

Dr. Sarah Hangartner, Dr. Franz Dussy, Dr. Philippe Heim

# Thunfisch

## Rotfärbung, Ascorbinsäure-, Nitrit/Nitratgehalt und Histamingehalt

Anzahl untersuchte Proben: 16

Anzahl beanstandete Proben: 4 (25 %)

Beanstandungsgründe: Lebensmittelbetrug / künstlich gerötet (4)



### Ausgangslage

Die Familie der Thunfische umfasst mehrere Arten, die weltweit in den wärmeren Meeren, insbesondere im Pazifik und im Indischen Ozean vorkommen. Im Handel ist hierzulande vor allem der Gelbflossenthunfisch (*Thunnus albacares*) erhältlich.

Bevor der Speisefisch mit fester Textur und mildem Geschmack oft roh als Sushi oder kurz angebraten als Steak auf unseren Tellern landet, hat er in vielen Fällen eine lange Reise hinter sich, die nicht selten ein Jahr übersteigt. Hochwertiges Thunfischfleisch ist in frischem Zustand rot, wobei Qualitäts-Thunfisch bei minus 50 °C bis minus 60 °C gelagert werden muss, um die Farbe bei der Lagerung bestmöglich zu erhalten (Wang et al. 2022, <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/15/2315>).

Thunfische, die für den Sashimi- und Sushi-Markt bestimmt sind, werden oft von hochmodernen Fang- und Fabriksschiffen gefangen, an Bord verarbeitet und bei -60 °C schockgefrostet und erzielen auf dem Weltmarkt Spitzenpreise. Im Pazifik und Indischen Ozean werden Thunfische vor allem von lokalen Fischereiuunternehmen z.B. aus Vietnam oder den Philippinen mit kleinen oder mittelgrossen Booten gefangen, die die Fische anschliessend bei minus 20 °C einfrieren oder mittels Sole-Kühlung (Mischung von Eis und Meerwasser) lagern, bis sie die Fische nach mehreren Tagen einem grossen Mutterschiff übergeben oder sie auch selbst anlanden. Thunfisch, der bei minus 20 °C oder sogar bei Kühlschranktemperatur aufbewahrt wird, verfärbt sich mit der Zeit durch oxidative Prozesse bräunlich und verliert optisch rasch an Marktwert.

Eine beliebte und lukrative Form des Lebensmittelbetrugs ist deshalb die Umrötung mittels Kohlenmonoxids (CO) oder nitrit/nitrathaltigen Zusatzstoffen, beispielsweise Nitritpökelsalz, um weiterhin den Anschein frischer, qualitativ hochwertiger Ware zu erwecken. Die dabei entstehende Verbindung ist so sauerstoff- und temperaturstabil, dass sie selbst Kochprozesse übersteht.

Während sich CO direkt an den roten Muskelfarbstoff (Myoglobin) bindet, muss Nitrit oder Nitrat erst zu Stickstoffmonoxid (NO) umgewandelt werden. Danach bindet NO an Myoglobin unter Bildung von Nitrosomyoglobin, welches eine intensive Rotfärbung aufweist. Um die Umwandlung von Nitrit zu NO zu beschleunigen, wird Vitamin C (Ascorbinsäure) eingesetzt, was gleichzeitig dafür sorgt, dass Nitrit im Fisch oft nicht mehr nachweisbar ist. Wir untersuchen Thunfische deshalb nicht nur auf Nitrat und Nitrit, sondern auch auf NO und dessen Umwandlungsprodukt Lachgas (N<sub>2</sub>O). Ist im Thunfisch Lachgas und / oder NO nachweisbar, wurde der Fisch vorgängig mit einem nitrithaltigen Zusatzstoff behandelt.

In mehreren Ländern ausserhalb Europas ist die Behandlung von Thunfisch mit CO unter entsprechender Kennzeichnung (beispielsweise «Treated with Wood Smoke / Filtered Smoke / Carbon monoxide to preserve natural color» erlaubt, während die Behandlung mit nitrithaltigen Zusatzstoffen in den meisten Industrieländern verboten ist. Der Grund dafür liegt im internationalen Standardisierungs-Code Codex Alimentarius (speziell General Standard for Food Additives CXS 192-1995). Dieser Standard, auf dem die meisten nationalen Gesetze weltweit basieren, sieht eine Zulassung von Nitriten (E 250 / E 251) ausschliesslich für verarbeitete Fleischwaren (Pökelfleisch) vor.

Histamin ist ein wichtiger Verderbnisindikator bei frischem Thunfisch. Es entsteht vor allem durch den mikrobiellen Abbau der Aminosäure Histidin, insbesondere wenn der Fisch nicht ausreichend gekühlt wird. Da Thunfisch von Natur aus einen hohen Histidingehalt aufweist, kann sich bei falscher Lagerung relativ schnell Histamin bilden. Hohe Histaminkonzentrationen können auf eine unzureichende Kühlkette und eine fortgeschrittene mikrobielle Veränderung hinweisen. Zudem kann Histamin eine Lebensmittelvergiftung verursachen, die sich beispielsweise durch Hautrötungen, Kopfschmerzen, Übelkeit oder Herz-Kreislauf-Beschwerden äussern kann. Die Bestimmung des Histamingehalts dient daher sowohl der Beurteilung der Fischqualität als auch der Lebensmittelsicherheit.

## Untersuchungsziele

Ziel dieser Kampagne war die Überprüfung von frischem Thunfischfleisch auf unerlaubte Behandlung mit CO oder nitrithaltigen Zusatzstoffen sowie eine Prüfung auf den Verderbnisindikator Histamin. Zusätzlich war von Interesse, ob eine allfällige Behandlung mit Ascorbinsäure der guten Herstellungspraxis entspricht. Gleichzeitig ist ein Ascorbinsäure-Nachweis in vielen Fällen erfahrungsgemäss ein erster Hinweis auf eine Nitritbehandlung.

## Gesetzliche Grundlagen

Nitrithaltige Zusatzstoffe und Kohlenmonoxid sind gemäss Art. 1, Anhang 1a und Anhang 3 der Zusatzstoffverordnung (ZuV) sowie Art. 17 Abs. 2 der Verordnung des EDI über Lebensmittel tierischer Herkunft (VLtH) für unverarbeitete Fischereiprodukte nicht zugelassen. Zudem dürfen bei den Konsumentinnen und Konsumenten keine falschen Vorstellungen über die Qualität des Produkts geweckt werden (Art. 18 des Bundesgesetzes über Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände LMG).

Die Behandlung von Thunfisch mit Ascorbinsäure als Antioxidationsmittel ist prinzipiell erlaubt, weil damit oxidative Prozesse verzögert werden und die Haltbarkeit des Fleisches verlängert werden kann. Der europäische ständige Ausschuss für Pflanzen, Tiere, Nahrung und Futtermittel (PAFF) schätzt, dass dafür maximal 300 mg/kg Ascorbinsäure genügen. Höhere Werte hingegen entsprechen nicht mehr der guten Herstellungspraxis (GHP). Dieser Wert wurde in Anhang 3 der ZuV für nicht verarbeiteten Fisch (Thunfisch) übernommen.

| Parameter                                                  | Höchstwert / Entscheidungswert               |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Kohlenmonoxid (CO)                                         | 200 µg/kg (gemäss Infoschreiben BAG Nr. 115) |
| Lachgas (N <sub>2</sub> O, Indikator für Nitritbehandlung) | 20 µg/kg (Blindwert + Messunsicherheit)      |
| Vitamin C (Ascorbinsäure E300)                             | 300 mg/kg (Anhang 3 der ZuV)                 |
| Histamin (Verderbnis-Indikator)                            | 200 mg/kg (gemäss HyV)                       |

## Probenbeschreibung

16 Gelbflossen-Thunfischfilets, davon 14 gefrorene Proben, wurden hauptsächlich in Sushi-Restaurants sowie in zwei Fällen bei Grossverteilern im Kanton Basel-Stadt erhoben. Die Thunfischproben stammten aus China (4), Vietnam (4), Indonesien (1) und den Malediven (1). Bei sechs Proben war kein Herkunftsland angegeben, was in der Regel dem Umstand zu entnehmen ist, dass Restaurants die Fische nach Lieferung manchmal umpacken oder neu portionieren. Bei 13 der 16 Proben war das Fanggebiet (mittlerer Westpazifik FAO71, mittlerer Ostpazifik FAO77, Nordwestpazifik FAO61, westindischer Ozean FAO51 und ostindischer Ozean FAO57) deklariert. Bei zwei Proben konnten weder das Produktionsland noch das Fanggebiet in Erfahrung gebracht werden.

## Prüfverfahren

- Im Fleisch gebundenes CO oder NO wurde mit verdünnter Säure freigesetzt. Anschliessend wurden CO, NO und N<sub>2</sub>O mittels Headspace-GC/MS bestimmt (wissenschaftliche Publikation der Methode: F1000Research 2019, 8:711, <https://doi.org/10.12688/f1000research.19304.1>).
- Die Proben wurden mittels HPLC-PDA auf Nitrat, Nitrit und Ascorbinsäure (E300) geprüft.
- Histamin im Thunfisch wurde enzymatisch mit anschliessender fotometrischer Bestimmung analysiert (ELISA).

## Ergebnisse

- Vier Proben (25%) mussten aufgrund künstlicher Umrötung beanstandet werden. Auffällig war dabei, dass drei von vier Proben sowohl mit Kohlenmonoxid als auch mit nitrithaltigen Zusatzstoffen behandelt wurden. In der vierten Probe wurde ausschliesslich N<sub>2</sub>O und NO, also der Nachweis für eine Behandlung mit nitrithaltigen Zusatzstoffen nachgewiesen. Bei der Umrötung von frischem Fisch handelt es sich um einen Fall von Lebensmittelbetrug. Es muss erwähnt werden, dass NO dabei u.a. aufgrund seiner Reaktivität schlechter nachweisbar und zudem mit der verwendeten Methode auch analytisch schwieriger erfassbar ist. Kohlenmonoxid wurde im Bereich zwischen 440 und 1000 µg/kg festgestellt, wobei Konzentrationen bis zu 200 µg/kg als physiologisch normal gelten. Die N<sub>2</sub>O- und NO-Konzentrationen lagen im Bereich von 18 – 520 µg/kg bzw. 95–490 µg/kg. Auffällig war ebenso, dass alle vier Proben aus Vietnam und FA061/71/77 stammten. Von den Proben, bei welchen wir eine Herkunftsangabe hatten, stammten keine weiteren Proben aus Vietnam.
- Bei allen beanstandeten Proben handelt es sich um sogenannte «Tuna Saku», d.h. rechteckig zugeschnittene Thunfischblöcke, die vor allem für die japanische Küche bzw. Sushi/Sashimi produziert werden. Bei den übrigen 12 Proben waren nur zwei weitere als «Tuna Saku» bezeichnet. Da «Tuna Saku Blöcke» auf dem Weltmarkt wohl den höchsten Preis für Thunfischprodukte erzielen, ist hier ein Lebensmittelbetrug ökonomisch am attraktivsten.
- Nitrit konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, dass alles Nitrit im Fisch zu NO und anschliessend zu Nitrosomyoglobin umgesetzt worden ist.
- In den beanstandeten Proben war Nitrat in tiefen Konzentrationen (2.6 - 10.1 mg/kg) nachweisbar. Da in der Literatur natürliche Nitratgehalte bei Thunfischen im ähnlich tiefen Bereich beschrieben sind, sind diese Befunde für sich nicht auffällig. Der Nachweis von Nitrat stützt jedoch in den beanstandeten Fällen den N<sub>2</sub>O- bzw. NO-Befund. Bei den nicht beanstandeten Proben konnte kein Nitrat festgestellt werden.
- Die beanstandeten Proben wiesen Ascorbinsäure-Konzentrationen von 120 - 220 mg/kg auf. Bei den übrigen untersuchten Proben war Ascorbinsäure oberhalb des Spurenbereichs nicht nachweisbar. Die nachgewiesenen Konzentrationen lagen unterhalb des Entscheidungswerts von 300 mg/kg und wurden demnach nicht beanstandet. Der Nachweis von Ascorbinsäure untermauert jedoch den N<sub>2</sub>O-Befund, da Ascorbinsäure bei der illegalen Umrötung meist verwendet wird, um eine Nitritbehandlung zu verschleiern.
- Die vier beanstandeten Thunfischproben wurden auf Histamin als Verderbnisindikator untersucht, da die natürliche Farbe und somit ein Hinweis auf den Frischegrad der Ware mit der Umrötung nicht mehr möglich ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ergaben keine Hinweise auf verdorbene Ware.
- Bei den übrigen Proben (75%) wurden weder N<sub>2</sub>O / NO, CO, Nitrat noch Ascorbinsäure in Konzentrationen oberhalb des Spurenbereichs gemessen. Die Resultate ergaben dementsprechend keine Hinweise auf eine farbstabilisierende Behandlung.

## Massnahmen

Da die Importeure der beanstandeten Proben ihren Hauptsitz nicht im Kanton Basel-Stadt haben, wurden die Proben unter Einbezug der zuständigen Vollzugsbehörden beanstandet. Die Firmen sind in der Pflicht, ihre rechtlich vorgeschriebene Selbstkontrolle entsprechend anzupassen.

## Schlussfolgerungen

Die Umrötung von Thunfisch wird am Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt seit vielen Jahren kontrolliert. Nicht konforme bzw. umgerötete Proben stammen in den meisten Fällen aus Vietnam und aus den Fanggebieten FA071 und FA077. Oft sind Thunfisch-Stücke betroffen, die explizit für die Herstellung von Sushi oder Sashimi produziert werden (z. B. Tuna Saku).

Bereits vor zwei Jahren beobachteten wir eine Umrötung von Thunfisch mit sowohl CO als auch nitrit-haltigen Zusatzstoffen. Die aktuelle Marktkontrolle hat gezeigt, dass diese doppelte Behandlung deutlich zugenommen hat, da drei von vier Thunfischproben sowohl mit CO als auch mit nitrithaltigen Zusätzen behandelt waren. Zudem ist mit einer Beanstandungsrate von 25% auch wieder eine ausgeprägte Zunahme der Anzahl Fälle zu beobachten, die in den letzten Jahren eher auf einem konstanten, niedrigen Stand von ca. 9-15% Beanstandungen pro Marktkontrolle verharrte. Auch wenn die doppelte Behandlung mit farbstabilisierenden Mitteln auf den ersten Blick redundant erscheinen mag, könnten die Befunde beispielsweise mit dem Ergebnis mehrstufiger Handels- und Verarbeitungsketten erklärbar sein.

Obwohl bei den aktuell untersuchten, behandelten Thunfischen aufgrund des unauffälligen Histamingehalts nicht von einer Gesundheitsgefährdung ausgegangen werden kann, stellt die Umrötung von Thunfisch abgesehen vom Tatbestand des Lebensmittelbetrugs ein potenzielles Gesundheitsrisiko dar. Das Kantonale Laboratorium Basel-Stadt wird auch in Zukunft weitere Marktkontrollen bei Thunfisch durchführen.