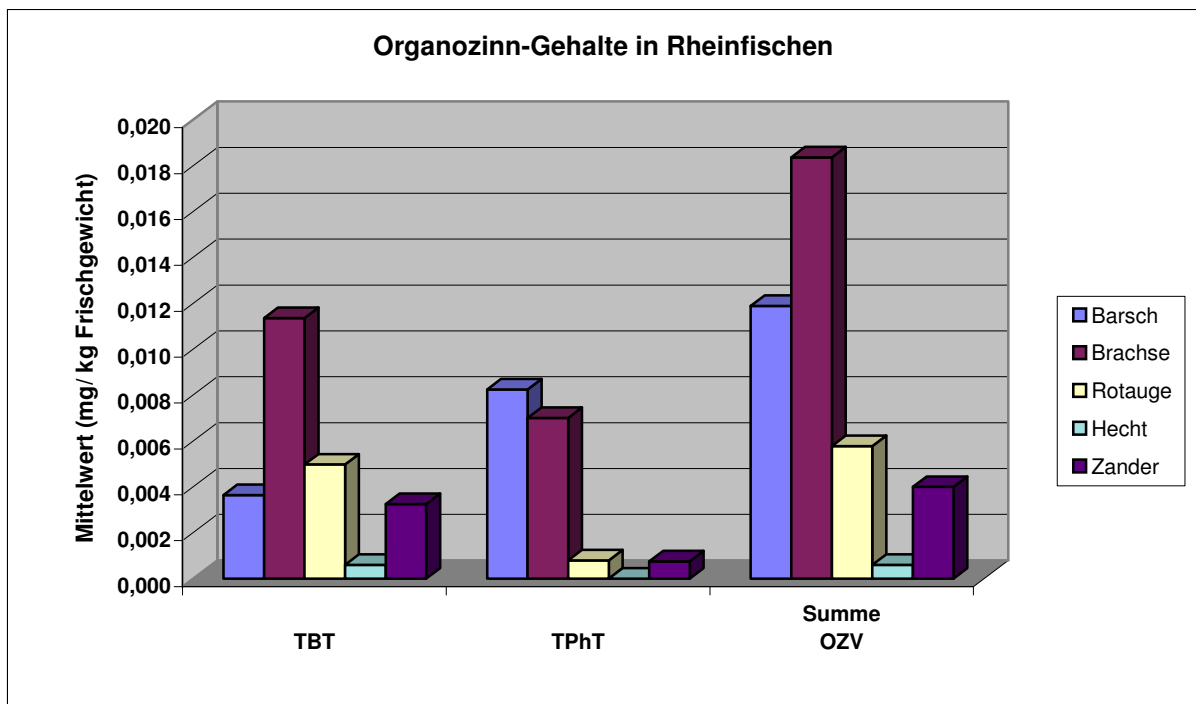
Organozinn-Kontaminanten

Im Rahmen des bundesweiten Lebensmittelmonitoring-Projektes 2003 „Organozinnverbindungen in Binnenfischen aus einheimischen Gewässern“ hat sich das CVUA Freiburg mit Fischen aus **Rhein** und **Neckar** beteiligt. Außerdem wurden als Vergleichsprogramm Muscheln aus dem Handel auf ihre Organozinn-Belastung untersucht. Insgesamt kamen 17 Neckarfische (Aal, Brachse, Güster, Rotaugen) aus dem Bereich Ladenburg/Edingen - d.h. aus dem unteren schiffbaren Neckar - sowie 18 Rheinfische (Barsch, Brachse, Hecht, Rotaugen, Zander) von Rhein-km 370 (Eggenstein) und 2 Hechte von Rhein-km 211 (Grißheim) zur Untersuchung.

Das Untersuchungsprogramm erstreckte sich auf die Organozinnverbindungen (OZV) Mono-, Di-, Tri- und Tributylzinn sowie Mono-, Di-, Tri- und Tetraphenylzinn. Bei einer Bestimmungsgrenze je OZV von 0,003 mg Organozinnkation/kg Frischsubstanz (FG) war **Tributylzinn (TBT)** im größten Teil der Rheinfische (83 %), dagegen **Triphenylzinn (TPHT)** in den meisten Neckarfischen (88 %) nachweisbar. Rheinfische wiesen außerdem 44 % positive TPHT -Befunde und Neckarfische ebensoviele positive TBT- Befunde (41 %) auf. Die anderen Kongenere waren dagegen ohne Bedeutung.

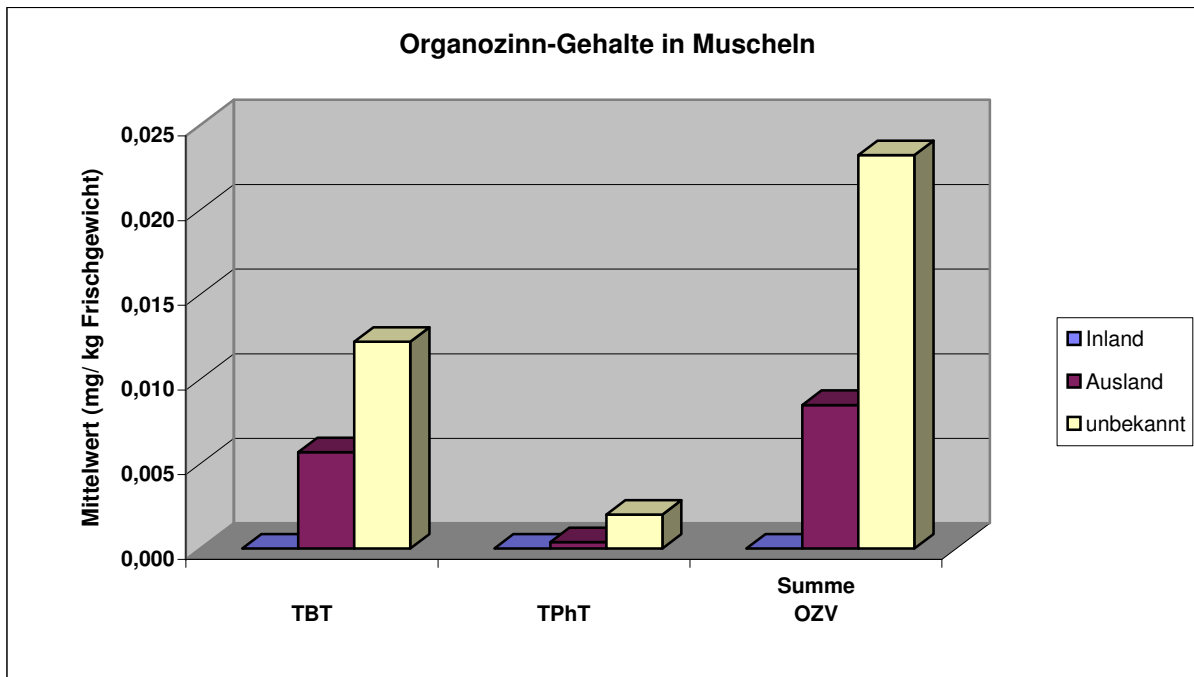
Die folgenden Abbildungen veranschaulichen die nicht unerheblichen Unterschiede in der Belastung mit OZV bei den einzelnen Fischarten in Rhein und Neckar. Die höchsten mittleren Gesamt-OZV-Gehalte weisen danach die Güster aus dem Neckar (0,017 mg/kg FG), Barsche aus dem Rhein (0,012 mg/kg FG) sowie die Brachsen sowohl aus dem Rhein (0,018 mg/kg FG) wie aus dem Neckar (0,012 mg/kg FG) auf. Eine durch frühere Untersuchungen aufgezeigte Vermutung, dass die OZV-Gehalte in Binnenfischen qualitativ und quantitativ eher Fischart-spezifisch sind als herkunftsabhängig, wird damit bestärkt. Über dem Summenwert von 0,030 mg OZV/kg FG, der z.Z. für die Fest-

legung einer Höchstmenge in der Diskussion ist, lagen lediglich die Gehalte bei einer Güster aus dem Neckar und einer Brachse aus dem Rhein.



Im **Muschelprogramm** wurden 21 Proben aus dem Handel untersucht, davon 3 Proben Grünschalmuscheln aus Neuseeland und 18 Proben See-/Miesmuscheln (3 Proben aus dem Inland, 13 Proben aus dem Ausland und 2 Proben unbekannter Herkunft). Während die Grünschalmuscheln rückstandsfrei waren, wiesen die See-/Miesmuscheln einen mittleren Gesamt-OZV-Gehalt von 0,010 mg/kg FG auf (siehe Abbildung). Auffällig ist bei den Muscheln – wie schon im Jahr 2002 festgestellt – die Domi-

nanz der **Butylzinn-Verbindungen**. 72 % der See-/Miesmuscheln wiesen TBT- und 44 % Dibutylzinn-Gehalte auf, wogegen TPhT nur in 17 % der Proben an der Bestimmungsgrenze detektierbar war. In zwei Proben lagen die Gesamt-OZV-Gehalte über 0,030 mg OZV/kg FG.



Chlor- und bromorganische Kontaminanten und Pestizide sowie polycyclische Moschusverbindungen

Im Vorjahr wurde über eine **PCB-Belastung** von Fischen aus dem Windgfällweiher berichtet, einem kleinen See im Hochschwarzwald, der als Angel- und Badesee genutzt wird. 2003 wurde versucht, die Ursache dieser Kontamination zu finden. Im Verdacht stand der Schwarzenbach als Zufluss von einer Altdeponie oberhalb des Sees. Die untersuchten Forellen aus dem Schwarzenbach wiesen zwar mindestens 10-fach höhere Gehalte an den PCB-Kongeneren 153, 138 und 180 auf als Forellen aus heimischen Aquakulturen, lagen jedoch um den Faktor 10 - 30 unterhalb der zulässigen Höchstmengen. In Forellen aus dem benachbarten Schwellenweiher, der bei Hochwasser vom Schwarzenbach gespeist wird, wurden vergleichbar hohe PCB-Gehalte nachgewiesen. Weiterhin wurde abgeklärt, ob Fische aus dem Schluchsee durch den angrenzenden Windgfällweiher belastet sind. Die PCB-Gehalte der untersuchten Barsche lagen ca. 50-fach unterhalb der zulässigen Höchstmengen. Eine überzeugende Erklärung für die PCB-Belastung des Windgfällweiher wurde mit diesen Untersuchungen noch nicht gefunden.

Da Neckarfische bisher nicht im Untersuchungsprogramm waren, wurden diese Proben außer auf OZV auch auf andere relevante Kontaminanten untersucht (siehe o.g. Tabelle). In der folgenden Tabelle sind Gehalte von ausgewählten Stoffen verschiedener Fischarten aus Rhein, Neckar, Schutterentlastungskanal (SEK) und Schluchsee gegenübergestellt.

Kontaminanten in Binnenfischen

| Gewässer | Fischart | Bezug | Gehalte in mg/kg | HCB | Summe DDT | PCB 52 | PCB 153 | BDE 47 | Summe BDE | HHCB (Galaxolide) | AHTN (Tonnlide) | Summe PCM | Tri-closan-methyl |
|--------------------------|------------------|-------|------------------|-------|-----------|--------|---------|--------|-----------|-------------------|-----------------|-----------|-------------------|
| Neckar | Güster | | Anzahl Proben | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,13 | 0,83 | 0,25 | 1,28 | 0,21 | 0,33 | 6,31 | 0,32 | 6,63 | 0,38 |
| | | FG | Mittelwert | 0,009 | 0,055 | 0,016 | 0,085 | 0,014 | 0,021 | 0,400 | 0,021 | 0,422 | 0,023 |
| Neckar | Brachse | | Anzahl Proben | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,07 | 0,71 | 0,16 | 0,97 | 0,24 | 0,33 | 5,29 | 0,51 | 5,94 | 0,55 |
| | | FG | Mittelwert | 0,009 | 0,094 | 0,021 | 0,129 | 0,032 | 0,044 | 0,702 | 0,068 | 0,788 | 0,074 |
| Neckar | Rotauge | | Anzahl Proben | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,03 | 0,61 | 0,10 | 1,15 | 0,31 | 0,39 | 1,28 | 0,14 | 1,42 | 0,24 |
| | | FG | Mittelwert | 0,000 | 0,007 | 0,001 | 0,014 | 0,004 | 0,005 | 0,015 | 0,002 | 0,017 | 0,003 |
| Neckar | Aal | | Anzahl Proben | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | - |
| | | Fett | Mittelwert | 0,06 | 0,67 | 0,11 | 1,09 | 0,09 | 0,13 | 0,174 | 0,050 | 0,227 | - |
| | | FG | Mittelwert | 0,017 | 0,176 | 0,028 | 0,286 | 0,023 | 0,034 | 0,045 | 0,013 | 0,059 | - |
| Rhein | Rotauge | | Anzahl Proben | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,10 | 1,09 | 0,40 | 2,74 | 0,31 | 0,37 | 0,84 | 0,11 | 0,94 | 0,21 |
| | | FG | Mittelwert | 0,001 | 0,009 | 0,003 | 0,022 | 0,002 | 0,003 | 0,007 | 0,001 | 0,008 | 0,002 |
| Rhein | Barsch | | Anzahl Proben | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,09 | 1,16 | 0,64 | 2,94 | 0,25 | 0,41 | 0,76 | 0,09 | 0,84 | 0,16 |
| | | FG | Mittelwert | 0,001 | 0,009 | 0,005 | 0,022 | 0,002 | 0,003 | 0,006 | 0,001 | 0,007 | 0,001 |
| Rhein | Brachse | | Anzahl Proben | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,39 | 0,76 | 0,36 | 1,53 | 0,29 | 0,42 | 3,32 | 0,23 | 3,64 | 0,20 |
| | | FG | Mittelwert | 0,019 | 0,038 | 0,021 | 0,080 | 0,016 | 0,022 | 0,190 | 0,014 | 0,209 | 0,012 |
| Rhein | Hecht/ Zander | | Anzahl Proben | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,18 | 0,94 | 0,39 | 2,03 | 0,22 | 0,31 | 0,95 | 0,18 | 1,14 | 0,17 |
| | | FG | Mittelwert | 0,001 | 0,006 | 0,002 | 0,013 | 0,001 | 0,002 | 0,005 | 0,001 | 0,006 | 0,001 |
| Schutterentlastungskanal | Döbel | | Anzahl Proben | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | - | - | - | 7 |
| | | Fett | Mittelwert | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,19 | 0,06 | 0,09 | - | - | - | 1,55 |
| | | FG | Mittelwert | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,001 | - | - | - | 0,024 |
| Schluchsee | Barsch | | Anzahl Proben | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | 19 | - | - | - | - |
| | | Fett | Mittelwert | nn | 0,82 | 0,03 | 2,63 | 0,12 | 0,32 | - | - | - | - |
| | | FG | Mittelwert | nn | 0,002 | 0,000 | 0,007 | 0,000 | 0,001 | - | - | - | - |

Auffällig ist die hohe Belastung von Neckarfischen mit den beiden **polycyclischen Moschusverbindungen (PCM) HHCB (Galaxolide) und AHTN (Tonalide)**, die auch bei Vergleich der selben Fischarten im Neckar deutlich höher liegt als im Rhein. Brachsen und Güster weisen die höchsten Gehalte auf, während die mittleren Gehalte in Aalen eher unauffällig sind. Bei Barsch, Hecht, Rotauge und Zander aus dem Rhein ist die Belastung vergleichbar hoch. Die anderen PCM wie DPPI (Cashmeran), ADBI (Celestolide), AHDI (Phantolide) und ATII (Traseolide) sind ohne Bedeutung.

Wegen ihrer Eigenschaften werden die PCM in vielen Körperpflegemitteln, Reinigern und Waschmitteln benutzt. Die jährlichen weltweiten Produktionsmengen für die beiden Stoffe HHCB und AHTN liegen bei mehreren Tausend Tonnen, ihre Verwendung in Europa betrug im Jahr 2000 insgesamt 1770 t. Da die Wasch- und Reinigungsindustrie seit den 90er Jahren zunehmend auf die Produktion und den Einsatz von Nitromoschusverbindungen (Moschusxylol und Moschusketon) als synthetische Duftstoffe verzichtet hat, haben diese Stoffe in den Flussfischen deutlich abgenommen. Moschusxylol und Moschusketon waren 2003 nur noch in geringen Konzentrationen von 0,01 – 0,03 mg/kg Fett (Neckarfische) bzw. 0,02 – 0,11 mg/kg Fett (Rheinfische) nachweisbar. Dass die Konzentrationen der Polycyclischen Moschusverbindungen um ein vielfaches höher liegen, könnte darauf hinweisen, dass die PCM die Nitromoschusverbindungen inzwischen abgelöst haben.

Bei den **polybromierten Diphenylethern** wurden dagegen in Rhein- und Neckarfischen vergleichbar hohe Gehalte (bezogen auf Fett) nachgewiesen. Die Belastung der Barsche aus dem Schluchsee mit BDE 47 entsprach dem mittleren Gehalt in Bodensee-Barschen (2002: 0,10 mg/kg Fett). BDE 47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether) ist die Hauptkomponente in Fischen.

Bei Untersuchungen von Döbeln aus dem Schutterentlastungskanal (SEK), der auf der Höhe von Lahr in den Rhein mündet, wurde erstmals **Triclosan-methyl (TCM)** als neue Kontaminante in Fischen nachgewiesen. Triclosan-methyl wurde bisher u.a. im Abwasser von Schweizer Kläranlagen nachgewiesen. Als Entstehung wird der biologische Abbau von Triclosan durch Methylierung angenommen. Triclosan war jedoch in den Fischen aus dem SEK nicht detektierbar. Triclosan ist eine antimikrobiell wirksame Substanz mit einem breiten Wirkungsspektrum. Die häufigste Verwendung findet sie in verschiedenen Kosmetika, Seifen, Zahncremes sowie als Additiv zu Textilien und Folien, um diesen antibakterielle Eigenschaften zu verleihen. In den Fischen aus dem SEK war mit 1,55 mg/kg Fett der höchste mittlere Triclosan-methyl-Gehalt nachweisbar. Dagegen wiesen Rheinfische einen etwa 8-fach und Neckarfische einen 4-fach geringeren mittleren Gehalt mit Bezug auf Fett auf.