

**Zum Problem der Kontamination von Fleischerzeugnissen  
mit polychlorierten Biphenylen (PCB) und polychlorierten  
Dibenzo-p-dioxinen bzw. -furanen (PCDD/F)**

**Faktor: Gewürze**

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Silvia Kleinhenz  
aus Bad Brückenau

Würzburg 2009

Eingereicht am:  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: .....  
2. Gutachter: .....  
der Dissertation

1. Prüfer: .....  
2. Prüfer: .....  
3. Prüfer: .....  
des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....  
Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

Die Adalbert-Raps-Stiftung in Kulmbach hat das Zustandekommen dieser Dissertation durch ein großzügiges Stipendium unterstützt. Deshalb widme ich diese Dissertation dem Andenken des verstorbenen Gründers der Adalbert-Raps-Stiftung, Herrn Adalbert Raps, mit Dankbarkeit.

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Schreier, Lehrstuhlinhaber des Lehrstuhls Lebensmittelchemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, am Max Rubner-Institut (MRI), Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel (ehemals Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BfEL)) am Standort Kulmbach angefertigt. Die experimentellen Arbeiten wurden im Zeitraum von Juni 2006 bis Mai 2007 in Kulmbach am MRI durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. P. Schreier möchte ich für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und für die Freiheit, die Arbeit weitestgehend nach meinen Vorstellungen zu gestalten, danken.

Dem ehemaligen Leiter des Institutes für Chemie und Physik der BfEL Kulmbach, Herrn Dir. u. Prof. Dr. K.-O. Honikel, und dem derzeitigen Leiter des Forschungsbereiches für Chemische und Physikalische Analytik des MRI, Herrn WD Dr. F. Schwägele, danke ich für die Ermöglichung der Durchführung der experimentellen Arbeiten am MRI, die stete Diskussionsbereitschaft sowie die Ermöglichung der Teilnahme an Tagungen und Workshops.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. K.-H. Schwind für die Betreuung der Arbeit, die zahlreichen Ideen, die anregenden Diskussionen und für viele gute Ratschläge.

Dr. W. Jira möchte ich für die Einweisung in das Arbeiten mit GC/HRMS-Geräten und die Erörterungen fachlicher Probleme danken. Frau R. Eichner und Frau G. Mundil gilt mein Dank für die Einarbeitung in die Probenaufarbeitung zur Dioxin- und PCB-Analytik.

Außerdem möchte ich mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des MRI und im Besonderen bei den Mitarbeitern der Radiologie für die herzliche Aufnahme im Team bedanken.

Auch möchte ich noch einmal all denen „Danke“ sagen, die zu der guten Atmosphäre im Institut beigetragen haben und immer ein offenes Ohr für mich hatten. Vor allem bedanke ich bei meinen ehemaligen Kollegen Frau Dr. K. Ziegenhals, Frau Dr. S. Andrée, Herrn Dr. S. Münch und Herrn Dr. S. Fischer für die entstandene Freundschaft. Besonders erwähnen möchte ich Frau R. Eichner, Frau G. Mundil, Frau G. Eigner und Frau E. Prell, die mir während dieser Zeit gute Freunde geworden sind.

Ich denke immer wieder gerne an die Zeit in Kulmbach zurück!

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für ihre Unterstützung und dafür, dass sie mir diesen Weg ermöglicht hat.

# Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen.....	IV
Erläuterungen.....	VI
Verzeichnis der Abkürzungen.....	VII
Zusammenfassung.....	X
Summary.....	XII
1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Kenntnisstand.....	3
2.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane.....	3
2.1.1 Nomenklatur und Struktur.....	3
2.1.2 Bildung und Quellen.....	4
2.1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften.....	5
2.1.4 Toxikologie.....	5
2.1.5 Umweltverhalten.....	6
2.1.6 Abbau und Abbauprodukte.....	7
2.1.7 Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF).....	9
2.2 Polychlorierte Biphenyle.....	11
2.2.1 Geschichte der Herstellung.....	11
2.2.2 Struktur und Nomenklatur.....	12
2.2.3 Bildung und Quellen.....	14
2.2.4 Physikalische und chemische Eigenschaften.....	14
2.2.5 Toxikologie.....	15
2.2.6 Einsatz und Entsorgung.....	15
2.2.7 Umweltverhalten.....	16
2.2.8 Abbau und Abbauprodukte.....	17
2.2.9 Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF).....	18
2.3 Eintrag in die Nahrungskette.....	19
2.4 Rechtliche Beurteilung in Deutschland und der EU.....	22
2.5 Gewürze und Kräuter.....	23
2.5.1 Einteilung.....	24
2.5.2 Herkunft.....	25
2.5.3 Verarbeitungsprozesse nach der Ernte.....	27
2.5.4 Einsatz.....	28
2.6 Extrakte.....	29
3. Ergebnisse und Diskussion.....	30
3.1 Dioxine und PCB in Fleisch und Fleischerzeugnissen.....	30
3.2 Untersuchung von Produktionsmaschinen als mögliche Kontaminationsquellen.....	34
3.3 Dioxine und PCB in Gewürzen.....	36

---

3.3.1 Adaption und Automatisierung der PCB- und PCDD/F-Analytik zur Untersuchung von Gewürzen .....	38
3.3.2 Ergebnisse der Dioxin- und PCB- Untersuchung einer großen Gewürz-Palette.....	40
3.3.3 Dioxin- und PCB-Gehalte in Kräutern.....	44
3.3.3.1 Einfluss der Trocknungsmethode auf die Dioxin- und PCB-Gehalte in Kräutern.....	45
3.3.3.2 Einfluss von Erntezeitpunkt bzw. Erntejahr auf den Dioxin- und PCB-Gehalt von Kräutern.....	51
3.3.3.3 Einfluss von Wachstumsstadium auf den Dioxin- und PCB-Gehalt von Kräutern.....	53
3.3.3.4 Einfluss des Standortes der Kräuter auf deren Dioxin- bzw. PCB-Gehalt.....	57
3.3.3.5 Ursachensuche für die höheren PCB-Gehalte der Kräuter am Standort 5.....	59
3.3.4 Untersuchung von Veränderungen im Dioxin- bzw. PCB-Gehalt in Paprikagewürzen infolge Räu- cherung bzw. Extrakterstellung mit organischen Lösungsmitteln.....	61
3.3.5 Verhalten von Dioxinen und PCB während CO <sub>2</sub> -Extraktion zur Herstellung von Gewürz- extrakten.....	62
3.4 Schlussfolgerung.....	66
4 Experimentalteil.....	67
4.1 Material.....	67
4.1.1 Chemikalien.....	67
4.1.2 Lösungsmittel.....	67
4.1.3 Standardlösungen.....	67
4.1.4 Geräte.....	69
4.1.4.1 Glasgeräte.....	69
4.1.4.2 Analytische und Labor-Geräte.....	69
4.1.4.3 Andere Geräte.....	70
4.1.5 Herkunft der Proben.....	70
4.1.5.1 Gewürze und Kräuter.....	70
4.1.5.1.1 Kräuter, die nicht industriell getrocknet oder bearbeitet wurden.....	70
4.1.5.1.2 Kräuter von Anbauunternehmen.....	71
4.1.5.1.2.1 Anbauunternehmen in Aschersleben.....	71
4.1.5.1.2.2 Anbau-Unternehmen in Straubing.....	73
4.1.5.1.2.3 Anbau-Unternehmen in Schwebheim.....	74
4.1.5.2 Fleisch und Fleischerzeugnisse.....	75
4.2 Methoden.....	75
4.2.1 Grundzüge der Analytik für PCDD/F und PCB in der Matrix Fleisch.....	76
4.2.2 Grundzüge der Analytik für PCDD/F und PCB in Gewürzen.....	76
4.2.3 Probenaufarbeitung.....	76
4.2.3.1 Probenvorbereitung.....	76
4.2.3.2 Extraktion.....	77
4.2.3.3 Gelpermeationschromatographie.....	77
4.2.3.4 Reinigen über Florisil.....	78
4.2.3.5 Reinigen von Gewürz- und Kräuterproben über Schwefelsäuresäulen.....	78
4.2.3.6 Fraktionierung auf einer Aktivkohlesäule.....	78

---

4.2.3.7 Letzte Arbeitsschritte bis zur Messung mittels HRGC-HRMS.....	79
4.2.4 Quantifizierung mit HRGC-HRMS.....	79
4.2.5 Qualitätssicherung.....	80
4.2.5.1 Identifikations- und Quantifikationskriterien.....	80
4.2.5.2 Chromatographische Trennung.....	80
4.2.5.3 Methodvalidierung.....	83
4.2.5.3.1 Überprüfung der einzelnen Aufarbeitungsschritte.....	83
4.2.5.3.1.1 Gefriertrocknung.....	83
4.2.5.3.1.2 Büchi-Mühle.....	83
4.2.5.3.1.3 Accelerated Solvent Extractor.....	84
4.2.5.3.1.4 Gelpermeationschromatographie.....	84
4.2.5.3.1.5 Festphasenextraktion über Florisil.....	84
4.2.5.3.1.6 Festphasenextraktion über Schwefelsäuresäulen.....	85
4.2.5.3.1.7 Fraktionierung über Aktivkohlesäule.....	86
4.2.5.3.2 Dotierung von Realproben mit unmarkierten Kongeneren.....	86
4.2.5.3.3 Reproduzierbarkeit.....	88
4.2.5.3.4 Referenzstandards.....	88
4.2.5.3.5 Wiederfindungsraten.....	89
4.2.5.3.6 Nachweisgrenzen.....	89
4.2.5.3.7 Blindwerte.....	90
5 Strukturmatrix.....	91
6 Literatur.....	95
7 Anhang	

## Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Dissertation wurden bereits an folgenden Stellen veröffentlicht:

### *Originalpublikationen:*

Kleinhenz, S., Jira, W., Schwind, K.-H., **Dioxin and polychlorinated biphenyl analysis: Automation and improvement of clean-up established by example of spices**, Molecular Nutrition & Food Research, 2006, 50, 362-367.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **PCDD/PCDF and dioxin-like PCB in spices**, Organohalogen Compounds, 2006, 68, 1902-1904.

Schwind, K.-H., Jira, W., Kleinhenz, S., **Dioxine und dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (PCB) in Futtermitteln und Fleischerzeugnissen**, Fleischwirtschaft 2007, 87, 94-97.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **PCB- und Dioxin-Gehalte in Gewürzen – Ursachen und Auswirkungen auf die PCB- bzw. Dioxin-Belastung in Fleischerzeugnissen**, Fleischwirtschaft 2007, 87, 95-98.

### *Posterbeiträge:*

Kleinhenz, S., Jira, W., Schwind, K.-H., **Dioxin and PCB Analysis – Automation of clean-up steps**, 25<sup>th</sup> Anniversary Chair of Food Chemistry "Food chemistry - link between chemistry, biology and medicine", Würzburg, Oktober 2005.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **Dioxin- and PCB-Analysis – Improvement in the clean-up of spices**, 25<sup>th</sup> Anniversary Chair of Food Chemistry "Food chemistry - link between chemistry, biology and medicine", Würzburg, Oktober 2005.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., Honikel, K.-O., **WHO-PCB-TEQ of Herbs from different origins**, International Congress of Meat Science and Technology (ICoMST), Dublin, August 2006.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **PCDD/PCDF and dioxin-like PCB in spices**, 26th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2006), Oslo, August 2006.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **Einfluss verschiedener Trocknungsmethoden auf den Gehalt von polychlorierten Biphenylen und Dioxinen in Kräutern**, 35. deutscher Lebensmittelchemikertag 2006, Dresden, September 2006.

*Vorträge:*

Kleinhenz, S., Honikel, K.-O., Schwind, K.-H., **Zum Vorkommen von Dioxinen und polychlorierten Biphenylen in Gewürzen**, Meeting der Adalbert-Raps-Stiftung, Wirsberg, November 2005.

Kleinhenz, S., Schwind, K.-H., **PCB und Dioxine aus Gewürzen als Kontaminationsquelle in Fleischerzeugnissen?**, 42. Kulmbacher Woche, 17./18. April 2007.

## Erläuterungen

- Die im Abschnitt 5 aufgeführte Strukturmatrix fasst die analysierten Verbindungen der PCB und PCDD/F im Überblick zusammen.
- Die abgebildeten Spektren und Chromatogramme wurden unter Verwendung der Originaldaten erstellt.
- Mit RV werden die Literaturstellen abgekürzt, die im Verzeichnis der Rechtsvorschriften im Anschluss an das Literaturverzeichnis angeführt sind.

## Verzeichnis der Abkürzungen

ADI	Acceptable Daily Intake
AK	Arbeitskräfte
ASE	accelerated solvent extraction – beschleunigte Lösemittlextraktion
B27	Bundesstraße 27
BfEL	Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BGBI	Bundesgesetzblatt
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BImSchV	Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
BMVEL	Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCMS	Committee on Challenges of modern Society
ChemVerbotsV	Chemikalien-Verbotsverordnung
cm	Zentimeter
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CONTAM	wissenschaftliches Gremium für Kontamination in der Lebensmittelkette
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
d.h.	das heißt
dl	dioxin-like – dioxinähnlich
DLG	Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft
DNA	deoxyribonucleic acid - Deoxyribonukleinsäure
EFSA	European Food Safety Authority – Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Electron Ionization – Elektronenstoß-Ionisation
EPA	United States Environmental Protection Agency
et al.	et alii
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
EG	Europäische Gemeinschaft
eV	Elektronenvolt
FC 43	Perfluorotributylamin
g	Gramm
GC	Gaschromatograph, Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde

---

HpCB	Heptachlorierte Biphenyle
HpCDD	Heptachlor-dibenzo-p-dioxin(e)
HRGC	High Resolution Gas Chromatography – Kapillargaschromatographie
HRMS	high resolution mass spectrometry – hochauflösende Massenspektrometrie
HxCB	Hexachlorierte Biphenyle
HxCDD	Hexachlor-dibenzo-p-dioxin(e)
IARC	International Agency of Research on Cancer
i-TEF	internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (NATO)
i-TEQ	internationale Toxizitätsäquivalentkonzentraion (NATO)
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
kg	Kilogramm
km	Kilometer
Konz.	Konzentration
l	Liter
LC	liquid chromatography
LD <sub>50</sub>	mittlere letale Dosis, bei der die Hälfte der Versuchstiere stirbt
LfU	Landesamt für Umwelt
LOD	limit of detection - Nachweisgrenze
LOQ	limit of quantification - Bestimmungsgrenze
m	Meter
mg	Milligramm
MID	Multiple Ion Detection
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
MS	Mass Spectrometry, Mass Spectrometer – Massenspektrometrie, Massenspektrometer
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
N	normal
n	Anzahl
NATO	North Atlantic Treaty Organization
n. Chr.	Nach Christus
ndl	non-dioxin-like – nicht dioxinähnlich
ng	Nanogramm
NIST	National Institute of Standards and Technology
Nr.	Nummer
NWG	Nachweisgrenze
o-	ortho-
OCDD	Octachlor-dibenzo-p-dioxin
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine

---

PCDD/F	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCT	polychlorierte Terphenyle
PeCB	Pentachlorierte Biphenyle
PeCDD	Pentachlor-dibenzo-p-dioxin(e)
pg	Picogramm
ppq	parts per quadrillion – Teile pro Trillion
ppt	parts per trillion – Teile pro Billion
rel.	relative
s	Sekunde
S.	Seite
SIM	Selected Ion Monitoring
SIR	Selected Ion Recording
Syn.	Synonym
t	Tonne
TetraCB	Tetrachlorierte Biphenyle
TCDD	Tetrachlor-dibenzo-p-dioxin(e)
TD <sub>50</sub>	tumoric dose fifty – Dosis, die bei der die Hälfte der Versuchstiere einen Tumor erzeugt
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsäquivalentkonzentration
TriCB	Trichlorierte Biphenyle
USA	United States of America
UV	ultraviolett
v. Chr.	Vor Christus
VC	Vinylchlorid
WHO	world health organisation - Weltgesundheitsorganisation
X	Mittelwert
z.B.	zum Beispiel
µg/kg	Mikrogramm pro Kilogramm
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
°C	Grad Celsius
%	Prozent

## Zusammenfassung

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass Fleischerzeugnisse höhere Gehalte an polychlorierten Biphenylen (PCB) und polychlorierten Dibenzop-dioxinen bzw. polychlorierten Dibenzofuranen (PCDD/F) aufweisen als das unverarbeitete Fleisch selbst. Aufgrund dessen war es Ziel dieser Arbeit, mögliche Kontaminationsquellen für diese Substanzen in Fleischerzeugnissen zu finden.

Als Einstieg in die Thematik wurden Bratwurstproben auf ihren WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ untersucht. Dabei hat man auch Produktionsgeräte für Fleischerzeugnisse auf ihr Potential geprüft, diese mit den genannten Substanzen zu kontaminieren.

Bei den weiteren Arbeiten wurde besonderes Augenmerk auf die Untersuchung von verschiedenen Gewürzen und Gewürzextrakten gelegt. Wiesen Gewürze Kontaminationen mit den genannten Stoffen auf, wurde möglichen Ursachen nachgegangen. Eine weitere, wichtige Fragestellung war in diesem Zusammenhang, ob und in welchem Ausmass PCBs und Dioxine durch die Extraktion der Gewürze mit organischen Lösemitteln bzw. überkritischem CO<sub>2</sub> in den Extrakt übergehen können.

Die Bestimmung der WHO-PCDD/F- bzw. WHO-PCB-TEQ in Gewürzen erfolgte nach einem von uns speziell für Gewürze entwickeltem, aufwendigem Clean-Up mittels Kapillargaschromatographie und anschließender hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC-HRMS).

Die Abtrenn- und Aufreinigungsschritte umfassten (i) Gefriertrocknung, (ii) Homogenisation mit Zusatz an internem Standard, (iii) Separierung mittels beschleunigter Lösemittlextraktion; (iv) verschiedene nacheinander geschaltete Flüssigchromatographie-Schritte (Gelpermeation; Florisil; schwefelsaures Kieselgel; Aktivkohle).

Zusammenfassend lässt sich an Einzelergebnissen festhalten:

- ☑ Aufgrund der Untersuchung von Bratwurstproben (aus einem Zeitraum von zwei Jahren) waren betriebsspezifische Ursachen wie Betriebseinrichtungen - z.B. veraltete Geräte oder ähnliches - für eine Kontamination von Fleischerzeugnissen mit PCB oder Dioxinen nicht grundsätzlich auszuschließen. Sie sind aber wenig wahrscheinlich.
- ☑ Lediglich bei der Verwendung von über 40 Jahre alten Geräten ergab sich eine Tendenz zur Kontamination von Fleischerzeugnissen mit PCB, aber nicht mit Dioxinen.
- ☑ Bei der Untersuchung von Gewürzen wurde festgestellt, dass Blattgewürze tendenziell höhere PCB- und Dioxingehalte aufweisen als andere Gewürzarten.
- ☑ Weder das Erntejahr noch der Erntezeitpunkt (unterschiedliche Wachstumsstadien) sind ausschlaggebend für eine stark variierende Kontamination mit den Analyten.
- ☑ Bei Aufschlüsselung der einzelnen Proben nach deren Herkunft zeigte sich, dass eine Kontamination standortspezifisch hervorgerufen werden kann.
- ☑ Die Trocknung (in verschiedenen Varianten) und weitere bei Blattgewürzen gängige Verarbeitungsschritte sind aufgrund der erzielten Ergebnisse als Ursache für die höheren PCB- bzw. Dioxingehalte in Blattgewürzen auszuschließen.

- ☑ Die Untersuchung von Gewürzextrakten zeigte, dass bei einer CO<sub>2</sub>-Extraktion PCB und Dioxine zu einem geringeren Grad im Extrakt angereichert werden, als dies bei einer Fest-Flüssigextraktion mit organischen Lösemitteln der Fall ist.

Insgesamt betrachtet, kann die Verwendung von naturbelassenen, höchstens getrockneten Gewürzen zu keiner derartigen Kontamination von Fleischerzeugnissen mit PCB oder Dioxinen führen, dass die damit hergestellten Produkte aufgrund einer Überschreitung der gesetzlichen Höchstwerte beanstandet werden würden. In einem Rechenmodell ließ sich zeigen, dass bei der Herstellung von Fleischerzeugnissen die Verwendung von Gewürzextrakten, die mit organischen Lösungsmitteln hergestellt wurden, einen höheren Eintrag an PCB und Dioxinen im fertigen Fleischerzeugnis hervorruft als dies bei entsprechender Produktion mit naturbelassenen Gewürzen (bei üblichen Einsatzmengen) der Fall ist. Bei Flüssig-CO<sub>2</sub>-Extrakten hingegen fand im Vergleich zu naturbelassenen Gewürzen ein geringerer Eintrag an PCB und Dioxinen statt.

## Summary

Previous investigations have already shown that meat products contain higher levels of polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated dibenzo-p-dioxines or polychlorinated dibenzofuranes (PCDD/F) than raw meat itself. Hence, the aim of this work was to find out potential sources of the contamination with these substances in meat products.

We started our project with the analysis of sausages (Bratwurst) determining the content of WHO-PCB- and WHO-PCDD/F-TEQ. In addition, we checked the meat products manufacturing equipments, in order to evaluate their potential to contaminate the products with the mentioned environmental pollutants.

Thereafter, we focused our work on the analysis of different spices and spices extracts. If contamination of the spices with the organohalogen compounds occurred, the reasons had to be found out. Another important question was to clarify, whether or at which extent a crossing over of PCBs and dioxins occurs by the extraction of spices using solvent or supercritical CO<sub>2</sub> extraction, respectively.

The determination of WHO-PCB- and WHO-PCDD/F-TEQ in spices was carried out employing an extensive clean-up, specifically developed by us for spices, by high resolution gas chromatography and subsequent high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). Separation and enrichment of the target compounds were achieved by a number of liquid chromatographic steps, i.e. (I) lyophilising the sample material; (ii) homogenisation and addition of an internal standard; (iii) liquid chromatography (gel permeation; florisil; sulphuric acid silica gel; active charcoal).

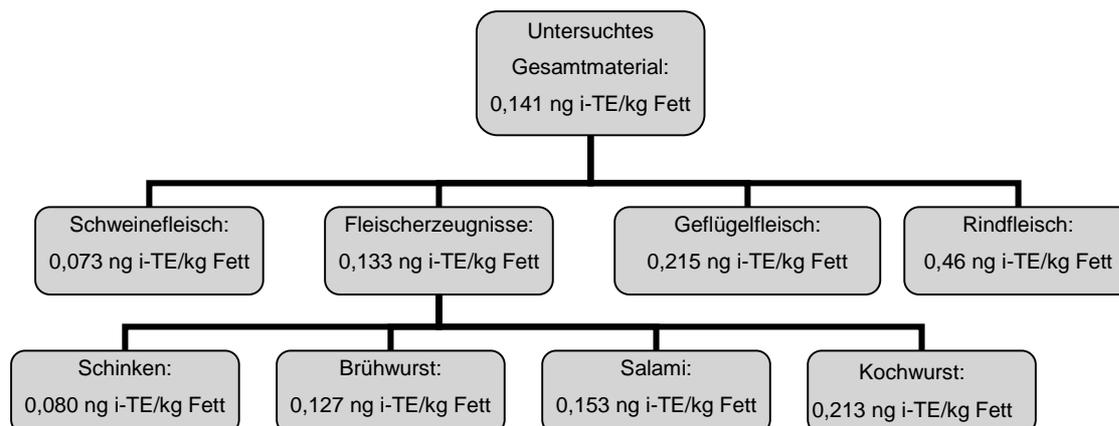
Following results and conclusions can be summarized:

- ☑ Based on the analyses of sausages (of a two-years period) company-specific reasons for a contamination with PCB or dioxins cannot be excluded. But in fact, these reasons (such as installations and meat products manufacturing equipments) are considered to be less probable.
- ☑ Old equipments, 40 or more years old, appeared to be able to contaminate the processed meat products with PCB, but not with dioxins.
- ☑ Results obtained by our studies of spices revealed the tendency that herbs show a higher PCB and dioxin content than other types of spices.
- ☑ Neither the harvesting year nor the harvesting time (different growth stages) seem to determine the high variability observed in the contents of the contaminants.
- ☑ Classifying the results according to their provenance, the location was found to be a key factor.
- ☑ The different manufacturing processes, including the critical drying phase, were excluded as a source of contamination with PCB and dioxins in herbs.
- ☑ CO<sub>2</sub>-extraction of spices showed reduced levels on PCB and dioxins in comparison with those observed after conventional extraction using organic solvents.

Summarizing, we can affirm that the use of spices, genuine or dried, in the manufacturing of meat products does not increase the levels of PCB or dioxins in such a way that they would exceed the legal requirements. Using a mathematical model we showed that the PCB and dioxin levels are higher than using genuine spices, when in the manufacturing of meat products spice extracts obtained by a conventional extraction method with organic solvents are used. The PCB and dioxins levels in meat products were lower when spice CO<sub>2</sub>-extracts were used instead of genuine spices.

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Entsprechend den gesetzlichen Anforderungen werden Lebensmittel kontinuierlich und intensiv auf die unterschiedlichsten Schadstoffe und Rückstände untersucht. Dabei stehen bei pflanzlichen Lebensmitteln vor allem Pestizidrückstände und Umweltkontaminanten im Fokus. Da sich diese meist im Fettanteil von Lebensmitteln anreichern, stehen zwangsläufig besonders fettreiche Lebensmittel im Vordergrund. Pflanzliche Lebensmittel werden aber auch bei der Verarbeitung von tierischen Lebensmitteln eingesetzt, z.B. Gewürze in Fleischwaren. Durch die Ergebnisse von Hecht und Blüthgen (1998a und b) (Abbildung 1) ist bekannt, dass die Dioxingehalte je nach untersuchter Fleischart in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen liegen. So wurden in Schweinefleisch im Median die niedrigsten Dioxingehalte ermittelt, gefolgt vom Geflügelfleisch und Rindfleisch. Auffallend ist, dass bei Fleischerzeugnissen die Dioxingehalte höher liegen als z.B. für unverarbeitetes Schweinefleisch, das den Hauptgrundstoff für Fleischerzeugnisse darstellt. Im Fleisch liegt der Median etwa 1,2 bis 2-fach niedriger als bei Fleischerzeugnissen. Da viele Fleischerzeugnisse geräuchert werden, hat man die Erhöhung der Dioxinwerte zum Teil auf diesen Prozess zurückgeführt (Ziegenhals, 2008)



**Abbildung 1: Dioxingehalte in verschiedenen unverarbeiteten Fleischarten sowie in Fleischerzeugnissen (Hecht und Blüthgen, 1998b), i-TEQ = internationale Toxizitäts-Äquivalente**

Auch bei unseren ersten orientierenden Untersuchungen (Probenzahl etwa 25 bis 30 je Probenart) zum PCB-Gehalt von Fleisch und Fleischerzeugnissen erhielten wir ähnliche Ergebnisse (Schwind et al., 2007): In Fleischerzeugnissen können etwa fünfmal so hohe PCB-Gehalte (Median: 1,065 ng/kg) auftreten als im unverarbeitetem Fleisch.

Die genannten Resultate weisen deutlich auf einen Neueintrag von PCB während des Verarbeitungsprozesses hin. Möglicherweise steht diese Kontamination in ursächlichem Zusammenhang mit den in Fleischprodukten verarbeiteten Gewürzen. Als weitere

Kontaminationsquelle sind die bei der Verarbeitung eingesetzten Maschinen und/oder Zusatzstoffe in den Fleischerzeugnissen (z.B. Räucherung, Räuchersalze etc.) in Betracht zu ziehen.

Da auf diesem Gebiet bislang noch keine belastbaren Untersuchungen durchgeführt wurden, sollten im Rahmen dieser Arbeit neben der Überprüfung von möglichen Kontaminationsquellen während der Produktion von Fleischerzeugnissen vor allem PCB- und Dioxin-Gehalte in Gewürzen untersucht werden. Dabei sollten aus Repräsentativitätsgründen die Gewürze mit den höchsten Verkaufs- und Verbrauchszahlen im Vordergrund stehen.

Wiesen Gewürze Kontaminationen mit diesen Organochlorverbindungen (Dioxine und PCB) auf, dann sollte möglichen Ursachen nachgegangen werden: Zu einer Kontamination könnte neben den atmosphärisch bedingten Einträgen bei Dioxinen bzw. den Einträgen durch Immissionsstaubpartikel oder die Beaufschlagung mit Bodenpartikeln durch Niederschläge bei den PCB auch die Verwendung von Maschinen älterer Bauart und älteren Baujahrs während der Gewürzproduktion und -verarbeitung beitragen.

Aufgrund des zunehmenden Einsatzes von Extrakten war in diesem Zusammenhang auch zu klären, ob und zu welchem Anteil PCBs und Dioxine durch die Extraktion der Gewürze mit überkritischem CO<sub>2</sub> bzw. organischen Lösungsmitteln in den Extrakt übergehen können.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

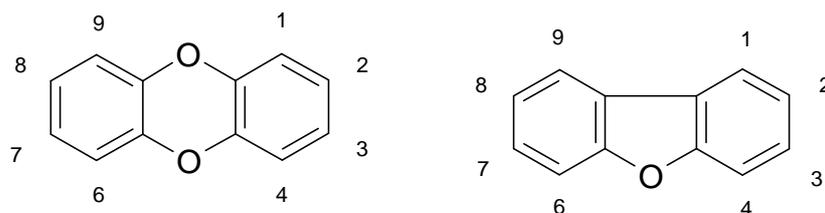
Dioxine (Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane) werden entweder bei Verbrennungsprozessen gebildet oder entstehen als unerwünschte Nebenprodukte in chemischen Prozessen mit chlorhaltigen Komponenten. Bis etwa Ende der 70er Jahre waren Dioxine in der Öffentlichkeit lediglich aufgrund von Massenvergiftungen z.B. durch Anwendung des Entlaubungsmittels Agent Orange oder durch Unfälle in der chemischen Industrie (Seveso) bekannt. Heute kommt der Öffentlichkeit bei dem Begriff „Dioxin“ häufig die Dioxin-Vergiftung des ukrainischen Präsidenten Viktor Juschtschenko im September 2004 ins Gedächtnis. Bei ihm wurde in Blut- und Gewebeproben eine etwa 1000fache Überschreitung der Empfehlungen der WHO festgestellt.

#### 2.1.1 Nomenklatur und Struktur

Der Begriff „Dioxin“ wird im Allgemeinen mit 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin in Verbindung gebracht, das 1976 bei einem Unfall im italienischen Seveso bei der Produktion eines Chlorphenols freigesetzt worden war. Das Besondere an dem Begriff „Dioxin“ ist, dass er nicht nur eine Einzelsubstanz umfasst, sondern für eine ganze Stoffklasse steht, die ein identisches aromatisches Kohlenstoffgrundgerüst aufweist. Die Einzelverbindungen in dieser Stoffgruppe werden als Kongenere bezeichnet. In der Chemie versteht man unter Dioxinen die systematische Bezeichnung für Verbindungen eines heterozyklischen Ringsystems mit 4 Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatomen ( $C_4H_4O_2$ ) (Landolt-Börnstein, 2008): Das 1,4-Dioxin, das jedoch im Gegensatz zu den Verbindungen mit ankondensierten Benzolringen - den Dibenzo-p-dioxinen bzw. Dibenzo[1,4]dioxinen – fast keine praktische Bedeutung besitzt, gilt als einfachster Vertreter der Dioxine.

Da die chlorierten Derivate die bekanntesten Kongenere in der Stoffklasse der halogenierten Dibenzo-p-dioxine darstellen, wird der Begriff „Dioxine“ in dieser Arbeit für die Gruppe der polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und auch für die Gruppe der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) verwendet.

Die PCDD bestehen in ihrer Grundstruktur aus zwei Benzolringen, die über zwei Sauerstoffatome miteinander verbrückt sind. Sie stellen daher trizyklische, nahezu planare aromatische Ether dar (Abbildung 2).



**Abbildung 2: Allgemeine Strukturformel der PCDD (links) und der PCDF (rechts).**

Die PCDF enthalten dagegen nur ein Sauerstoffatom und besitzen damit keine Dioxin-Heterozyklus-Struktur im Molekülzentrum (Abbildung 2), sondern ein zentrales Furan-Grundgerüst. Bei den

Stoffklassen PCDD und PCDF (PCDD/F) können die Wasserstoffatome durch Chloratome an den beiden aromatischen Ringen in den Positionen 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 und 9 substituiert sein.

Durch Substitution der Wasserstoffatome mit Chloratomen ergibt sich bei den PCDD eine Anzahl von insgesamt 75 möglichen Kongeneren. Bei den PCDF sind hingegen 135 Kongenere möglich. Die PCDD und die PCDF werden nach ihrem Chlorierungsgrad jeweils in acht Homologengruppen unterteilt (Tabelle 1).

**Tabelle 1: Eingruppierung der Dioxine und Furane nach ihrem Chlorierungsgrad**

Abkürzung	Bezeichnung
	PCDD (Dioxine)
MCDD	Monochlordibenzo-p-dioxin
DCDD	Dichlordibenzo-p-dioxin
TrCDD	Trichlordibenzo-p-dioxin
TCDD	Tetrachlordibenzo-p-dioxin
PeCDD	Pentachlordibenzo-p-dioxin
HxCDD	Hexachlordibenzo-p-dioxin
HpCDD	Heptachlordibenzo-p-dioxin
OCDD	Oktachlordibenzo-p-dioxin
	PCDF (Furane)
MCDF	Monochlordibenzofuran
DCDF	Dichlordibenzofuran
TrCDF	Trichlordibenzofuran
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
OCDF	Oktachlordibenzofuran

Bezeichnet werden die einzelnen Kongenere üblicherweise durch rationale Bezifferung nach der IUPAC-Nomenklatur, bei der die Chloratome entsprechend ihrer Position (Abbildung 2) vor den jeweiligen Abkürzungen (Tabelle 1) genannt werden. Allerdings existiert nach Ballschmiter und Zell (1980) eine Nomenklatur, die PCDD mit D und PCDF mit F bezeichnet und diese zusätzlich nach ansteigendem Chlorierungsgrad, abhängig von der Stellung der Chloratome, durchnummeriert. Diese Bezeichnungsweise hat sich in der Praxis allerdings nicht gegen die IUPAC-Nomenklatur durchgesetzt.

### 2.1.2 Bildung und Quellen

Im Allgemeinen sind Dioxine nur in Verbindung mit Unfällen der chemischen Industrie in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Vermutlich das bekannteste Beispiel hierfür ist, wie oben bereits erwähnt, die Freisetzung von entsprechenden Rückständen aus der Trichlorphenolproduktion aufgrund eines ungesteuerten Reaktionsablaufes im Jahr 1976 in Italien. In diesem speziellen Fall wurde bei der

Herstellung von chlorierten Phenolen als Nebenprodukt 2,3,7,8-TCDD gebildet. Deshalb wurden nicht nur große Mengen an Trichlorphenol, sondern gleichzeitig auch erhebliche Anteile an 2,3,7,8-TCDD freigesetzt und kontaminierten Umwelt und Bewohner des benachbarten Dorfes Seveso. Dieser Fall soll exemplarisch zeigen, dass die Ursache zum Teil erheblicher Mengen an Dioxinen in der Umwelt in solchen Unfällen liegt. Weitere Beispiele für unkontrollierte chemische Produktionsprozesse, die zur Freisetzung von Dioxinen führten, sind Mosanto (1949), BASF AG (1953, 1954), Dow Chemical (1964) oder auch Binghamton (1990) (Oehme, 1998).

Weiterhin können Dioxine als chorhaltige Nebenprodukte bei der chemischen Reinigung mit chlorhaltigen Lösungsmitteln, bei der Metallveredelung und bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln gebildet werden. Anfang des 20. Jahrhunderts war eine Hauptquelle für Dioxine die großtechnische Chloralkali-Elektrolyse. Dioxine können außer bei industriellen Prozessen auch bei Verbrennungsprozessen gebildet werden. So entstehen Dioxine bei allen unvollständigen Verbrennungen (Temperaturen > 150°C) in Anwesenheit von Chlor. Insbesondere sind an dieser Stelle Müllverbrennungsanlagen, die nicht nach neuestem technischen Standard arbeiten, zu nennen. Dabei können Dioxine auf mindestens drei Wegen freigesetzt werden: PCDD/F können aus Vorläuferverbindungen wie polychlorierten Phenolen oder Benzolen dimerisieren, aus atomarem oder molekularem Kohlenstoff neu synthetisiert werden oder bereits im Ausgangsmaterial vorhanden sein und durch die Verbrennung mit den Emissionen ausgetragen werden (Oehme, 1998). Wird jedoch eine Verbrennungstemperatur oberhalb von 800°C gewählt, werden keine Dioxine mehr gebildet, im Gegenteil, vorhandene Dioxine werden sogar zerstört (Oehme, 1998).

### 2.1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften

Das 2,3,7,8-TCDD ist unter den Dioxinen das toxikologisch wirksamste Kongener. Deshalb wurde es bisher am detailliertesten untersucht: Bei 25°C liegt 2,3,7,8-TCDD fest und kristallin vor, ist farblos und besitzt eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln kann bis zu 1400 mg/l (o-Dichlorbenzol) betragen. Innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen nimmt mit steigendem Chlorierungsgrad die Wasserlöslichkeit ab.

PCDD/F lösen sich im Allgemeinen sehr gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln, Fetten und Ölen und werden in der Regel an den Oberflächen von Partikeln (Ballschmierz und Bacher, 1996) adsorbiert. Sie sind gegenüber Säuren, Basen, Oxidation, Reduktion und Temperaturen bis 600°C stabil. Aufgrund dieser enormen Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen konnten sich die PCDD/F innerhalb der vergangenen Jahrzehnte in der Natur und Umwelt anreichern. Dennoch war innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte eine kontinuierliche Abnahme der Dioxinbelastung in Umweltproben und Lebensmitteln festzustellen, die ihre Ursache in der Reinigung von Emittenten, dem Schließen ursächlicher Dioxin- und PCB-Quellen und weiteren Maßnahmen hat (Oehme, 1998).

### 2.1.4 Toxikologie

Die Toxizität von PCDD/F variiert für die einzelnen Kongenere sowohl qualitativ als auch quantitativ. Sie hängt in ihrer Wirkung von Tierart, Geschlecht und Tierstamm ab. Bei empfindlichen Spezies wirkt insbesondere 2,3,7,8-TCDD (LD<sub>50</sub> bei Meerschweinchen: 1 µg/kg) stärker als klassische Giftstoffe wie Curare (amerikanisches Pfeilgift) mit einem LD<sub>50</sub>-Wert von 500 µg/kg bei Ratten oder Natriumcyanid

mit einem LD<sub>50</sub> von 10000 µg/kg ebenfalls bei der Ratte (Dekant und Vamvakas, 1995). Als Symptome für eine akute Vergiftung treten bei allen Tierarten Auszehrung, Atropie der Thymusdrüse, Magen-Darm-Blutung, Leberschäden und Enzyminduktion auf (Dekant und Vamvakas, 1995). Hinsichtlich der Leberschäden ist vor allem die Wirkung von TCDD hervorzuheben, das zu oxidativen DNA-Schäden in Leberzellen führen kann (Knerr et al., 2006).

Bei den Dioxinen gilt es, zwei Wirkungsweisen zu unterscheiden, nämlich die Giftwirkung bei hohen und die Wirkung als Kanzerogen bei geringen Dosen (Dekant und Vamvakas, 1995). Die Giftwirkung hat man vor allem bei schweren Chemieunfällen, in denen Dioxine freigesetzt wurden, beobachtet. Durch den Abbau der Dioxine in der Leber und der Eliminierung von Chloratomen entstehen dort Radikale, die in der Leber wiederum Fettsäureradikale erzeugen und dadurch eine enorme Schädigung der Leber hervorrufen. Unter anderem führen die beschriebene Störung des Fettstoffwechsels und die Leberschäden zu folgenden typischen Symptomen, Gelbsucht, Abmagerung in kurzer Zeit und körperlicher Verfall. Aufgrund einer akuten Dioxin-Vergiftung kann durch das auftretende Auszehrungssyndrom mit einhergehendem Gewichtsverlust und Nahrungsverweigerung nach bis zu acht Wochen der Tod eintreten (Dekant und Vamvakas, 1995).

Bei Kontakt mit sehr geringen Konzentrationen zeigen Dioxine im menschlichen Körper Effekte wie Immunsuppression, Entwicklungs- und Reproduktionstoxizität, neurologische Verhaltensstörungen und die sehr markante Chlorakne, die ab einer 2,3,7,8-TCDD-Konzentration von 1 µg/kg Körpergewicht nach einigen Wochen auftritt und teilweise über Jahre anhält (Dekant und Vamvakas, 1995).

Das 2,3,7,8-TCDD zeigte sich im Tierversuch als das potenteste bekannte Kanzerogen (TD<sub>50</sub> bei Nagern: 0,0001 mg/kg), das sogar wirksamer ist als klassische krebserregende Stoffe wie Aflatoxin<sub>B1</sub> (TD<sub>50</sub> bei Nagern: 0,001 mg/kg) (Dekant und Vamvakas, 1995). Ist der Mensch gewissen Dosen an PCDD/F ausgesetzt, wirken sie als Krebspromotoren, da sie in der Lage sind in Wechselwirkung zu Ah-Rezeptoren zu treten (Dekant und Vamvakas, 1995; Schrenk, 2006). Unterschiedliche Wirkmechanismen als Krebspromotoren werden diskutiert: Die Lähmung von T-Helferzellen des Immunsystems und die Verstärkung von Ablesefehlern der DNA (Fabig und Otte, 2007). Von Tübinger Toxikologen wurde wiederum ermittelt, dass Dioxine nicht wie die meisten krebserregenden Stoffe über eine Veränderung des Erbgutes wirksam werden, sondern über Signalketten in den Zyklus von Teilung und Absterben von Zellen eingreifen und damit ein schnelleres Wachstum von Tumoren sowie eine Umwandlung von gutartigen Tumoren in bösartige bewirken (Stinchcombe et al., 1995).

### 2.1.5 Umweltverhalten

Umfangreiche Untersuchungen zeigen, dass sich aufgrund thermischer Prozesse und großtechnischer Produktion von chlororganischen Verbindungen seit den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts Dioxine in der Umwelt angereichert haben. Dabei werden die PCDD/F überwiegend an Partikel gebunden und über trockene, feuchte und nasse Deposition in die verschiedenen Kompartimente der Umwelt abgegeben. In Untersuchungen aus dem Jahr 1997 (Horstmann et al., 1997) wurde gezeigt, dass Waldböden - sieht man von Industrieflächen ab - am meisten mit Dioxinen belastet sind. Als Ursache wird angenommen, dass an Blatt- und Nadeloberflächen adsorbierte

PCDD/F mit dem Blatt- bzw. Nadelfall und deren Mineralisierung dem Waldboden neben der Kontamination durch andere Quellen zugeführt werden. Mittlerweile sind Dioxine nicht nur im Erdboden oder in Sedimenten von Flüssen und Seen, sondern auch in der gesamten Nahrungskette nachweisbar, da sie stark lipophiles und damit persistentes und bioakkumulierendes Verhalten aufweisen. Allerdings werden Dioxine - entgegen früheren Annahmen (Sacchi et al., 1986; Geyer et al., 1987) - nicht über die Wurzel in nennenswerten Konzentrationen von Pflanzen aufgenommen und in oberirdische Pflanzenteile verlagert (Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 1991; Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, 1993). Eine Ausnahme bilden nur die Pflanzen der Familie der Cucurbitaceae, die PCDD/F abhängig vom Chlorierungsgrad - verglichen mit anderen Pflanzen - besser aus dem Boden aufnehmen und in Blättern und Früchten anreichern können (Hülster et al., 1994). Zu dieser Pflanzenfamilie zählen Zucchini oder Kürbisgewächse. Außerdem ist es bei Wurzelgemüsen möglich, dass sich PCDD/F im äußeren Gewebe in Abhängigkeit vom Bodengehalt anreichern. Werden diese Gemüse geschält oder abgeschabt, zeigte sich am Beispiel der Möhre eine 90 %ige Reduzierung des Dioxingehaltes (Hülster et al., 1994). Außerdem wurde die Möglichkeit, dass PCDD/F über durch Regen auf die Pflanzen aufspritzen Bodenpartikel zu einer nicht abwaschbaren Kontamination der Pflanze führen könnte, untersucht (Oehme, 1998). Dabei hat man allerdings nur sehr niedrige Transferraten ermittelt, weshalb davon auszugehen ist, dass für Menschen durch vor dem Verzehr gründlich gewaschene pflanzliche Lebensmittel keine bedeutende Kontamination mit Dioxinen entsteht.

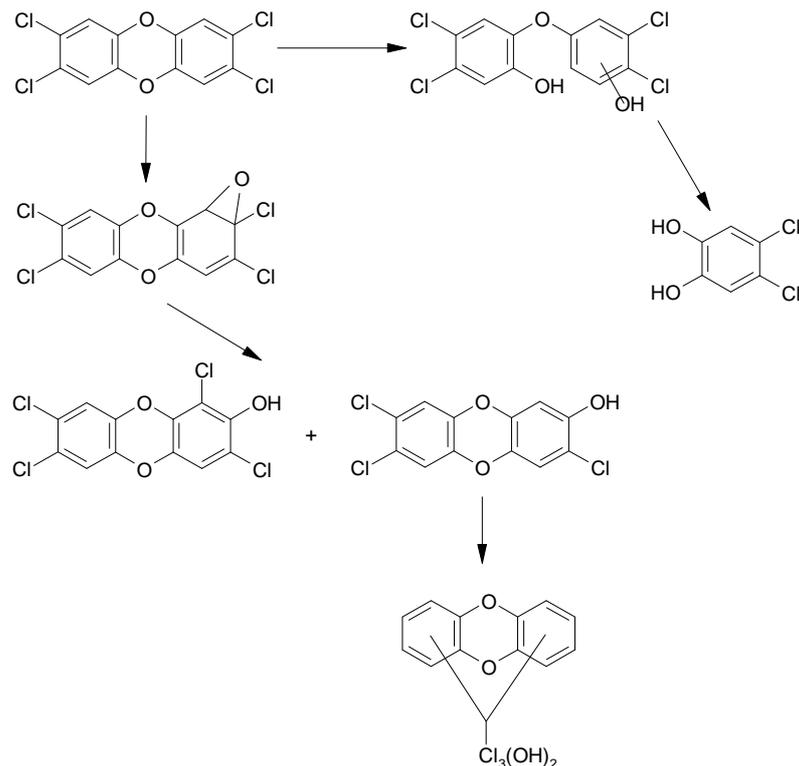
### 2.1.6 Abbau und Abbauprodukte

Der Abbau von Dioxinen ist auf mehreren Wegen möglich. Dabei ist die Abbaugeschwindigkeit vom Halogenierungs- bzw. Chlorierungsgrad abhängig, da die thermodynamische Stabilität mit dem Chlorierungsgrad steigt.

In der Atmosphäre und im oberflächennahen Boden werden Dioxine photochemisch abgebaut (Fiedler, 2006). Im Boden kann der Photoabbau lediglich an der Oberfläche unter direkter Einwirkung von Sonnenlicht erfolgen. Aufgrund der geringen Wirkungstiefe sind die Photoabbauprozesse für die Bodengehalte in der Natur ohne Bedeutung. In Laborversuchen wurde gezeigt, dass Dioxine entweder mittels OH-Radikalen in der Troposphäre mit einer Halbwertszeit von etwa 50 Tagen oxidiert oder in einer direkten photochemischen Reaktion unter Abspaltung eines Chloratoms abgebaut werden. Bei dieser Reaktion nimmt man während des Sommers eine Halbwertszeit von ein bis zwei Tagen an, im Winter jedoch eine Halbwertszeit von mehr als 100000 Tagen (Gebefügi et al., 1977). Umstritten ist die These, dass die in der Umwelt am häufigsten verbreitete Homologengruppe der OCDD unter anderem zu PeCDD und TCDD dechloriert werden. Hierbei entstünden Abbauprodukte, die wesentlich toxischer wirken als die Ausgangssubstanz (Kieatiwong et al., 1990).

In Klärschlamm, Böden und Gewässern werden Dioxine biologisch von Mikroorganismen abgebaut (Ishiguro et al., 2000). Bei hochgradig halogenierten Dioxinen verläuft der anaerobe Abbau relativ zügig, während niedrig halogenierte Dioxine aerob schneller abgebaut werden können (Wittich, 1994). In der Natur ist der mikrobielle Dioxin-Abbau bei Abwesenheit von UV-Strahlung mit einer Halbwertszeit von 10 Jahren jedoch zu vernachlässigen (Dekant und Vamvakas, 1995). Damit sind PCDD/F als weitgehend persistent anzusehen. Dies wurde bei vielen Untersuchungen von

kontaminierten Böden bestätigt. Durch die Bearbeitung von Ackerböden (Pflügen) tritt lediglich ein Verdünnungseffekt durch breite Umschichtung des Erdbodens ein (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1991). In der jüngeren Vergangenheit erkannte man bei bestimmten Pilzen und Bakterien die Fähigkeit, aromatische Verbindungen aufzubrechen und zu dehalogenieren. Im Rahmen eines vom Landesamt für Umwelt (LfU) Bayerns betreuten Forschungsvorhabens wurde deshalb der Abbau von PCDD/F in Böden durch den Weißfäulepilz *Phanerochaete chrysosporium* untersucht. Ein Nachweis für den biologischen Abbau ist jedoch nur für das nichtchlorierte Dioxinmolekül bzw. die niederchlorierten (Chlorierungsgrade 1-3) gelungen (Bumpus und Aust, 1987).



**Abbildung 3: Metabolismus des (allerdings geringen) oxidativen Abbaus von TCDD, wobei als Endprodukte hydroxylierte Dioxine und Chlorkatechole ausgeschieden werden. Diese Metabolite der TCDD sind weniger toxisch als ihre jeweiligen Ausgangsprodukte (Dekant und Vamvakas, 1995).**

In tierischen Geweben werden Dioxine und im Besonderen das 2,3,7,8-TCDD nur sehr langsam metabolisiert und ausgeschieden. Für Ratten wurde eine Halbwertszeit von etwa 25 Tagen, beim Menschen hat man deutlich längere Halbwertszeiten für 2,3,7,8-TCDD von sechs bis zehn Jahren bestimmt (Dekant und Vamvakas, 1995). Die Metabolisierung wird von Cytochrom-P-450 katalysiert, dabei werden hydroxylierte Dioxine und chlorierte Phenole gebildet, die um Größenordnungen weniger toxisch sind als die Dioxine selbst (Abbildung 3).

Beim Menschen wurde im Vergleich zu Nagern ein wesentlich höheres Akkumulationsvermögen für 2,3,7,8-TCDD nachgewiesen, allerdings werden niedriger chlorierte Kongenere wahrscheinlich schneller eliminiert als 2,3,7,8-TCDD (Dekant und Vamvakas, 1995).

## 2.1.7 Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF)

Das System der Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) basiert auf der Annahme, dass die verschiedenen Dioxine gleiche toxische Wirkmechanismen besitzen, die sich lediglich in ihrer Wirkungsstärke unterscheiden. Deshalb drückt man die Wirkstärke jedes relevanten Kongeners in Relation zum toxischsten Vertreter, dem 2,3,7,8-TCDD, anhand von TEFs aus. Dabei besitzt das 2,3,7,8-TCDD den Faktor von 1. Man berechnet das so genannte Toxizitätsäquivalent (TEQ), welches das toxische Wirkpotential der Probe als vergleichbare Menge an 2,3,7,8-TCDD ausdrückt, über die Multiplikation der Konzentrationen der Einzelverbindungen mit dem dazugehörigen TEF und anschließender Addition der Produkte zum Toxizitätsäquivalent der Kongenere. Formel 1 erläutert diese Rechenoperation.

### Formel 1: Formel zum Berechnen der Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) von PCDD/F und dioxinähnlicher PCB (dl-PCB) in einer Probe

$$TEQ = \sum (TEF)_i \cdot c_i$$

TEQ: Toxizitätsäquivalentkonzentration

TEF: Toxizitätsäquivalentfaktor des Kongeners i

$c_i$ : Konzentration des Kongeners i

Die TEF wurden anhand verschiedener toxikologischer Studien erstellt und werden anhand neuerer Erkenntnisse jeweils aktualisiert. Das ist die Ursache dafür, dass unterschiedliche TEF-Bewertungssysteme existieren. Von der NATO/CCMS (North Atlantic Treaty Organization, Committee on Challenges of modern Society) wurden 1988 zur Ermittlung des I-TEQ-Wertes eine Tabelle mit I-TEF erarbeitet, die in den Summenwert 17 Dioxinkongenere einbezieht (Tabelle 2). Diese Bewertung wird aktuell lediglich im Umweltbereich verwendet, da für Lebensmittel die von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) 1998 entwickelten TEF Anwendung finden.

Das von der WHO entwickelte WHO-TEQ-Konzept von 1998 beinhaltet erstmals neben den TEF für die PCDD/F auch TEF für 12 non-ortho- und mono-ortho PCB, da diese Verbindungen aufgrund ihrer dioxinähnlichen Struktur auch dioxinähnliche Wirkungen hinsichtlich der Toxizität aufweisen (siehe 2.2.9). Damit tragen sie zur Gesamtbelastung durch Dioxine und dioxinähnliche PCB bei und können nun mit einem einzigen zusammengefassten Wert, nämlich dem WHO-TEQ oder als zwei Einzelwerte (WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ) erfasst werden.

Die 2005 überarbeiteten TEF stehen noch in der Kritik von Fachleuten, da zum einen die Vergleichbarkeit von Daten auf TEQ-Basis über Jahre und Jahrzehnte verloren geht und zum anderen eine Unterschätzung des toxischen Potentials von Dioxinen und dioxinähnlichen Substanzen befürchtet wird, da insgesamt betrachtet die WHO-PCDD/F-PCB-TEQ – berechnet mit den neuen TEF – je nach Lebensmittelgruppe zwischen 10 und zum Teil 45% niedriger ausfallen als die WHO-PCDD/F-PCB-TEQ, die mit den 1998 ermittelten TEF ermittelt wurden (BfR-Stellungnahme, 011/2007).

**Tabelle 2: Die nach dem Toxizitätsäquivalentprinzip festgelegten TEF für die relevanten PCDD/F-Kongenere. Als TEF werden in dieser Arbeit die WHO-TEF (1998) verwendet. Der Einsatz der neuen WHO-TEF von 2005 wird in der Gesetzgebung noch nicht angewandt (BfR-Stellungnahme, 003/2007).**

PCDD/F-Kongener	Nomenklatur nach Ballschmiter	I-TEF (Nato/CCMS)	WHO-TEF 1998	Neue WHO-TEF 2005
<b>Dioxine</b>				
2,3,7,8-TCDD	D48	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	D54	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	D66	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	D67	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	D70	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D73	0,01	0,01	0,01
OCDD	D75	0,001	0,0001	0,0003
<b>Furane</b>				
2,3,7,8-TCDF	F83	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	F94	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	F114	0,05	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	F118	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	F121	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	F124	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	F130	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F131	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F134	0,01	0,01	0,01
OCDF	F135	0,001	0,0001	0,0003

## 2.2 Polychlorierte Biphenyle

### 2.2.1 Geschichte der Herstellung

Im Gegensatz zu den Dioxinen wurden und werden PCB (polychlorierte Biphenyle) gezielt hergestellt. Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden erstmals im Jahr 1929 industriell produziert (Abbildung 4).



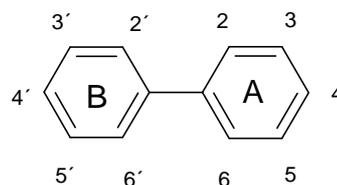
Abbildung 4: Chronik der PCB als Umweltchemikalie (verändert nach Giger, 1992)

Seitdem wurden weltweit mindestens 1,5 Millionen Tonnen (Ivanov und Sandell, 1992) hergestellt, wobei genauere Angaben nicht bekannt sind. Ausschlaggebend für die große Produktionsmenge waren neben der sehr einfachen und kostengünstigen Herstellung der PCB ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zudem fanden die PCB aufgrund ihrer Eigenschaften vielfältigen Einsatz in den darauf folgenden Jahrzehnten. Einige Möglichkeiten der Verwendung von PCB waren deren Einsatz als Hydraulikflüssigkeiten, Industriefette und -öle, Wärmeaustauscher, Imprägniermittel, Dielektrika in der Elektroindustrie, Dichtungsmittel oder auch als Flammschutzmittel für Papier. Aufgrund dieser vielfältigen Verwendung sowie ihrer hohen chemischen Inertheit und Stabilität werden PCB in praktisch allen Umweltkompartimenten nachgewiesen und sind deshalb eines der besten Beispiele für die unkontrollierte Verbreitung von Industriechemikalien, wie in Abbildung 4 exemplarisch gezeigt wird.

Insgesamt betrachtet, gilt, dass große Mengen von PCB durch unsachgemäße Handhabung in die Umwelt gelangt sind. Dazu zählen unter anderem Industrieunfälle, Lecks bei Transformatoren und Kondensatoren bzw. Entsorgung PCB-haltiger Gegenstände in nicht abgedichteten Deponien. Man schätzt, dass in Deutschland noch ca. 40000 bis 50000 Tonnen PCB in technischen Bauteilen und Geräten enthalten sind (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995). Andererseits sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften der PCB ausschlaggebend für die weite Verbreitung der PCB in der Umwelt. Diese für ihre Verwendung positiven Eigenschaften sind allerdings die Ursache für die großen Probleme, die die PCB in der Umwelt darstellen. Zu nennen ist im Besonderen die Bioakkumulation in der Nahrungskette.

## 2.2.2 Struktur und Nomenklatur

Der Begriff „Polychlorierte Biphenyle“ (PCB) fasst alle chlosubstituierten Biphenylstrukturen zusammen, von denen insgesamt 209 Stellungsisomere existieren. Das Biphenyl-Grundgerüst besteht aus zwei frei gegeneinander drehbaren Phenylringen; allgemein lautet die chemische Formel  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ . Der Ring mit dem größeren Chlorierungsgrad wird mit A bezeichnet, der andere mit B (Abbildung 5).



**Abbildung 5: Allgemeine Strukturformel für PCB.**

Neben der rationellen Bezifferung der einzelnen PCB-Kongeneren nach IUPAC existiert seit 1980 eine vereinfachte systematische Nomenklatur (von Ballschmiter und Zell, 1980) für die PCB, die kurz darauf von der IUPAC übernommen wurde (Tabelle 3). Die PCB werden dabei nach steigendem Chlorierungsgrad und innerhalb jeder Gruppe (z.B. Tetrachlorbiphenyle) nach Stellung der Chloratome sortiert.

Dabei werden die Kongeneren mit der niedrigsten ersten Ziffer zuerst angeführt, wobei die ungestrichenen Ziffern (Ring A) vor den gestrichenen (Ring B) erscheinen. Bei gleicher erster Ziffer ist

die zweite bzw. dritte usw. Ziffer ausschlaggebend. Die so aufgelisteten PCB werden anschließend durchnummeriert und als PCB 1 bis PCB 209 bezeichnet (Tabelle 3; Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988).

**Tabelle 3: Nomenklatur der PCB-Homologe nach IUPAC (verändert nach Ballschmiter, Zell, 1980).**

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
<b>Monochlorbiphenyle</b>		51	2,2',4,6'	106	2,3,3',4,5	161	2,3,3',4,5',6
1	2	52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	162	2,3,3',4',5,5'
2	3	53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	163	2,3,3',4',5,6
3	4	54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	164	2,3,3',4',5',6
		55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	165	2,3,3',5,5',6
<b>Dichlorbiphenyle</b>		56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	166	2,3,4,4',5,6
4	2,2'	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	167	2,3',4,4',5,5'
5	2,3	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	168	2,3',4,4',5',6
6	2,3'	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	169	3,3',4,4',5,5'
7	2,4	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	<b>Heptachlorbiphenyle</b>	
8	2,4'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6	170	2,2',3,3',4,4',5
9	2,5	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
10	2,6	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	172	2,2',3,3',4,5,5'
11	3,3'	64	2,3,4',6	119	2,3',4,4',6	173	2,2',3,3',4,5,6
12	3,4	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	174	2,2',3,3',4,5,6'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	175	2,2',3,3',4,5',6
14	3,5	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	176	2,2',3,3',4,6,6'
15	4,4	68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	177	2,2',3,3',4',5,6
<b>Trichlorbiphenyle</b>		69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	178	2,2',3,3',4',5',6
16	2,2',3	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
17	2,2',4	71	2,3,4',6	126	3,3',4,4',5	180	2,2',3,4,4',5,5'
18	2,2',5	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	181	2,2',3,4,4',5,6
19	2,2',6	73	2,3',5',6	<b>Hexachlorbiphenyle</b>		182	2,2',3,4,4',5,6'
20	2,3,3'	74	2,4,4',5	128	2,2',3,3',4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
21	2,3,4	75	2,4,4',6	129	2,2',3,3',4,5	184	2,2',3,4,4',6,6'
22	2,3,4'	76	2',3,4,5	130	2,2',3,3',4,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
23	2,3,5	77	3,3',4,4'	131	2,2',3,3',4,6	186	2,2',3,4,5,6,6'
24	2,3,6	78	3,3',4,5	132	2,2',3,3',4,6'	187	2,2',3,4',5,5',6
25	2,3',4	79	3,3',4,5'	133	2,2',3,3',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
26	2,3',5	80	3,3',5,5'	134	2,2',3,3',5,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
27	2,3',6	81	3,4,4',5	135	2,2',3,3',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
28	2,4,4'	<b>Pentachlorbiphenyle</b>		136	2,2',3,3',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	138	2,2',3,4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
31	2,4',5	84	2,2',3,3',5	139	2,2',3,4,4',6	<b>Octachlorbiphenyle</b>	
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
33	2',3,4	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
34	2',3,5	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	196	2,2',3,3',4,4',5',6
35	3,3',4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
36	3,3',5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
37	3,4,4'	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	199	2,2',3,3',4',5,5',6
38	3,4,5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
<b>Tetrachlorbiphenyle</b>		93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4',5,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
40	2,2',3,3'	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
42	2,2',3,4'	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
43	2,2',3,5	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6'	<b>Nonachlorbiphenyle</b>	
44	2,2',3,5'	98	2,2',3',4,6	153	2,2',4,4',5,5'	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
45	2,2',3,6	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
46	2,2',3,6'	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
47	2,2',4,4'	101	2,2',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5	<b>Decachlorbiphenyle</b>	
48	2,2',4,5	102	2,2',4,5,6'	157	2,3,3',4,4',5'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6		
50	2,2',4,6	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
		105	2,3,3',4,4'	160	2,3,3',4,5,6		

PCB ohne ortho-Substitution sind coplanar und weisen eine den Dioxinen sehr ähnliche räumliche Struktur auf. Diese Kongenere werden deshalb als dioxinähnliche PCB bezeichnet. Als Vertreter dieser dioxinähnlichen PCB sind PCB 77, PCB 82, PCB 126 oder auch PCB 169 zu nennen.

### 2.2.3 Bildung und Quellen

Die PCB werden durch Chlorierung des Biphenyl-Moleküls synthetisiert. Dazu wird in Anwesenheit von Katalysatoren (Eisenchlorid oder Eisenpulver) Chlor in Biphenyl eingeleitet; anschließend wird zu Reinigungszwecken entsäuert und destilliert. Dabei entstehen PCB-Gemische, die je nach Hersteller unter verschiedenen Handelsnamen in den Verkehr gebracht werden: Clophen (Bayer, Deutschland), Aroclor (Monsanto, USA), Kanechlor (Kanegafuchi, Japan) oder Phenoclor (Prodolec, Frankreich). Den so bezeichneten PCB-Gemischen werden in der weiteren Bezeichnung noch Zahlencodes beigefügt, anhand derer die mittlere Anzahl von Chloratomen pro Molekül bzw. der prozentuale Anteil von gebundenem Chlor in dem PCB-Gemisch definiert wird. Allerdings kommen in den technischen Produkten aufgrund von allgemeinen Substitutionsregeln an Aromaten nicht alle denkbaren Kongenere vor, sondern meist Kongenere mit bevorzugten Positionen im Rahmen der Chlorierungsreaktionen. Einzelne PCB-Kongenere – also keine Gemische – wurden bzw. werden lediglich zu Forschungszwecken hergestellt (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988).

Neben der gezielten Synthese von PCB, die zwischen 1929 und 1989 industriell betrieben wurde, werden PCB auch als unerwünschte Nebenprodukte bei einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen gebildet (Oehme, 1998).

### 2.2.4 Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei Raumtemperatur liegen die einzelnen Kongenere der PCB in reiner Form meist als weiße kristalline Substanzen vor. Als Beispiel, ab welchen Temperaturen sich diese Feststoffe verflüssigen, seien hier die Stoffe PCB 52 mit einem Schmelzpunkt von 87°C und PCB 153 mit einem Schmelzpunkt von 103°C angeführt. Die Flammpunkte der PCB-Kongenere liegen in einem Bereich zwischen 170 und 380°C (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995). Ausnahmen von diesem Siedepunktsbereich bilden lediglich einige niederchlorierte Kongenere. Liegen die Kongenere allerdings als Gemisch oder als technische Produkte vor, bilden sie farblose, gelbliche bis dunkelbraune, ölige Flüssigkeiten, oder harzige Feststoffe bei höheren Chlorgehalten. Viskosität, Dichte und Lipophilie dieser Flüssigkeiten steigen mit ihrem Chlorierungsgrad stark an (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995).

Neben Eigenschaften wie hohe Stabilität, fehlende Brennbarkeit oder Entflammbarkeit und geringe Wasserlöslichkeit waren folgende Charakteristika der PCB Gründe für deren weite technische Anwendung: kostengünstige Herstellung; nicht korrosiv und gute Isolationseigenschaften gegenüber elektrischem Strom. Erst Jahrzehnte später wurden die schwerwiegenden Nachteile des PCB-Einsatzes erkannt. Zu diesen Nachteilen gehören unter anderem geringe Abbaubarkeit in der Umwelt, Kumulation in der Nahrungskette, bedenkliche chronische Toxizität oder auch schwierige Abfallbeseitigung (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988).

### 2.2.5 Toxikologie

Eine Einschätzung der Toxizität einzelner PCB-Kongener gestaltet sich schwierig, da zur toxikologischen Prüfung das Kongener einzeln und in sehr reiner Form vorliegen muss. Synthese und Reinigung gestalten sich als höchst aufwändig, weshalb viele Studien nicht mit einzelnen Kongeneren durchgeführt wurden, sondern mit PCB-Gemischen.

Für PCB im Allgemeinen gilt, dass sich ihre akute Toxizität im Tierversuch als relativ niedrig erwiesen hat. Die LD<sub>50</sub>-Werte von kommerziellen PCB, also PCB-Gemischen, liegen für Ratten, Hasen und Mäusen zwischen 0,4 und 11 g/kg Körpergewicht nach oraler Aufnahme (Luotamo, 1991). Bei Verabreichung von technischen PCB-Gemischen tritt der Tod bei Versuchstieren bei oraler Zufuhr innerhalb von drei Tagen ein, bei intravenöser Gabe in noch kürzerer Zeit. Ist die PCB-Dosis nicht tödlich, treten erste Krankheitsbilder erst nach ein bis drei Wochen auf. Bei recht hohen Dosen ist das erste Merkmal ein starker Gewichtsverlust (Safe, 1990).

In einer Studie von Jeong wurde an Mäusen nachgewiesen, dass bei chronischen Gaben des Kongeners PCB 126 bzw. in Kombination mit dem Kongener PCB 153 größere Mengen an M<sub>1</sub>dG (3-(2'-Deoxy-β-D-erythro-pentofuranosyl)-pyrimido[1,2-α]-purin-10(3H)-one) DNA-Addukten im Lebergewebe der Mäuse gefunden wurden als üblich (Jeong et al., 2008).

Vor allem non- und mono-ortho-koplanare PCB-Kongenerere zeigen in Tierversuchen bei Gabe geringer Dosen über längere Zeiträume teratogenes Wirkpotential, da PCB aufgrund ihrer Lipophilie die Plazenta passieren. Sie wirken embryotoxisch und verursachen bei Tieren (z.B. Rhesusaffen) vermehrt Aborte und Totgeburten (Olsson et al., 1990).

Die Einstufung aller PCB durch die International Agency for Research on Cancer (IARC) in Gruppe 2A als möglicherweise humankanzergen wurde durch ein im Jahr 2005 erstelltes Gutachten des wissenschaftlichen Gremiums für Kontaminanten in der Lebensmittelkette (CONTAM) der europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) zumindest für die nicht dioxinähnlichen (ndl) PCB widerlegt. Das Gutachten besagt, dass die ndl-PCB weder als genotoxisch noch als karzinogen zu betrachten sind. Dennoch beabsichtigt die EU-Kommission einen Summenhöchstwert für Indikator-PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) einzuführen (BfR-Stellungnahme, 04/2007).

### 2.2.6 Einsatz und Entsorgung

Aufgrund der bereits erwähnten Eigenschaften - vor allem wegen der guten elektrischen Isolation und der Nichtbrennbarkeit - wurden PCB in Hochspannungstransformatoren oder auch im Kondensatorenbau als dielektrische Flüssigkeiten, im Kondensatorenbau ebenso als Kühlöl oder in Maschinen als Hydrauliköl verwendet. Neben diesen Haupteinsatzgebieten dienten PCB zusätzlich als Schmiermittel, organische Lösemittel, organische Verdüner, Klebstoff, Wärmeleitflüssigkeit oder als Flammenschutzmittel in der Textilindustrie (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988).

Als erkannt wurde, wie umweltrelevant PCB sind, haben die Hauptproduzenten (Monsanto, USA; Bayer, Deutschland) die Produktion dieser Substanz-Gemische in den Jahren 1977 bzw. 1983 eingestellt (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995). Im Jahr 1978 wurde das Inverkehrbringen von PCB in Deutschland auf geschlossene Systeme beschränkt (RV18). Im Jahr 1989 wurden europaweit die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PCB mit

definierten Ausnahmefällen durch die PCB-, PCT- und VC-Verordnung vom 18.07.1989 (RV17) untersagt. Die im Jahr 1993 neu gefasste Chemikalien-Verbotsverordnung (RV16) bestätigte das Verbot des Inverkehrbringens von PCB-haltigen Zubereitungen. Insgesamt betrachtet, ist der Gebrauch der PCB aus Gründen des Umweltschutzes auf geschlossene Systeme in speziellen Einsatzbereichen beschränkt, wie zum Beispiel im Bergbau. Die PCB wurden meist ersetzt durch Silikonöle, chlorierte Paraffine, Phthalsäureester, Pentaerythritester, methylsubstituierte Benzole und Biphenyle, substituierte Diphenylether oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (Deutsche Forschungsgesellschaft, 1988).

Die am häufigsten angewendete Entsorgungsmethode ist die Verbrennung der PCB bei 1200°C. Dabei entstehen durch Pyrolyse Kohlendioxid, Chlorwasserstoff und Wasser. Aufgrund des hohen Aufwandes im Rahmen dieser Methode werden lediglich hoch kontaminierte Stoffe oder PCB-Altlasten direkt auf diese Weise entsorgt, nicht aber Schiffs- oder Fensteranstriche, Altpapiere, Klärschlämme oder gar ganze Mülldeponien (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988). Diese „geringer“ belasteten Gegenstände oder „Örtlichkeiten“ sind auch die Ursache dafür, dass weiterhin PCB durch Ausgasen in die Umwelt gelangen. Eine zweite Methode, die bereits bei der Entsorgung von PCB-haltigen Altölen eingesetzt wird, ist die Zerstörung der PCB mit metallischem Natrium oder Natriummethylat (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988). Ungünstig dagegen ist die Verbrennung von PCB-haltigen Altölen durch Beimischung zu Heizöl, da in der Flamme der Ölheizung nicht die erforderlichen Temperaturen erreicht werden. In diesem Fall entstehen aus polychlorierten Biphenylen teilweise Dioxine und Furane, die nicht weniger umweltrelevant sind wie die PCB selbst. Langfristig findet in der Natur eine „natürliche“ Entsorgung durch biologischen Abbau (2.2.8), durch UV-induzierte Zersetzung und durch Ablagerung mit den Meeressedimenten statt (Deutsche Forschungsgesellschaft, 1988).

## 2.2.7 Umweltverhalten

Erstmals stellte der schwedische Wissenschaftler Søren Jensen im Jahr 1966 das Vorkommen von PCB in Umweltproben fest, als er diese auf das Pestizid Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) hin untersuchte (Jensen, 1966). Im Anschluss an diese Ergebnisse wurden nahezu alle Umweltkompartimente auf PCB positiv getestet (Risebrough et al., 1968; Safe und Hutzinger, 1987). Bei weiteren Untersuchungen erkannte man, dass die PCB sich aufgrund ihrer Persistenz und hohen Lipophilie in der Nahrungskette anreichern und so um ein Vielfaches höhere Konzentrationen an bestimmten Gliedern der Nahrungskette ergeben. (Evans et al., 1991). Auch im Gewebe von Menschen lassen sich PCB nachweisen und hier besonders in Fettgeweben, in der Leber und in der Haut (Safe und Hutzinger, 1987). Besonders kritisch ist zu betrachten, dass PCB ebenfalls im Serum, im Embryo und in der Muttermilch gefunden werden, auch wenn die untersuchten Personen nicht spezifischen PCB-Belastungen ausgesetzt waren (Acker und Schulte, 1970; Baukloh et al., 1985; Schechter et al., 1994). Weltweit betrachtet, werden PCB ebenso wie andere persistente organische Schadstoffe durch eine sogenannte „globale Destillation“ an den beiden Polen angereichert (Frischknecht, 1999). Besonders ist an dieser Stelle jedoch hervorzuheben, dass PCB im Gegensatz zu Dioxinen, primär durch den Übergang in die Gasphase und anschließender Kondensation an Partikeln in der Umwelt verteilt werden (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988). Aufgrund der

Produktions- und Anwendungsverbote ist mittlerweile ein Rückgang der PCB-Konzentrationen in Umweltproben zu beobachten, wobei noch immer vereinzelt sehr hohe Gehalte als „hot-spots“ detektiert werden (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995).

### 2.2.8 Abbau und Abbauprodukte

Trotz der großen Stabilität können PCB in der Umwelt durch Hydrolyse, Photoabbau, Luftoxidation und thermische Zersetzung wieder rückgeführt werden (Sacchi et al, 1986) Der Nachweis dieser Abbaumöglichkeiten in der Umwelt wurde allerdings weitgehend mittels Laborexperimenten unter kontrollierten Bedingungen geführt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Hydrolyse, also eine Abspaltung von Chloratomen, lediglich unter Bedingungen möglich ist, die in der Natur so nicht vorkommen, wie zum Beispiel heißes, alkalisches, wässriges Medium.

Neben der nicht umweltrelevanten „Hydrolyse“ der PCB (Waid, 1986) hat man ferner die Abbaumöglichkeit von PCB über Photolyse untersucht (Sacchi et al, 1986). Dabei zeigte sich, dass die Photoreaktivität eines PCB-Kongeners dann besonders groß ist, wenn es einen hohen Chlorierungsgrad besitzt. Außerdem wird die photolytische Eliminierung eines Chloratoms von der ortho- über die meta- hin zur para-Stellung zunehmend erschwert. Bei den Laborexperimenten wurden in organischen Lösungsmitteln gelöste PCB verwendet. Dabei konnten nach Eliminierung von Chloratomen durch Isomerisierungs- und Kondensationsreaktionen der hydroxylierten Substitutionsprodukte gebildete Terphenyle, Tetraphenyle und Dibenzofurane analysiert werden.

Wie schon in Kapitel 2.2.6 erwähnt, ist auch ein thermischer Abbau der PCB möglich. Dabei ist zu beachten, dass die PCB erst bei Verbrennungstemperaturen über 1200°C vollständig in Kohlenstoffdioxid, Chlorwasserstoff und Wasser abgebaut werden. Bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C werden die PCB überwiegend in PCDF und PCDD überführt (Deutsche Forschungsgesellschaft, 1988).

Außer den angeführten Methoden zum PCB-Abbau ist ein Bioabbau durch Mikroorganismen möglich, nämlich durch die Metabolisierung in aerobem oder anaerobem Milieu. Im Boden kann ein aerober mikrobieller Abbau von PCB stattfinden (Kohler, 1992; Rochkind et al. 1986, Rochkind- Dubinsky et al. 1987). Dieser ist allerdings auf PCBs mit maximal fünf Chloratomen beschränkt, wobei jedes dieser Chloratome jeweils zwei nicht chlorsubstituierte Kohlenstoffatome in der Nachbarschaft besitzen muss. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, können PCB in Brenzkatechine überführt werden. Diese werden anschließend entweder über eine ortho-Spaltung und die erhaltene cis,cis-Muconsäure oder über eine meta-Spaltung und den so erhaltenen 2-Hydroxymuconsäuresemialdehyd zu CO<sub>2</sub> und Biomasse metabolisiert. In anaeroben Sedimenten findet hauptsächlich ein reduktiver Abbau von PCB statt, aus dem eine veränderte Kongeneren-Verteilung resultiert (Brown et al., 1984, Quensen et al., 1988). Insgesamt betrachtet, ist ein anaerober Abbau aber wenig effizient und unvollständig. Haupteinflussfaktor für einen biologischen Abbau und einer weitest gehenden Mineralisierung bei den PCB ist die Anzahl der vorhandenen Chloratome als limitierender Faktor.

Bei Lebewesen wie Nagetieren, Affen und Menschen werden die PCB-Kongeneren über den Gastrointestinaltrakt resorbiert. Die Resorptionsraten der einzelnen Kongeneren schwanken dabei zwischen 66 und 96 % (Ahlborg et al., 1992). Aufgrund der Struktur und ihrer physikochemischen Eigenschaften werden PCB bevorzugt in der Leber und im Muskelgewebe aufgenommen, wie in

verschiedenen Tierversuchen festgestellt wurde. Höher chlorierte Kongenere werden dann meist in Geweben mit einem hohen Lipidgehalt und in der Haut gespeichert. Bei Untersuchungen von Ahlborg et al. (1992) fand man 81% des verabreichten PCB-Kongenere (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl, PCB 153) im Körper der Ratte wieder.

In der Leber werden die PCB aufgrund ihrer Lipophilie durch Cytochrom P450-abhängige Monoxygenasen hauptsächlich zu hydroxylierten Produkten metabolisiert, die dann infolge der gestiegenen Polarität ausgeschieden werden können. Das Ausmaß von Hydroxylierungsreaktionen nimmt mit steigendem Chlorgehalt im Molekül sowie mit verringerter Anzahl benachbarter, unsubstituierter Kohlenstoffatome ab. Einige dieser hydroxylierten Produkte stören durch Anbindung an Transthyretrin den Transport von Vitamin A und Thyroxin (Ahlborg et al., 1992). Schwefelhaltige Metabolite der PCB wurden bei Tierversuchen auch in Lunge, Leber, Fettgewebe, Föten von Tieren und in der Muttermilch nachgewiesen (Ahlborg et al., 1992). Der Abbauweg über die Bildung hochreaktiver Arenoxid-Zwischenstufen durch Hydroxylierung steht noch zur Diskussion, bei dem die Zwischenstufe spontan oder enzymatisch in ausscheidbare Produkte, wie Phenole, Diole, Thiole oder Gluthathion-Derivate umgewandelt wird. Vermutlich bindet das reaktive Arenoxid kovalent an Makromoleküle des umgebenden Gewebes und bildet somit potentiell toxische Produkte aus (Ahlborg et al., 1992). Insgesamt betrachtet ist die Metabolisierungsrate im Körper und damit die Ausscheidungsrate sehr gering, weshalb metabolisierungsresistente PCB-Kongenere vor allem im Fettgewebe akkumulieren und ihre toxische Wirkung entfalten (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1995).

### 2.2.9 Toxizitätsäquivalent-Faktoren (TEF)

Einige PCB aus der Gruppe der insgesamt 209 PCB-Kongenere werden aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zu den Dioxinen als dioxinähnliche PCB (dl-PCB) bezeichnet (Siehe Kapitel 2.2.2). Die überwiegend vorhandenen PCB-Kongenere sind allerdings die nicht-dioxinähnlichen PCB (ndl-PCB). Diese Unterteilung kann wissenschaftlich nicht immer korrekt durchgeführt werden, da einige Kongenere das Wirkprofil beider Gruppen aufweisen. Vor dem Hintergrund dieser Unterteilung in zwei Gruppen wurden 1998 Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) für die zwölf Kongenere der dl-PCB von der WHO erarbeitet (Tabelle 4).

Jeder TEF setzt die Toxizität des entsprechenden PCB-Kongenere in Relation zu der Toxizität des 2,3,7,8-TCDD, dem ein TEF von 1 zugesprochen wurde. Das 2,3,7,8-TCDD, auch als „Seveso“-Dioxin bekannt, ist das Dioxin-Kongener mit dem höchsten toxikologischen Wirkpotential im Vergleich zu den anderen Dioxin- oder PCB-Kongeneren. Multipliziert man den TEF mit der analysierten Konzentration des entsprechenden PCB-Kongenere, erhält man die theoretische Konzentration an 2,3,7,8-TCDD, die gleiches toxikologisches Wirkpotential besitzt, wie die für dieses PCB-Kongener detektierte Konzentration.

**Tabelle 4: 1998 und 2005 festgelegte Toxizitätsäquivalentfaktoren für 12 Kongenere der dl-PCB (BfR-Stellungnahme 003/2007).**

IUPAC-Nr.	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
PCB 77	0,0001	0,0001
PCB 81	0,0001	0,0003
PCB 105	0,0001	0,00003
PCB 114	0,0005	0,00003
PCB 118	0,0001	0,00003
PCB 123	0,0001	0,00003
PCB 126	0,1	0,1
PCB 156	0,0005	0,00003
PCB 157	0,0005	0,00003
PCB 167	0,00001	0,00003
PCB 169	0,01	0,03
PCB 189	0,0001	0,00003

Addiert man nun alle Konzentrationen der Kongenere, für die ein TEF festgelegt wurde, nachdem sie mit dem jeweiligen TEF multipliziert wurden, erhält man die Toxizitätsäquivalentkonzentration (TEQ) für diese Probe, welche die Toxizität der Summe der PCB in dieser Probe als entsprechende Konzentration des 2,3,7,8-TCDD ausdrückt. Im Jahr 2005 wurden von einem Expertengremium der WHO neue, leicht veränderte TEFs festgelegt (Tabelle 4: 1998 und 2005 festgelegte Toxizitätsäquivalentfaktoren für 12 Kongenere der dl-PCB (BfR-Stellungnahme 003/2007).), deren Übernahme ins EU-Recht aber noch aussteht, wie bereits bei den Dioxinen diskutiert (BfR-Stellungnahme 003/2007).

### 2.3 Eintrag in die Nahrungskette

PCB und Dioxine stellen Kontaminanten dar, die sich aufgrund ihrer stofflichen Eigenschaften und Persistenz in der Umwelt angereichert haben. Man findet diese Substanzen in der Luft, im Boden und auch im Wasser, wobei eine Verbreitung der PCB und der Dioxine vorwiegend über den Luftpfad stattfindet (Oehme, 1998). Eine Kontamination von Pflanzen als Startpunkt der Nahrungskette mit PCB und Dioxinen findet hauptsächlich über oder aus der Luft statt - zumal mit Ausnahme von Zucchini und verwandter Pflanzen - PCB und Dioxine nicht über die Wurzel aufgenommen werden (Oehme, 1998). Dioxine lagern sich partikelgebunden auf der Oberfläche von Futter- oder Nahrungspflanzen ab bzw. werden durch Diffusion in die Blattoberfläche aufgenommen (Oehme, 1998). Tiere nehmen diese mehr oder weniger kontaminierten Pflanzen mit dem Futter auf. Dabei findet eine kongenerenspezifische Ablagerung und Akkumulation der PCB und Dioxine im Fettgewebe statt. Die einzelnen Kongenere werden mit unterschiedlichen Halbwertszeiten vom tierischen Organismus abgebaut. Vor allem die höher chlorierten Kongenere weisen eine geringe Abbaubarkeit im Organismus auf (Oehme, 1998). Bei Tieren wie zum Beispiel freilaufenden Hühnern kann eine Belastung mit PCB und Dioxinen unter anderem über eine unkontrollierte Futteraufnahme und speziell über die Aufnahme von Bodenpartikeln stattfinden (Oehme, 1998). Genauso hängt bei Fischen der

Kontaminationsgrad von der Aufnahme von Feinstpartikeln aus dem Wasser über die Kiemen, dem Futter und der Sedimentbelastung im Lebensraum ab.

Innerhalb der Nahrungskette reichern sich diese Umweltkontaminanten im Fettgewebe von Lebewesen an. Besonders sind hier die Fischotter zu nennen, die als Endglieder einer Nahrungskette sehr weit oben anzusiedeln sind und damit auch hohe Konzentrationen an PCDD/F und PCB aufweisen (Oehme, 1998). Am Ende der Nahrungsketten jedoch steht meist der Mensch. Er nimmt mit tierischen Lebensmitteln höhere Mengen von PCB und Dioxinen auf, als beim Verzehr von pflanzlichen Lebensmitteln, da letztere weiter unten in der Nahrungskette angesiedelt werden müssen. Um aber die tägliche Aufnahme des Menschen abzuschätzen, muss zunächst bekannt sein, wie die Verzehrsgewohnheiten und damit die durchschnittlichen Verzehrsmengen aussehen und wie hoch die Hintergrundbelastung der Lebensmittel ist.

In einer von den ehemaligen Bundesforschungsanstalten im November 1999 durchgeführten Studie zur repräsentativen Erfassung der Dioxinaufnahme der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland (Hecht et al., 1999) durch die vom Tier stammenden Lebensmittel Milch, Fleisch und Fisch wurden mittlere Verzehrsmengen der Bundesbürger von 40 g Milchfett, 35 g Fleischfett und ca. 20 g Fisch pro Tag zugrunde gelegt. Außerdem wurden für Eier und pflanzliche Lebensmittel sowie Getränke Daten aus der Literatur verwendet. Aus den analytischen Ergebnissen und den durchgeführten Berechnungen ergaben sich die in Tabelle 5 angeführten Werte. Demnach resultiert eine durchschnittliche Ausschöpfung des Zielwertes des BgVV von 52 % als 0,52 pg iTEQ/kg Körpergewicht und Tag. Der Zielwert von 1 pg iTEQ/kg Körpergewicht und Tag des BgVV stellt die anzustrebende höchste aufgenommene Dioxinmenge dar.

**Tabelle 5: Berechnung der Beiträge einzelner Lebensmittelgruppen an der Ausschöpfung des Zielwertes des BgVV von 1 pg iTEQ/(kg Körpergewicht am Tag) in der Bundesrepublik Deutschland (Hecht et al., 1999).**

Lebensmittel	Tägliche Dioxinaufnahme in pg iTEQ	70kg Person: Aufnahme pg iTEQ/kg Körpergewicht pro Tag	Ausschöpfung des Zielwertes des BgVV in %	Anteil an Gesamtaufnahme in %
Milchfett	23	0,329	32,9	62,5
Fleischfett	4,9	0,07	6	13,4
Fisch	5,2	0,074	7,4	14,1
Eier	0,9	0,013	1,3	2,4
Pflanzen und Getränke	2,8	0,04	4	7,6
insgesamt	36,8	0,522	52,2	100

Außerdem wurde die Hintergrundbelastung der Lebensmittel mit Dioxinen anhand von ca. 3000 Dioxinanalysen der Landesuntersuchungsämter während der Jahre 1995 bis 1999 vom Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV, 1999) rechnerisch bestimmt. Die durchschnittlichen Verzehrsmengen wurden auf Grundlage einer umfassenden Umfrage zu den Ernährungsgewohnheiten in Deutschland mit 24000 Teilnehmern (männlich/weiblich; Alter 25-50 Jahre) ermittelt. In Tabelle 6 sind die sich daraus ergebenden mittleren täglichen Verzehrsmengen angeführt, die im Vergleich zu den in Tabelle 5 dargestellten Werten von Hecht et al. (1999) große Diskrepanzen in der Dioxinaufnahme über Fleisch und Fleischprodukte zeigen. Eine Ursache dafür

kann zum einen die Art und Weise der Einberechnung von Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen sein. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass von unterschiedlichen Fettgehalten in Fleisch und Fleischerzeugnissen ausgegangen wurde. So wird der Fettanteil, der nach Honikel in Fleisch im Durchschnitt bei 10 % und in Fleischerzeugnissen im Durchschnitt bei 25 % liegt, häufig überschätzt (Honikel, 2004).

Nach diesen Berechnungen des BgVV ergibt sich eine tägliche durchschnittliche Aufnahme von etwa 51 pg I-TEQ pro Person. Für einen etwa 70 kg schweren Erwachsenen folgt daraus eine Dioxin-Aufnahme von 0,73 pg I-TEQ/kg Körpergewicht und Tag. Insgesamt betrachtet, bewegt sich damit die tägliche Aufnahme von Dioxinen im Bereich des von der WHO angegebenen ADI-Wertes von 1-4 pg WHO-TEQ/kg Körpergewicht. Stellt man den Bezug einer durchschnittlichen täglichen Dioxinaufnahme von 30-50 pg I-TEQ beim erwachsenen Menschen zu seinem Gewebespiegel her, so korreliert diese Aufnahme mit einem Gewebespiegel von etwa 10-30 pg I-TEQ/g Fett. Daraus errechnet sich eine Körperlast von etwa 2-6 ng I-TEQ/kg Körpergewicht (Schrenk, Fürst, 1999; Vieth et al., 2000).

**Tabelle 6: Abschätzung der täglichen Dioxinaufnahme in Deutschland nach Vieth et al., 2000.**

	Gehalt bezogen auf	Mittlerer Verzehr [g/Tag]	Mittlere Belastung [pg I-TEQ/g]	Tägliche Belastung [pg I-TEQ/Tag]
Schweinefleisch	Fettgehalt	6,08	0,29	1,8
Rindfleisch	Fettgehalt	4,23	0,66	2,8
Geflügel	Fettgehalt	2,25	0,58	1,3
Fleischerzeugnisse	Fettgehalt	23,0	0,41	9,3
Milch und Milcherzeugnisse	Fettgehalt	33,9	0,58	19,7
Eier	Fettgehalt	5,1	1,16	5,8
Pflanzenöl und Margarine	Fettgehalt	26,1	0,02	0,5
Fisch	Gesamtgewicht	19,9	0,29	5,8
Obst und Gemüse	Gesamtgewicht	394	0,01	3,9
Berechnete durchschnittliche tägliche Aufnahme				50,9

Hinsichtlich der aktuellen Ernährungssituation in Deutschland wird im Ernährungsbericht 2008 (Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., 2008) dargelegt, dass für den gesamten Verbrauch an Fleisch aller dokumentierter Arten ein durchschnittlicher Rückgang um 200 g pro Kopf und Jahr festzustellen ist. Der Verbrauch an Milch und Milchprodukten ist insgesamt jedoch gestiegen, ebenso wie derjenige an Fisch. Diese Informationen ergeben zusammen mit den sinkenden Gehalten an PCB und Dioxinen in Lebensmitteln (Schwind, 2004) eine geringere Körperlast für den Verbraucher.

Für PCB wurden ähnliche Untersuchungen zur Hintergrundbelastung über Lebensmittel durchgeführt. Die Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes veröffentlichte 1999 dazu Werte, die in Tabelle 7 zusammengefasst sind.

**Tabelle 7: PCB-Belastung verschiedener Lebensmittel nach Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes (1999)**

Lebensmittel	PCB-Belastung [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
Rindfleisch (Fett)	20
Milch (Fett)	10
Schweinefleisch (Fett)	10
Fische	2-20
Pflanzen	2

## 2.4 Rechtliche Beurteilung in Deutschland und der EU

PCB oder Dioxine betreffende Reglementierungen gelten meist europaweit. So werden nicht nur gesetzliche Höchstgehalte festgelegt, sondern auch Anforderungen an Probenahmeverfahren, Analysemethoden oder Kontrollmaßnahmen gestellt (RV2, RV7, RV8, RV11 und RV13). Zudem empfiehlt die EU Monitoring-Untersuchungen, wie zum Beispiel zur Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (RV1).

Aufgrund der von der WHO festgelegten Toxizitätsäquivalentfaktoren können die Toxizitätsäquivalente einzelner PCB- bzw. Dioxin-Kongenere zu einem Summenwert zusammengefasst werden. Für diese Summenwerte sind in der Futtermittelverordnung (RV3) Höchstgehalte festgelegt, die aus der Anwendung der TEF aus dem Jahr 1998 bei der Berechnung der TEQ-Werte resultieren. In Anlage 5 zu § 23 Futtermittelverordnung sind gesetzlich vorgeschriebene Höchstgehalte für unerwünschte Stoffe festgelegt (RV3). Unter Nummer 27 werden für unterschiedliche Futtermittel Zusatzstoffe und Vormischungen die Höchstgehalte von Dioxin als Summe aus PCDD und PCDF, ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO unter Verwendung der entsprechenden TEF, festgelegt. Die zulässigen Höchstgehalte liegen je nach Futtermittel in einem Bereich von 0,75 bis 2,25 ng/kg bei 88 % Trockenmasse. Gleichzeitig muss für das entsprechende Futtermittel, für den Zusatzstoff und für die Vormischung der entsprechende Höchstwert für die Summe der Dioxine und dioxinähnlicher PCB, ausgedrückt in Toxizitätsäquivalenten der WHO, eingehalten werden. Dieser liegt in einem Bereich von 1,25 bis 24 ng/kg bei 88% Trockenmasse. Für die dioxinähnlichen PCB existiert in der Futtermittelverordnung kein gesetzlicher Höchstgehalt. Jedoch wurden gemäß § 23a Futtermittelverordnung in Anlage 5 Aktionsgrenzwerte für die dioxinähnlichen PCB festgeschrieben. Als Aktionsgrenzwerte werden die Konzentrationen bezeichnet, bei deren Überschreitung Maßnahmen getroffen werden müssen, durch die die Ursache der aufgetretenen Kontamination auffindig gemacht werden soll. Diese Aktionsgrenzwerte oder Auslösewerte liegen für die verschiedenen Futtermittel, Zusatzstoffe und Vormischungen in einem Bereich zwischen 0,35 und 14 ng/kg bei 88% Trockenmasse. Solche Aktionsgrenzwerte wurden auch für die Dioxine festgesetzt; diese liegen zwischen 0,5 bis 5 ng/kg bei 88% Trockenmasse. Die Aktionswerte für beide Stoffklassen liegen aber deutlich unter den zulässigen Höchstgehalten. Neben der Futtermittelverordnung sind in Bezug auf die Tierernährung der Vollständigkeit halber die europäischen Richtlinien 2002/32/EG bzw. 2006/13/EG (RV6 und RV10) zu nennen, die die Höchstgehalte an PCB und Dioxinen in Futtermitteln reglementieren.

Die Kontaminanten-Höchstgehalte-Verordnung beschreibt im Abschnitt 5 des Anhangs gesetzliche Höchstgehalte für die Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ) bzw. für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) in unterschiedlichen Lebensmitteln meist tierischer Herkunft. Die einzelnen Höchstgehalte sind in Tabelle 8 angegeben.

**Tabelle 8: Gesetzliche Höchstgehalte für PCB und Dioxine in verschiedenen Lebensmitteln gemäß Abschnitt 5 des Anhangs der Kontaminanten-Höchstgehalte-Verordnung (RV 11).**

Erzeugnis	Höchstgehalt	
	Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ) upper bound	Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) upper bound
1. Fleisch und Fleischerzeugnisse (außer genießbare Nebenprodukte der Schlachtung) von: -- Rindern und Schafen -- Geflügel -- Schweinen	3,0 pg/g Fett 2,0 pg/g Fett 1,0 pg/g Fett	4,5 pg/g Fett 4,0 pg/g Fett 1,5 pg/g Fett
2. Aus den unter 1. aufgeführten an Land lebenden Tieren gewonnene Leber und ihre Verarbeitungserzeugnisse	6,0 pg/g Fett	12,0 pg/g Fett
3. Muskelfleisch von Fischen und Fischereierzeugnisse sowie ihre Verarbeitungserzeugnisse, [...]	4,0 pg/g Frischgewicht	8,0 pg/g Frischgewicht
4. Muskelfleisch von Europäischen Flusssaal ( <i>Anguilla anguilla</i> ) sowie seine Verarbeitungserzeugnisse	4,0 pg/g Frischgewicht	12,0 pg/g Frischgewicht
5. Rohmilch und Milcherzeugnisse, einschließlich Butterfett	3,0 pg/g Fett	6,0 pg/g Fett
6. Hühnereier und Eiprodukte	3,0 pg/g Fett	6,0 pg/g Fett
7. Fett von: -- Rindern und Schafen -- Geflügel -- Schweinen	3,0 pg/g Fett 2,0 pg/g Fett 1,0 pg/g Fett	4,5 pg/g Fett 4,0 pg/g Fett 1,5 pg/g Fett
8. Gemischte tierische Fette	2,0 pg/g Fett	3,0 pg/g Fett
9. Pflanzliche Öle und Fette	0,75 pg/g Fett	1,5 pg/g Fett
10. Öle von Meerestieren (Fischkörperöl, Fischleberöl und Öle anderer mariner Organismen, die zum menschlichen Verzehr bestimmt sind)	2,0 pg/g Fett	10,0 pg/g Fett

In der Schadstoff-Höchstmengen-Verordnung (RV15) sind für sechs der polychlorierten Biphenyle gesetzliche Höchstmengen festgelegt. Sind diese in Lebensmitteln überschritten, dürfen diese Lebensmittel nicht in den Verkehr gebracht werden. Bei diesen sechs PCB handelt es sich um nicht dioxinähnliche PCB-Kongenere mit den Nummern 28, 52, 101, 138, 153 und 180, für die je nach Lebensmittel tierischer Herkunft Grenzwerte zwischen 0,008 und 0,6 mg/kg festgelegt sind.

In Trinkwasser war gemäß Trinkwasserverordnung früher ein gesetzlicher Grenzwert für polychlorierte und polybromierte Biphenyle und Terphenyle in der Summe von 0,0005 mg/l bzw. für einzelne Substanzen von 0,0001 mg/l festgelegt. Heute existiert in der Trinkwasser-Verordnung kein gesetzlicher Grenzwert mehr für diese Substanzen, weder für Dioxine noch für PCB (RV14).

## 2.5 Gewürze und Kräuter

Gewürze können durch Zusatz von unterschiedlichen Pflanzenteilen im frischen, getrockneten oder tiefgefrorenen Zustand zu Lebensmitteln diesen einen angenehmen und Appetit anregenden Geschmack bzw. Geruch verleihen. Zu den verwendbaren Pflanzenteilen zählen je nach Gewürzsorte

Blätter, Blüten, Früchte, Kräuter, Rinden, Samen, Wurzeln, Wurzelstöcke, Zwiebeln und Teile davon. Gewürze besitzen einen geringen Nährwert und fördern aber durch Anregung der Speichel-Sekretion die Verdauung (Eisenbrand und Schreier, 2006).

Gewürze sind bereits seit den frühesten Zeiten bekannt. Speziell Kräuter wurden schon zu Zeiten des alten Ägyptens (etwa 2000 v. Chr.) und vermutlich auch schon früher angebaut (Salzer et al., 2007). Allerdings haften Kräutern auch unzählige Mythen und Sagen an, da sie neben gesundheitsfördernden Wirkungen auch negative Eigenschaften aufweisen, wenn nicht sogar gesundheits-schädliche. Im Übermaß genossen, gilt hier auch für häufig verwendete Küchenkräuter wie Thymian, Majoran, Rosmarin und Minze. Sie enthalten ätherische Öle, die in sehr hohen Dosen gesundheitlich bedenklich sein können. In küchenüblichen Mengen sind sie jedoch unproblematisch (Teuscher, 2003).

Die „Leitsätze für Gewürze und andere würzende Zutaten“ des Deutschen Lebensmittelbuches (RV5) legen für 45 Gewürze die jeweiligen Anforderungen, Begriffsbestimmungen und Bezeichnungen im Sinne der Verkehrsauffassung fest. Die Abgrenzung von Gewürz zu Arzneipflanze wird allgemein durch Definition der Unterscheidungsmerkmale von Lebensmittel und Arzneimittel im Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch beschrieben (RV4).

## 2.5.1 Einteilung

Pflanzen im Allgemeinen und damit auch Gewürze und Kräuter können in sechs botanische Hauptgruppen aufgeteilt werden, die in Tabelle 9 angeführt sind. Die weitere Einteilung der Gewürze und Kräuter in kleinere Gruppen erfolgt über eine Klassifizierung nach Familie, Gattung, Hybride, Varietät und Sorte (Sitte et al. 1998). Für Verbraucher ist jedoch diese Einteilung nicht überschaubar. Deshalb gilt für Gewürze und Kräuter als Handelsware eine Einteilung nach den verwendeten Pflanzenteilen.

**Tabelle 9: sechs Hauptgruppen im Pflanzenreich (Sitte et al. 1998).**

Gruppe	Botanische Bezeichnung	Beschreibung
Bedecktsamer	Angiospermae	Krautige Mehrjährige, Einjährige, Zweijährige, sowie viele Bäume und Sträucher
Nacktsamer	Gymnospermae	Nadelhölzer und verwandte Gruppen wie Ginkkogewächse
Farnpflanzen, Bärlapp und Schachtelhalme	Pteridophyta	
Moose und Lebermoose	Bryophyta	
Pilze und Flechten		
Algen	Algae	Einschließlich Meeresalgen

Die allgemeine Verbrauchererwartung, die von den Produzenten eingehalten werden sollte, ist in den Leitsätzen für Gewürze beschrieben. Gemäß den Leitsätzen für Gewürze und andere würzende Zutaten werden Gewürze und Kräuter als Pflanzenteile definiert (RV5), die wegen ihres Gehaltes an natürlichen Inhaltsstoffen als geschmack- und geruchgebende Zutaten von Lebensmitteln bestimmt sind. Dabei unterscheidet man zwischen Gewürzen als Blüten, Früchte, Knospen, Samen, Rinden, Wurzeln, Wurzelstöcke, Zwiebeln oder Teile davon, meist in getrockneter Form, und Kräutern, die aus

frischen oder getrockneten Blättern, Blüten, Sprossen oder Teilen davon bestehen. Die entsprechenden handelsüblichen Bezeichnungen sind in Tabelle 10 mit den botanischen Fachbezeichnungen aufgeführt.

**Tabelle 10: Aufstellung der verschiedenen handelsüblichen Bezeichnungen der verwendeten Pflanzenteile laut Salzer et al., 2007.**

Pflanzenteile		Beispiele
Samen und Früchte	(Semina, Fructi)	Anis, Cardamom, Chillie, Dill, Fenchel, Koriander, Kümmel, Macis, Muscatnuss, Paprika, Pfeffer, Piment, Senf, Sternanis, Vanille, Wacholderbeere
Kräuter und Blätter	(Herba, Foliae)	Basilicum, Bohnenkraut, Dill, Estragon, Lorbeer, Majoran, Melisse, Origano, Petersilie, Rosmarin, Salbei, Sellerie, Thymian
Blüten und Blütenteile	(Flores)	Kaper, Nelke, Safran, Zimtblüte
Wurzeln und Wurzelstöcke	(Radices, Rhizomata)	Curcuma, Galgant, Ingwer, Kalmus, Liebstockwurz, Meerrettich, Zitwer
Rinden	(Cortices)	Zimtrinde
Zwiebeln	(Bulbi)	Knoblauch, Zwiebel

## 2.5.2 Herkunft

Im alten Ägypten gab es schon vor etwa 4000 Jahren Kräutergärten, die meist für religiöse Feiern und andere Kulthandlungen angelegt wurden. Im alten China war der Kräuteraanbau ebenfalls schon sehr früh entwickelt, wobei hier der landwirtschaftliche Gedanke im Vordergrund stand, da viele verschiedene Kräuter für die chinesische Medizin benötigt wurden (Salzer et al., 2007).

Aufgrund der klimatischen Bedingungen in den unterschiedlichen Regionen der Erde gedeihen in jeder Region auch nur bestimmte Pflanzen. Somit ist der Anbau von Gewürzen und Kräutern auf bestimmte Sorten je Anbaugebiet beschränkt. Während in Europa Gewürze bzw. Kräuter wie Petersilie, Oregano, Anis, Fenchel, Thymian oder auch echter Safran optimale klimatische Bedingungen vorfinden, gedeihen Gewürze wie Pfeffer und Muskatnüsse, erst unter subtropischen bis tropischen Klimaverhältnissen, die in Ländern wie Vietnam, Indonesien oder Malaysia vorherrschen (Peter, 2003).

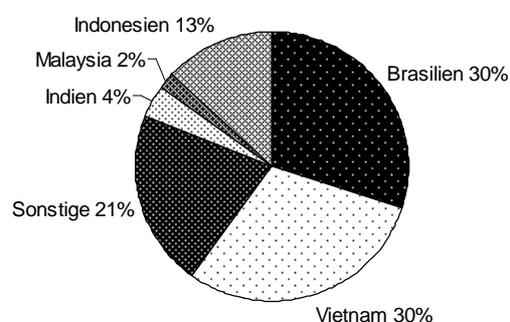
Der Gewürzhandel war nach seiner Entstehung lange von den Arabern dominiert, die Gewürze wie Zimt, Kassaia, Kardamom und Kurkuma mit Kamel- oder Eselkarawanen nach Europa und auf dem Reiseweg liegende Länder brachten (Salzer et al., 2007). Im römischen Reich war die Verwendung von Gewürzen und Gewürzölen stark ausgeprägt. Mit seinem Untergang gerieten viele der Gewürzanwendungen in Vergessenheit. Erst mit den Kreuzzügen ab 1000 n. Chr. fanden vor allem orientalische Gewürze wieder stärkere Verbreitung. Venedig und Genua wurden damit zu neuen Handelszentren. Die Portugiesen fanden im 15. Jahrhundert als erste Europäer den besten Seeweg nach Indien und in den Orient und konnten aufgrund einer Handelspartnerschaft mit Indien Muskatnüsse, Gewürznelken, Zimt, Ingwer und Pfefferkörner nach Westeuropa einführen (Salzer et al., 2007).

Kolumbus entdeckte bei seiner Reise in den Westen die Neue Welt und damit auch neue unbekannte Gewürze wie Chili, Piment und Vanille (Morris und Mackley, 2002). Bis heute sind manche Regionen typische Gewürzanbaugebiete geblieben. So ist Grenada ein historisches Hauptanbaugebiet für Muskatnüsse und Sansibar für Gewürznelken. In Tabelle 11 sind einige Herkunftsländer mit ausgewählten Gewürzen genannt (Teuscher, 2003).

**Tabelle 11: Herkunftsländer bzw. Hauptanbaugebiete ausgewählter Gewürze (Teuscher, 2003)**

Herkunftsland	Gewürze
Ägypten	Majoran, Kümmel
Brasilien	Pfeffer, Paprika, Zimt, Piment
Ceylon/Sri Lanka	Muskatnuss, Ceylon Canehl-Zimt, Nelken, Pfeffer, Cardamom, Vanille
China	Chilis, Ingwer, Zimt, Knoblauch, Pfeffer, Kurkuma
Deutschland	Kümmel, Majoran, Koriander, Basilikum
Frankreich	Basilikum, Estragon, Koriander, Anis, Basilikum, Safran
Grenada	Muskatnüsse
Guatemala	Cardamom, Vanille
Indien	Pfeffer, Ingwer, Cardamom, Paprika, Koriander, Kurkuma, Safran
Indonesien	Pfeffer, Muskatnuss, Cassia vera (Zimt), Nelken
Kuba	Piment
Madagaskar	Zimt, Nelken
Malaysia	Pfeffer, Cardamom
Marokko	Koriander, Kümmel, Lorbeerblätter
Mexiko	Piment, Chilis, Knoblauch, Oregano, Vanille
Sansibar	Gewürznelke
Spanien	Paprika, Anis
Türkei	Oregano, Lorbeerblätter
Ungarn	Paprika, Basilikum
USA	Senfkörner, Chilis, Zwiebeln, Knoblauch
Vietnam	Zimt, Pfeffer

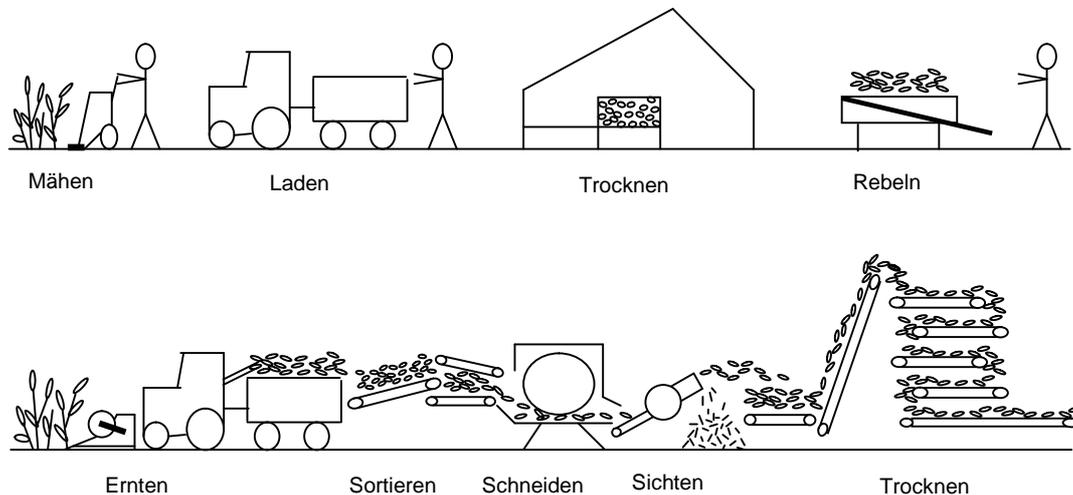
Die Länder Indonesien, Brasilien, Madagaskar und Malaysia leben noch heute vom Gewürzhandel und stellen Hauptproduzenten für Gewürze dar. Schwarzer Pfeffer, gefolgt von Chilis und Kardamom, sind noch immer die Gewürze, die am meisten gehandelt werden. Der Gewürzimport nach Deutschland betrug im Jahr 2007 ca. 90081t, von dem in etwa ein Drittel aus Pfeffer bestand (Fachverband der Gewürzindustrie, 2008). Die verschiedenen Herkunftsländer für Pfeffer sind in Abbildung 6 für das Jahr 2007 angeführt.



**Abbildung 6: Hauptlieferanten für Pfeffer im Jahr 2007 (Fachverband der Gewürzindustrie, 2008).**

### 2.5.3 Verarbeitungsprozesse nach der Ernte

Zu den bei Gewürzen angewendeten Verarbeitungsprozesse zählen meist Trocknen, Sortieren, Zerkleinern, wobei das Trocknen wohl die wichtigste Rolle spielt. Grundsätzlich können sowohl Verfahrensketten auf niedriger als auch auf hoher Mechanisierungsstufe angewendet werden (Heindl und Müller, 1997; Abbildung 7).



**Abbildung 7: Verfahrensketten für Ernte und Aufbereitung von Blattgewürzen (Blattdrogen) nach Heindl und Müller, 1997. Obere Verfahrenskette: relativ niedriger Mechanisierungsgrad. Untere Verfahrenskette: hoher Mechanisierungsgrad.**

Die Mechanisierungsstufe ist insbesondere bei Blattgewürzen (Trockensubstanz etwa 20 bis 30%) ausschlaggebend für die Reihenfolge der einzelnen Verfahrensschritte, die in Abbildung 7 dargestellt sind. Dabei stellt die Trocknung aufgrund des hohen Investitions- und Energiebedarfs einen der kostenintensivsten Schritte in der gesamten Verfahrenskette dar. Nachfolgend werden einige Trocknungsverfahren erläutert, deren Eignung hauptsächlich von der Art des geernteten Pflanzenorgans, wie Blatt, Blüte, Wurzel oder Frucht, abhängt.

Für rieselfähige Körner-Gewürze wie Fenchel oder Kümmel können Getreidetrocknungsanlagen eingesetzt werden. Zur Trocknung von Blüten, Früchten und Wurzeln eignen sich häufig Horden- oder Bandtrockner, die aus der Hopfen- oder Gemüsetrocknung bekannt sind (Heindl und Müller, 1997). Bei den in Deutschland überwiegend angebauten krautigen Gewürzen hängt die Trocknungsmethode von der verwendeten Verfahrenskette (Abbildung 7) ab. Bei kräuter- bzw. gewürzanbauenden Betrieben wird in der Regel mit einem geringen Mechanisierungsgrad das ganze Kraut getrocknet. Anschließend werden durch den Verarbeitungsschritt des Rebelns die Blüten, Blütenkelche und Blätter von den getrockneten Kräutern schonend durch Abreiben oder Abstreifen gewonnen. Gerebelte Kräuter enthalten daher kaum Blattstiele, Stängel oder Kräuterspitzen (Dachler und Pelzmann, 1999).

Zum Trocknen des ganzen Krautes wird meist die Satz Trocknung angewendet, die vergleichbar ist mit der Heubelüftung. Dabei wird das Erntegut in einer bis zu 150 cm hohen Schüttung auf eine Rostfläche aufgebracht und mit Hilfe von Ventilatoren und indirekten Warmwasser-, Dampf-, Öl- oder

Gasheizungen belüftet. Der Gutstapel sollte jedoch mehrmals gewendet und gelockert werden, damit eine Übertrocknung der unteren Schichten ausgeschlossen werden kann (Heindl und Müller, 1997).

Herrscht jedoch ein hoher Mechanisierungsgrad in dem verarbeitenden Betrieb vor, werden die Kräuter bzw. Gewürze vor der Trocknung sortiert, geschnitten und gesichtet (Abbildung 7). Die Trocknung kann aufgrund moderner Trocknungsanlagen kontinuierlich geschehen. Üblicherweise werden Trocknungssysteme wie Etagentrockner oder Bandtrockner eingesetzt. Bei Etagentrocknern bzw. Hordentrocknern werden in einem turmähnlichen Raum übereinander angeordnete Ebenen, die als Horden bezeichnet werden, vertikal von unten mit warmer Luft durchströmt (Dachler und Pelzmann, 1999). Das Gut auf der untersten Horde ist bereits vorgetrocknet und wird mit trockener Luft weiter getrocknet. Das Trockengut kann bei Erreichen des gewünschten Feuchtegehaltes entnommen werden. Das Trockengut der darüber liegenden Ebenen, die entweder aus Kipphorden oder Rollböden bestehen, wird anschließend auf die jeweils darunter liegende Ebene gekippt oder gerollt.

Bei der Trocknung von Wurzeln, Blüten und bereits geschnittenen Blättern (Blattkrüll oder Krüllschnitt) werden jedoch hauptsächlich Bandtrockner mit einer unterschiedlichen Anzahl von Trocknungsbändern verwendet (Heindl und Müller, 1997; Dachler und Pelzmann, 1999). Es existieren Drei-, Fünf- und Siebenbandtrockner. Das Trocknungsgut wird über ein Förderband auf das oberste Trocknerband transportiert. Die Aufgabebeschüttungshöhe kann – je nach Trocknungsgut - von 5 cm bis 20 cm betragen. Durch das Fallen des zu trocknenden Materials von dem oberen Fließband auf das darunter liegende wird das Trocknungsgut gelockert und gleichzeitig durchmischt. Jedes der Bänder ist mit einer separaten Warmluftversorgung verbunden und kann damit gesondert temperaturgesteuert werden. Oft wird die Lufttemperatur von oben nach unten abnehmend eingestellt, da die Guttemperatur auf den oberen Bändern durch den Entzug der Verdunstungsenergie wesentlich niedriger ist als die Temperatur der Trocknungsluft. Damit ist es bei Bandtrocknern möglich, höhere Temperaturen einzusetzen als bei Satzrocknern oder Etagentrocknern, da bei diesen Trocknungssystem meist mit konstanten Temperaturen gearbeitet wird. Somit wird die Trocknungsleistung ohne höhere Temperaturbelastung des Trockenproduktes bei der Trocknung mit einem Bandtrockner gesteigert.

Für Körnerdrogen wie Fenchel oder Kümmel werden meist Methoden verwendet, die der Getreidetrocknung ähnlich sind, da Körnerdrogen, im abgereiften Bestand gedroschen, einen wesentlich geringeren Feuchtegehalt aufweisen wie z.B. Blattdrogen. Häufig finden Gleitschachttrockner Verwendung (Heindl und Müller, 1997): Aus einem Vorratsbehälter wird semi-kontinuierlich Trockengut in einen Schacht nachgefüllt, der horizontal von Luft durchströmt wird. Diese Luft ist nur im oberen Bereich des Schachtes, in der Trocknungszone, erwärmt. Zum Abkühlen der Körner wird im unteren Bereich des Schachtes nicht erwärmte Luft verwendet.

## 2.5.4 Einsatz

Gewürze werden in unterschiedlichsten Formen als ganze Pflanze oder in Form bestimmter Pflanzenteile, frisch oder getrocknet, verwendet. Gewürze und Kräuter finden ihre Anwendung hauptsächlich zum Würzen von Lebensmitteln. Bestimmte Gewürze und Kräuter wurden aufgrund

ihrer Inhaltsstoffe auch als Wirkstoffe gegen Krankheiten eingesetzt. Das Würzen und das Heilen sind auch heute noch die beiden Haupteinsatzgebiete von Gewürzen (Brown, 2001).

Somit gestaltet sich der Übergang vom Lebensmittel „Gewürz“ zum Arzneimittel fast fließend, da für Gewürze wie Kümmel, Kreuzkümmel oder Koriander als arzneilicher Effekt die Wirkung gegen Völlegefühle, Bauchschmerzen und Blähungen genannt werden. Andere Gewürzpflanzen weisen antimikrobielle, karminative, antioxidative, radikalfangende, antitumorale oder hepatoprotektive Wirkung auf (Teuscher, 2003). Die Liste der Wirkungen von Gewürzpflanzen ließe sich noch erweitern, da oft sehr spezielle Krankheitsbilder durch einzelne Pflanzen verbessert werden.

## 2.6 Extrakte

Der Gehalt an ätherischen Ölen in Gewürzen unterliegt natürlichen Schwankungen (z.B. schwarzer Pfeffer: 1,2 bis 3,9%) bedingt durch Witterungsverhältnisse und andere Ursachen (Teuscher, 2003). Von daher ist es schwierig, durch Gewichtsangaben bei Rezepturen immer den gleichen Geschmack zu erzeugen. Gewürzextrakte (eher polarer bzw. hydrophiler Charakter) und ätherische Öle (lipophiler Charakter) sind Auszüge von natürlichen Gewürzen und werden Gewürzmischungen zugesetzt, um die natürlich vorkommenden Geschmacksschwankungen von Gewürzen auszugleichen. Die ätherischen Öle erhält man durch Herstellen von Gewürzextrakten, die zusätzlich den Vorteil aufweisen, dass sie keimarm und gut lagerfähig sind. Das Aroma des Extraktes lässt sich zudem häufig nicht von dem Naturgewürz unterscheiden (Teuscher, 2003).

Die Herstellung von Gewürzextrakten bzw. die Gewinnung von ätherischen Ölen kann mit Hilfe verschiedener Methoden durchgeführt werden. Eine dieser Methoden ist die Fest-Flüssig-Extraktion. Bei der Herstellung eines Extraktes wird zum zerkleinerten Pflanzenmaterial ein geeignetes Lösungsmittel (z.B. Methanol, Ethanol, Aceton, Hexan oder Dichlormethan) als Extraktionsmittel zugegeben und über mehrere Stunden am Rückfluss gehalten (Teuscher, 2003). Die Wahl des Lösungsmittels ist entscheidend für die Art und Menge der Inhaltsstoffe, die aus der Pflanze herausgelöst werden. Die festen Bestandteile und das Lösemittel werden anschließend abgetrennt, und man erhält einen Gewürzextrakt. Als traditionelle Methode wird die Wasserdampfdestillation verwendet (Salzer et al. 2007). Sie stellt eine Trägerdampfdestillation dar, bei welcher der Wasserdampf als Träger fungiert. Viele hochsiedende, mit Wasser nicht oder nur wenig mischbare Flüssigkeiten lassen sich bereits bei 100°C destillieren, wenn man sie entweder zusammen mit Wasser erhitzt oder Wasserdampf durchleitet. Durch diese Destillation gewinnt man ätherische Öle. In den letzten Jahren hat die Hochdruck-Extraktion mit überkritischen Gasen wie CO<sub>2</sub> oder Propan Eingang in die Lebensmittelverarbeitung gefunden. Bei dieser Extraktionsmethode können je nach Prozessführung sowohl Gewürzextrakte als auch ätherische Öle gewonnen werden (Lautenschläger, 2007).

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Dioxine und PCB in Fleisch und Fleischerzeugnissen

Wie die Untersuchungen von Fleisch und Fleischerzeugnissen in den Jahren 1995 bis 1996 (Hecht und Blüthgen, 1998a) gezeigt haben, können in Fleischerzeugnissen etwa doppelt so hohe Dioxin-Gehalte auftreten als im unverarbeiteten Fleisch derselben Tierart. Bei unseren ersten Untersuchungen mit stichprobenartigem Charakter (Schwind et al., 2007) wurden ähnliche, bisweilen gravierende Tendenzen auch für PCB festgestellt. Um weitere eigene Resultate aus der Untersuchung von Fleischerzeugnissen zu erhalten, wurden 2005 14 Bratwurstproben (Abbildung 8 und Abbildung 9) sowohl auf ihren PCB-, als auch auf ihren Dioxin-Gehalt hin untersucht. Bei den Proben handelte es sich größtenteils um Würste ausschließlich aus Schweinefleisch hergestellt, die als Rostbratwürste deklariert und deren Hersteller jeweils bekannt waren.



**Abbildung 8:** Eine der untersuchten Bratwürste nach Nürnberger Art.



**Abbildung 9:** Eine der untersuchten fein zerkleinerten Bratwürste.

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte nach der für Fleisch und Fleischerzeugnisse üblichen Clean-up-Methode, also ohne Chromatographie über mit Schwefelsäure dotiertes Kieselgel. Die Muster wurden vor der Extraktion gefriergetrocknet, um größere Einwaagen bezogen auf das Lebensmittel bei der Extraktion verwenden zu können und damit die Nachweisgrenze zu erhöhen. Ein Großteil der Bratwurst-Proben hatte einen Wassergehalt zwischen 45 und 51 Prozent und einen Fettgehalt nach Extraktion mit Hexan mittels ASE (beschleunigte Lösemittelextraktion) von 20 bis 35 Prozent. Danach wurde das Fett durch Gelpermeationschromatographie (GPC) abgetrennt und der Extrakt über Florisil gereinigt. Anschließend wurden die zu untersuchenden Substanzen durch Flüssigchromatographie an Aktivkohle fraktioniert und mittels HRGC-HRMS quantifiziert. Für die vierzehn Proben aus dem Jahr 2005 wurde ein Median von 0,18 ppt (bezogen auf den Fettanteil) für den PCB-Gehalt und ein Median von 0,10 ppt (bezogen auf den Fettanteil) für den Dioxin-Gehalt (Tabelle 12) bestimmt.

Bei Betrachtung der Einzelergebnisse zeigten sich für verschiedene Proben ungewöhnlich hohe PCB- und auch Dioxin-Gehalte. Würden diese ausgehend von der Höchstwert-Regelung für Dioxine und PCB in der EU, die in der Kontaminanten-Höchstgehalte-Verordnung festgelegt ist, beurteilt, wäre eine Probe aufgrund ihres Dioxin-Gehaltes zu beanstanden. Zwei andere Proben wären aufgrund

ihres WHO-PCDD/F-PCB-TEQ - der Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB – zu beanstanden. Bei den untersuchten Bratwurstproben fiel zudem bei vier der vierzehn Proben ihr über 1 ppt liegender PCB-Gehalt auf.

Um die Ursache für die vereinzelt recht hohen Gehalte an PCB herauszufinden, wurden 2006 erneut in den Betrieben, die 2005 die Bratwürste mit den auffälligen PCB-Gehalten hergestellt hatten, Proben (Bratwürste) gezogen und mit unveränderter Aufarbeitungs- und Analysenmethode auf ihren PCB- und PCDD/F-TEQ untersucht. In Tabelle 12 sind neben den Untersuchungsergebnissen aus dem Jahr 2005 auch die aus dem Jahr 2006 aufgeführt. Zu beachten ist, dass identische Hersteller in dieser Darstellung mit der gleichen Zahl in Spalte 1 gekennzeichnet sind.

**Tabelle 12: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ-Werte für 14 Bratwürste (aus 2005) und 6 Bratwürste aus 2006. Die Proben (aus 2006) wurden in den Betrieben gezogen, die im Jahr 2005 jeweils die hoch mit PCB belasteten Bratwürste hergestellt hatten. Die Gehalte sind in ng/kg Fett (ppt) angegeben. Für diese Proben sind die gesetzlichen Höchstgehalte in Schweinefleisch und seinen Erzeugnissen (Tabelle 8) anzuwenden: 1,0 ppt WHO-PCDD/F-TEQ und 1,5 ppt WHO-PCDD/F-PCB-TEQ.**

Hersteller	Bundesland	Probenahmehjahr	Ausgangsmaterial	spezielle Auslobung	PCB-TEQ [ppt]	Dioxin-TEQ [ppt]	WHO-TEQ [ppt]	Verhältnis PCB-TEQ/Dioxin-TEQ
1 (DLG)	Bayern	2005	mit Rindfl.	"Kräuter-"	0,79	0,08	0,87	9,9
2 (DLG)	Hessen	2005	nur Swfl.	--	<b>1,11</b>	--	--	
3 (DLG)	Hessen	2005	nur Swfl.	--	0,09	<b>1,31</b>	<b>1,40</b>	0,1
4 (DLG)	Mecklenburg-Vorp.	2005	nur Swfl.	"Kräuter-"	0,05	0,77	0,82	0,1
5 (DLG)	Niedersachsen	2005	nur Swfl.	--	0,06	0,07	0,13	0,9
6 (DLG)	NRW	2005	nur Swfl.	--	0,06	0,03	0,09	2,3
7 (DLG)	NRW	2005	nur Swfl.	--	0,21	0,11	0,32	1,9
8 (DLG)	NRW	2005	nur Swfl.	--	0,14	0,10	0,24	1,4
9 (DLG)	Thüringen	2005	nur Swfl.	--	0,13	0,05	0,18	2,9
10 (DLG)	Baden-Würt.	2005	nur Swfl.	--	3,33	0,13	<b>3,46</b>	25,6
11 (DLG)	Bayern	2005	mit Rindfl.	"Bärlauch-"	0,30	0,07	0,37	4,1
12 (DLG)	Bayern	2005	nur Swfl.	--	0,12	0,06	0,17	2,0
13 (DLG)	Bayern	2005	nur Swfl.	"mit Majoran"	<b>1,01</b>	0,11	<b>1,12</b>	9,1
14 (DLG)	Bayern	2005	nur Swfl.	--	<b>1,55</b>	0,10	<b>1,66</b>	14,9
2	Hessen	2006	nur Swfl.	"bio"	0,69	0,61	<b>1,30</b>	1,1
2	Hessen	2006	nur Swfl.	--	0,12	0,21	0,33	0,6
10	Baden-Würt.	2006	nur Swfl.	--	0,10	0,38	0,48	0,3
10	Baden-Würt.	2006	nur Swfl.	--	0,08	0,18	0,26	0,4
13	Bayern	2006	nur Swfl.	"mit Majoran"	0,07	0,30	0,37	0,2
14	Bayern	2006	nur Swfl.	--	0,09	0,39	0,48	0,2

Bei den Bratwürsten aus dem Jahr 2006 lagen die WHO-PCB-TEQ mit Ausnahme der „bio“-Bratwurst bei Werten unter 0,12 und damit im Vergleich zu den im Vorjahr bestimmten PCB-Gehalten deutlich niedriger. Lediglich das „bio“-Produkt wies einen WHO-PCB-TEQ von 0,69 ppt auf. Das „bio“-Produkt war allerdings nicht zu beanstanden, da weder der Dioxin-Gehalt noch der Summenwert aus WHO-PCB-TEQ und WHO-PCDD/F-TEQ den gesetzlichen Höchstwert überschritten hatte. Die leicht erhöhten Gehalte an PCB und Dioxinen des „bio“-Produktes im Vergleich zu den übrigen Produkten aus 2005 und 2006 könnten mit der Lebensweise, der Fütterung und der damit verbundenen längeren Lebensdauer der Schlachttiere und damit einer länger dauernden Akkumulationszeit zusammenhängen.

Bestimmt man das Verhältnis zwischen dem PCB- und dem Dioxin-Gehalt der einzelnen Proben auf WHO-TEQ-Basis und bildet dann Gruppen von Herstellern, deren Produkte ein Verhältnis  $< 0,5$  ist bzw. deren Verhältniszahlen zwischen 0,5 und 2 und deren Verhältnisse  $> 2$  liegen, entstehen drei homogene Gruppen. Produkte mit Verhältnis-Werten  $< 0,5$  wurden von den Herstellern 3, 4, 10 (2006), 10 (2006), 13 (2006) und 14 (2006) produziert. Die Produkte dieser Gruppe zeichnen sich durch einen sehr geringen PCB-Gehalt aus. Ihr WHO-PCDD/F-TEQ liegt jedoch bisweilen äußerst hoch mit bis zu 1,31 ppt. Das Produkt des Herstellers 3 würde sogar aufgrund seines WHO-PCDD/F-TEQ beanstandet werden, da es den gesetzlichen Höchstgehalt überschreitet. Die Firmen mit den Nummern 5, 7, 8, 12 und 2 (2x2006) stellten Bratwürste her, deren PCB- bzw. Dioxin-Gehalte sich ausgeglichen und auch niedrig darstellten. Besonders sticht hier die „bio“-Bratwurst heraus, da bei ihr sowohl der WHO-PCB- als auch der WHO-PCDD/F-TEQ leicht erhöht bei etwa 0,6 ppt lagen. Unter die letzte Gruppe mit Verhältniszahlen  $> 2$  fallen die Produkte der Hersteller 1, 6, 9, 10, 11, 13 und 14. Die Produkte aus dieser Gruppe, die ein Verhältnis bis maximal 5 aufweisen, zeigen noch keine großen Auffälligkeiten in ihren PCB-Gehalten. Die Bratwurstproben jedoch, die besonders hohe Werte von neun und höher aufzeigen, beinhalten erhöhte PCB-Mengen, da die Produkte WHO-PCB-TEQ von bis zu 3,33 ppt erreichen.

Die Verhältnisse von PCB- zu Dioxin-Gehalt der einzelnen Proben liegen im Jahr 2006 insgesamt betrachtet zwischen 0,2 und etwa 1 und zeigen damit deutliche Unterschiede zu den Proben aus dem Vorjahr. Dort liegen die Verhältnisse von PCB zu Dioxinen größtenteils über 1. Ursächlich hierfür sind die WHO-PCDD/F-TEQ bei den Proben 2006, die Werte um 0,3 ppt aufweisen und damit etwas höher liegen als die WHO-PCDD/F-TEQ der Proben aus 2005 (~ 0,1 ppt). Die PCB-Gehalte aus 2006 sind annähernd vergleichbar mit den unauffälligen Werten aus dem Jahr 2005 der anderen Unternehmen.

Betrachtet man lediglich die Proben der Hersteller 2, 10, 13 und 14, von denen Bratwurstproben aus den Jahren 2005 und 2006 zur Verfügung standen, und bildet jeweils den Quotienten zwischen dem WHO-PCB-TEQ aus dem Jahr 2005 und aus dem Jahr 2006, fällt auf, dass der Quotient für alle Hersteller zum Teil deutlich größer als 1 ist. Das heißt, dass alle PCB-Gehalte im Jahr 2006 abgenommen haben. Führt man diese Betrachtung bei den Dioxinen durch, zeigt sich, dass alle Quotienten  $< 1$  sind. Damit waren alle WHO-PCDD/F-TEQ aus dem Jahr 2006 kleiner als die aus dem Jahr 2005.

Bezieht man die erhaltenen WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ nicht wie üblich auf den Fettanteil, sondern auf das Frischgewicht des Bratwurstproduktes (Tabelle 13), relativieren sich besonders die PCB-Gehalte der Bratwürste der Hersteller mit der Nummer 10 und 14, da bei diesen beiden

Produkten lediglich ein Fettgehalt von 16% bestimmt wurde. Damit nähern sich die beiden PCB-Gehalte immer mehr dem Wert der Bratwurst des Herstellers mit der Nummer 13.

Als Ursache für die ungewöhnlich hohen PCB-Gehalte einzelner untersuchter Produkte aus dem Jahr 2005 können unterschiedliche Faktoren in Betracht kommen. Zu diesen gehören betriebspezifische Ursachen wie

1. Kontamination durch Verarbeitungsgeräte oder
2. Kontamination durch im Gebäude bzw. in der Umgebung lokalisierte Kontaminationsquellen.

Aufgrund der Ergebnisse aus den Bratwurstuntersuchungen im Jahr 2006 können beide betriebs- bzw. standortspezifische Ursachen wohl ausgeschlossen werden, da durchweg unauffällige PCB-TEQ analysiert wurden und auszuschließen ist, dass alle vier Betriebe gleichzeitig ihre Kontaminationsquellen beseitigt haben.

**Tabelle 13: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ-Werte für 14 Bratwürste aus 2005 und 6 Bratwürste aus 2006. Die Proben aus 2006 wurden in den Betrieben gezogen, die im Jahr 2005 jeweils die hoch mit PCB belasteten Bratwürste hergestellt hatten. Die Gehalte sind in ng/kg Frischgewicht (ppt) angegeben.**

Hersteller	Bundesland	Probe-nahmejahr	Hexan-löslicher Anteil	PCB-TEQ [ppt]	Dioxin-TEQ [ppt]	WHO-TEQ [ppt]	Verhältnis PCB-TEQ/Dioxin-TEQ
1 (DLG)	Bayern	2005	22%	0,17	0,02	0,19	9,9
2 (DLG)	Hessen	2005	26%	<b>0,29</b>			
3 (DLG)	Hessen	2005	28%	0,03	<b>0,36</b>	<b>0,39</b>	0,1
4 (DLG)	Mecklen-burg-Vorp.	2005	30%	0,02	<b>0,23</b>	<b>0,25</b>	0,1
5 (DLG)	Nieder-sachsen	2005	32%	0,02	0,02	0,04	0,9
6 (DLG)	NRW	2005	36%	0,02	0,01	0,03	2,3
7 (DLG)	NRW	2005	20%	0,04	0,02	0,06	1,9
8 (DLG)	NRW	2005	23%	0,03	0,02	0,06	1,4
9 (DLG)	Thüringen	2005	35%	0,05	0,02	0,06	2,9
10 (DLG)	Baden-Würt.	2005	16%	<b>0,54</b>	0,02	<b>0,56</b>	25,6
11 (DLG)	Bayern	2005	31%	0,09	0,02	0,12	4,1
12 (DLG)	Bayern	2005	32%	0,04	0,02	0,05	2,0
13 (DLG)	Bayern	2005	25%	<b>0,25</b>	0,03	<b>0,28</b>	9,1
14 (DLG)	Bayern	2005	16%	<b>0,25</b>	0,02	<b>0,27</b>	14,9
2	Hessen	2006	25%	0,17	0,15	<b>0,32</b>	1,1
2	Hessen	2006	26%	0,03	0,05	0,09	0,6
10	Baden-Würt.	2006	35%	0,03	0,13	0,17	0,3
10	Baden-Würt.	2006	35%	0,03	0,06	0,09	0,4
13	Bayern	2006	18%	0,01	0,06	0,07	0,2
14	Bayern	2006	31%	0,03	0,12	0,15	0,2

Somit muss die Ursache für die vereinzelt sehr hohen PCB-Kontaminationen in den untersuchten Bratwürsten bei den Ausgangsstoffen der Bratwurst gesucht werden. Diese Kontaminationen lassen sich nicht mit dem Zusatz von Rindfleisch, das erfahrungsgemäß höhere PCB- und PCDD/F-Gehalte

aufweist als zum Beispiel Schweinefleisch, begründen, da die auffälligen Proben ausschließlich aus Schweinefleisch hergestellt wurden. Auch das 2005 verwendete Fleisch könnte eine Ursache sein. Dies ist aber bei der großen Streuung von Bayern bis Mecklenburg-Vorpommern unwahrscheinlich. Ebenfalls können als Kontaminationsquelle Zusatzstoffe ausgeschlossen werden, da diese äußerst strengen Reinheitsanforderungen entsprechen müssen. Somit bleiben lediglich Gewürze und eventuell Produktionsgeräte als mögliche Kontaminationsquelle für Fleischerzeugnisse. Diese Möglichkeit der Kontamination von Fleischerzeugnissen war im Weiteren zu analysieren.

### 3.2 Untersuchung von Produktionsmaschinen als mögliche Kontaminationsquellen

Da nicht auszuschließen ist, dass Produktionsmaschinen die Belastung vor allem bei PCB verursachen können, wurde die Gelegenheit genutzt, alte und neue Geräte dahingehend zu prüfen, ob bei deren Verwendung Bräte mit Dioxinen bzw. PCB belastet werden. Dazu wurden die in Tabelle 14 angeführten Geräte verwendet, die im Technikum der Bundesanstalt für Fleischforschung in Kulmbach zur Verfügung standen.

**Tabelle 14: Zur Überprüfung einer eventuellen Dioxin- bzw. PCB-Kontamination während der Herstellung von Fleischerzeugnissen verfügbare Kutter älterer Bauart.**

Bezeichnung	Firma	Bau-/Kaufjahr
Tischkutter	Dianawerk	1971
Küchenkutter	Müller	1973
Mikrocut	Stephan & Söhne	1974
Tischzwilling	Alexanderwerk	1976
Durchlaufkutter	Schnell	1981
Vakuum-Kutter	Krämer	1987
Tischkutter	MS Food	1999

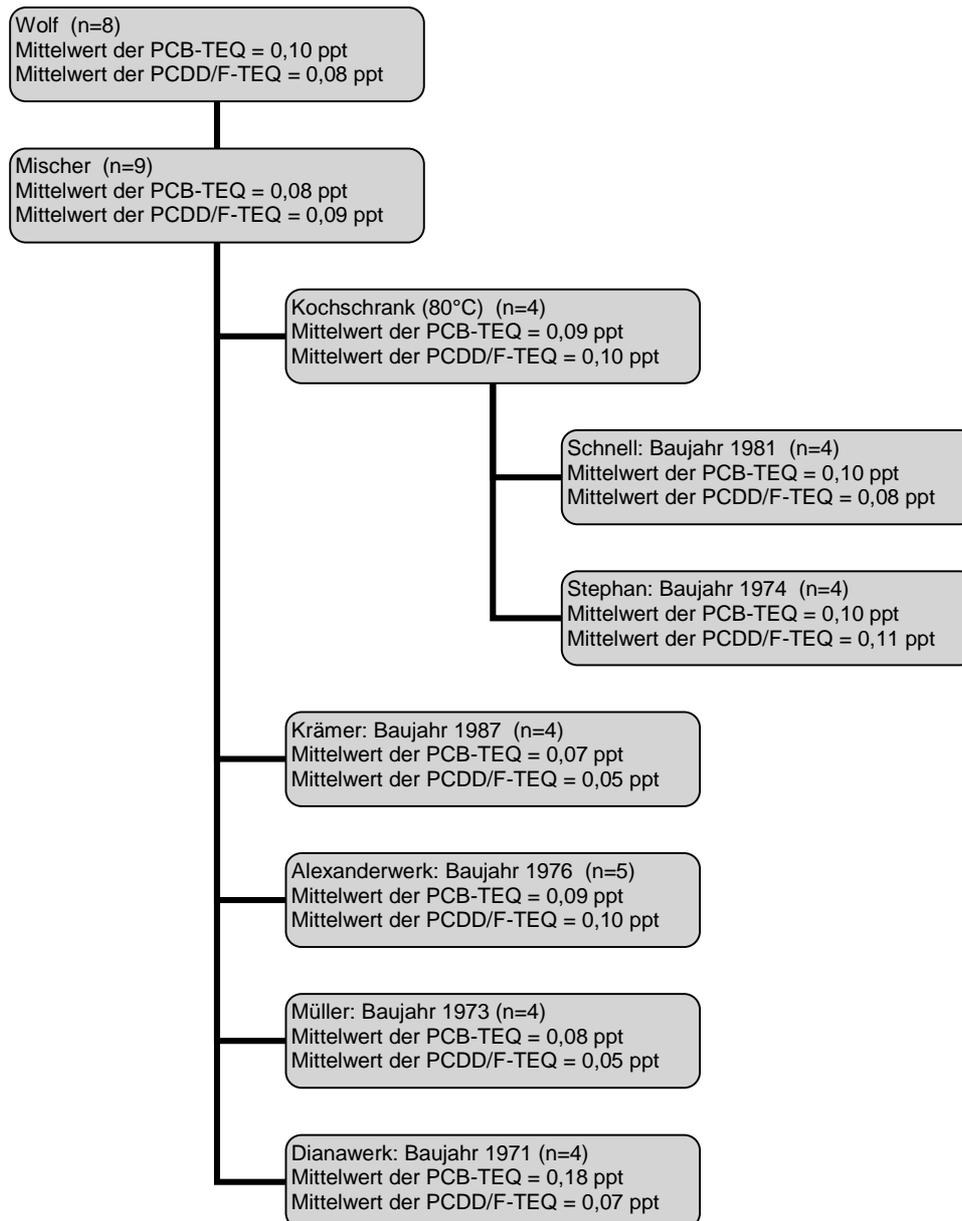
Bei den beiden Kuttern der Firma Schnell bzw. Stephan & Söhne handelte es sich um Durchlaufkutter, d.h. das zu zerkleinernde Produkt (hier: Fett) wird durch einen Trichter mittels Rohrsystem mit einem Durchmesser von etwa 10 cm zu einem Mahlwerk geleitet. Das Produkt durchläuft dieses bei einer Verweilzeit im Millisekundenbereich nur einmal und wird mittels Rohre in ein Auffanggefäß geleitet. Diese Durchlaufkutter werden häufig zum Entlüften oder Feinzerkleinern nach dem normalen Kutterprozess eingesetzt, da nur pastöse bis flüssige Materialien durch das Rohrsystem geleitet werden können. Bei den anderen Kuttern handelte es sich um Kutter, die das zu zerkleinernde Produkt in einer kreisförmigen Schüssel, die sich um den Mittelpunkt dreht, immer wieder dem senkrecht zur Schüssel stehenden Messerwerk zuführen. Das Zerkleinerungsgut wird so pro Schüsselumdrehung einmal zerkleinert.

Außer dem 1999 hergestellten MS- Food-Kutter wiesen alle Geräte ein Baujahr vor 1989 auf, sie wurden also noch vor dem PCB-Verwendungsverbot in Deutschland produziert. Somit war die Möglichkeit gegeben, dass PCB-haltige Schmiermittel in Kugellagern in den Geräten verwendet wurden.

Um eine denkbare Kontamination von Fleischerzeugnissen während der Verarbeitung mit diesen Geräten mit PCB oder Dioxinen zu überprüfen, wurden Schweineflomen (Bauchwandfett) mit diesen Geräten bis zu einem definiertem Zerkleinerungsgrad verarbeitet. Die inhomogene Masse der Flomen wurde nach dem Zerkleinern in einem Wolf durch 10-minütiges Mischen in einem Mischgerät homogenisiert. Nach jedem Bearbeitungsschritt wurden Proben gezogen. Um die Homogenität der Grundmasse zu kontrollieren, wurden nach dem Zerkleinern im Wolf und auch nach dem Mischen jeweils 8 Proben gezogen. Anschließend wurden in jedem Kutter zwei Chargen der homogenen Flomenmasse bis zu einem annähernd gleichen Zerkleinerungsgrad verarbeitet. Von jeder Charge wurden dann zwei Proben gezogen. Somit standen für jedes Gerät vier Proben zur Verfügung, die jeweils in Einzelbestimmungen analysiert wurden (Abbildung 10).

Um die Flomenmasse in den Durchlaufkuttern zerkleinern zu können, wurde das Fett in einem Kochschrank, in dem zuvor nie geräuchert wurde (um eine Kontamination mit Dioxinen zu vermeiden) bei 80°C verflüssigt und anschließend zweimal im Durchlaufkutter zerkleinert. Die Ergebnisse aus diesen Versuchsreihen sind in Abbildung 10 dargestellt.

Bei den gewolften und gemischten Flomen wurden WHO-PCDD/F-TEQ von etwa 0,08 ppt bestimmt. Für das gekutterte Probenmaterial erhält man Werte zwischen 0,05 und 0,11 ppt. Diese Konzentrationen liegen im Bereich der Messgenauigkeit für Dioxine. Damit hat während des Kutterprozesses keine Kontamination mit Dioxinen stattgefunden. Für die WHO-PCB-TEQ wurden im gewolften und gemischten Material Gehalte um 0,1 ppt analysiert. Diese Werte wurden durch die Kutter der Firmen Schnell, Stephan & Söhne, Krämer, Alexanderwerk und Müller nicht verändert. Die dort analysierten Werte liegen mit TEQ-Konzentrationen von 0,07 bis 0,10 ppt innerhalb des anzunehmenden Analysenfehlers. Bei dem ältesten untersuchten Kutter (Dianawerk) ist allerdings eine Erhöhung des PCB-Gehaltes von etwa 0,1 ppt auf 0,18 ppt festgestellt worden. Somit wurde der WHO-PCB-TEQ um etwa 80% erhöht. Allerdings arbeitet kaum eine Fleischerei mit Geräten eines annähernd so alten Baujahrs. Deshalb ist davon auszugehen, dass dies eine Ausnahmeerscheinung war und normalerweise keine Kontamination der Fleischerzeugnisse durch Produktionsgeräte in Fleischereien stattfindet.



**Abbildung 10: WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ-Werte der Flomenfette, die mit Produktionsgeräten unterschiedlichen Alters bearbeitet wurden. Die Werte sind in ng/kg Fett (ppt) angegeben.**

### 3.3 Dioxine und PCB in Gewürzen

Die Ursache für die hohen PCB-Gehalte in fast einem Viertel der untersuchten Bratwurstproben und den über dem gesetzlichen Höchstwert liegenden Dioxin-Gehalt einer einzelnen Bratwurstprobe konnte in der Nachkontrolle und auch bei der Untersuchung von Produktionsgeräten nicht gefunden werden. Es können somit folgende Kontaminationsquellen ausgeschlossen werden. Eine unwahrscheinliche Kontaminationsquelle sind wohl veraltete Geräte, ebenso wie Zusatzstoffe (aufgrund der hohen Reinheitsanforderung) oder das Ausgangsmaterial Fleisch (Hecht und Blüthgen, 1998a; Anzahl der untersuchten Proben: 200). Somit wurde unser Augenmerk auf die Gewürze als mögliche Ursache einer Kontamination mit PCB oder Dioxinen gelenkt. Deshalb wurde im Folgenden

eine große Palette unterschiedlichster Gewürze (Tabelle 15) auf ihren PCDD/F- und PCB-Gehalt hin untersucht.

**Tabelle 15: Auflistung der untersuchten Gewürze (Teuscher, 2003; Peter, 2001).**

Art	Art (wissenschaftlicher Name)	Familie
Anis	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Apiaceae
Baldrian	<i>Valeriana officinalis</i>	Valerianaceae
Bärlauch	<i>Allium ursinum</i> L.	Alliaceae
Beifuß	<i>Artemisia vulgaris</i> L.	Asteraceae
Bohnenkraut	<i>Saturja hortensis</i> L.	Lamiaceae
Cardamom	<i>Elettaria cardamomum</i> L.	Zingiberaceae
Chilikerne	<i>Capsicum annuum</i> L.	Solanaceae
Comfrey (Beinwell)	<i>Symphythum asperum</i>	Boraginaceae
Coriander	<i>Coriandrum sativum</i> L.	Apiaceae
Currykraut	<i>Helichrysum italicum</i>	Asteraceae
Estragon	<i>Artemisia dracunculus</i> L.	Asteraceae
Heiligenkraut	<i>Santolina chamaecyparissus</i>	Asteraceae
Ingwer	<i>Zingiber officinale</i> L.	Zingiberaceae
Knoblauch	<i>Allium sativum</i> L.	Alliaceae
Knolauch	<i>Allium tuberosum</i>	Alliaceae
Kreuzkümmel	<i>Cuminum cyminum</i> L.	Apiaceae
Kümmel	<i>Carum carvi</i> L.	Apiaceae
Liebstock	<i>Levisticum officinale</i>	Apiaceae
Lorbeer	<i>Laurus nobilis</i> L.	Lauraceae
Macis	<i>Myristica fragrans</i>	Myrsiticaceae
Majoran	<i>Origanum majorana</i>	Lamiaceae
Muskat	<i>Myristica fragrans</i>	Myrsiticaceae
Nelke	<i>Syzygium aromaticum</i> L.	Myrtaceae
Oregano	<i>Origanum vulgare</i> L.	Lamiaceae
Paprika	<i>Capsicum annuum</i> L. (var. Annum)	Solanaceae
Petersilie	<i>Petroselinum crispum</i>	Apiaceae
Pfeffer	<i>Piper nigrum</i> L.	Piperaceae
Pfefferminze	<i>Mentha x piperita</i> L. (nm. Piperita)	Lamiaceae
Piment	<i>Pimenta dioica</i> L.	Myrtaceae
Pimpinelle	<i>Sanguisorba minor</i>	Rosaceae
Rauke	<i>Rucola cultiva</i>	Brassicaceae
Rosmarin	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.	Lamiaceae
Salbei	<i>Salvia officinalis</i> L.	Lamiaceae
Schnittlauch	<i>Allium schoenoprasum</i> L.	Alliaceae
Schnittsellerie	<i>Apium graveolens</i> L. (var. Secalinum)	Apiaceae
Sellerieknolle	<i>Apium graveolens</i> L.	Apiaceae
Thymian	<i>Thymus vulgaris</i> L.	Lamiaceae
Vanille	<i>Vanilla plaifolia</i>	Orchidaceae
Wacholderbeeren	<i>Juniperus communis</i> L.	Cupressaceae
Waldmeister	<i>Galium odoratum</i> L.	Rubiaceae
Weinraute	<i>Ruta graveolens</i> L.	Rutaceae
Winterhecke	<i>Allium fistulosum</i>	Alliaceae
Ysop	<i>Hyssopus officinalis</i> L.	Lamiaceae
Zimt	<i>Cinnamomum verum</i>	Lauraceae
Zitronenmelisse	<i>Melissa officinalis</i> L.	Lamiaceae

Für Gewürze existiert in der Legislative direkt kein eigener Dioxin- oder PCB-Höchstwert. Deshalb wurden zur Orientierung die Werte der Kontaminanten-Höchstgehalte-Verordnung der EU für Schweinefleisch und seine Fleischerzeugnisse als niedrigste Werte mit einem Höchstgehalt für die Summe aus Dioxinen (WHO-PCDD/F-TEQ) mit 1,0 ppt und einem Höchstgehalt für die Summe aus Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) von 1,5 ppt, jeweils bezogen auf den Fettanteil, zu Grunde gelegt. Diese Betrachtungsweise bot sich an, da untersucht werden sollte, in wie weit Gewürze eine Ursache für Dioxin- bzw. PCB-Gehaltserhöhungen in Fleischerzeugnissen sein können. So wird in dieser Arbeit der „Höchstwert“ für die WHO-PCDD/F-TEQ in Gewürzen über die Verwendung in Fleischerzeugnissen definiert. Das heißt, bei einem angenommenen Fettgehalt in Fleischerzeugnissen von etwa 25 % und bei einem maximal angenommenen Gewürzeinsatz von 2 % wird von einem Höchstwert von 12,5 ppt WHO-PCDD/F-TEQ ausgegangen.

Für PCB existiert weder für Gewürze, noch für Fleisch und Fleischerzeugnisse ein Höchstgehalt. In der Kontaminanten-Höchstgehalte-Verordnung wurde lediglich ein Höchstwert für die Summe aus WHO-PCDD/F-TEQ und WHO-PCB-TEQ festgesetzt. Zwar könnte man die Differenz aus Dioxin- und Summen-Höchstwert als Höchstwert für die PCB annehmen, jedoch scheint diese Handhabung nicht adäquat. Deshalb wurde für die PCB in Anlehnung an die Dioxine ebenfalls ein Höchstwert von 12,5 ppt WHO-PCB-TEQ angenommen.

Die Richtlinie 2002/69/EG legt die Bestimmungsgrenze bei einem Fünftel der interessierenden Konzentration (also dem Höchstwert) fest. In dieser Arbeit lagen die Bestimmungsgrenzen allerdings mindestens noch um den Faktor 100 unter der interessierenden Konzentration, also bei 0,1 ppt für den WHO-PCB-TEQ und den WHO-PCDD/F-TEQ (siehe Kapitel 4.2).

### **3.3.1 Adaption und Automatisierung der PCB- und PCDD/F-Analytik zur Untersuchung von Gewürzen**

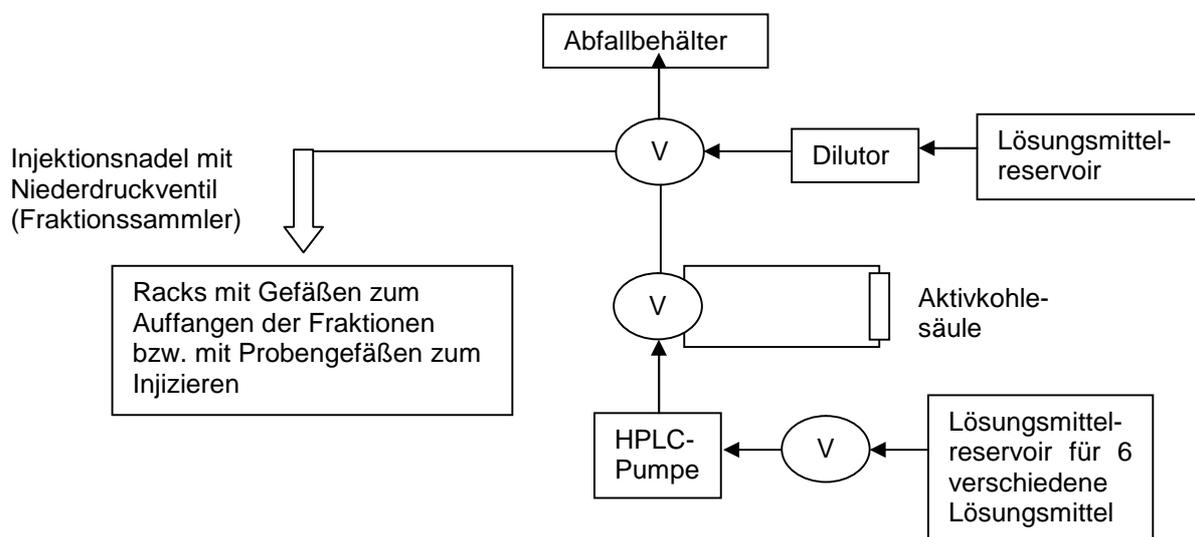
In Voruntersuchungen traten Probleme bei der Aufarbeitung von Gewürzen auf: Die Gewürze wurden dabei in Anlehnung an die PCB- und Dioxinanalytik von Fleisch und Futtermitteln aufgearbeitet. Dabei wurde festgestellt, dass Gewürze mit Ausnahme einiger Blattgewürze ätherische Öle enthalten, die nicht mit Hilfe der bisher etablierten Aufreinigung für Fleisch und Fleischerzeugnisse entfernt werden konnten. Um die Abtrennung von Störsubstanzen in ausreichendem Maß zu gewährleisten, wurde ein weiterer Reinigungsschritt in die Aufarbeitung von Gewürzproben eingefügt (siehe Kapitel 4.2.3.5).

Wie von Kleinhenz et al. (2006) beschrieben, konnte durch den Einsatz eines modifizierten Aspec XLi-Systems (Gilson) eine weitgehende Automatisierung und Beschleunigung des Clean-ups erreicht werden. Erst dadurch war es möglich, die im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Probenzahlen zu erreichen. Die Verwendung von handelsüblichen 8 ml-SPE-Kartuschen war die Voraussetzung für eine Umstellung der vorher manuell durchgeführten in eine weitgehend automatisierte Aufarbeitung. Dazu mussten einige Anpassungs- und Umbaumaßnahmen am Seriengerät durchgeführt werden, da es zum Beispiel ursprünglich nicht möglich war, Elutionsvolumina von mehr als 10 ml aufzufangen. Deshalb wurden die serienmäßig gelieferten Auffanggefäße durch spezielle Teflontrichter mit daran befestigten Schlauchverbindungen aus Teflon ersetzt, wodurch dann das Eluat in darunter stehende 100- oder 250 ml Rundkolben geleitet werden konnte (Abbildung 11).



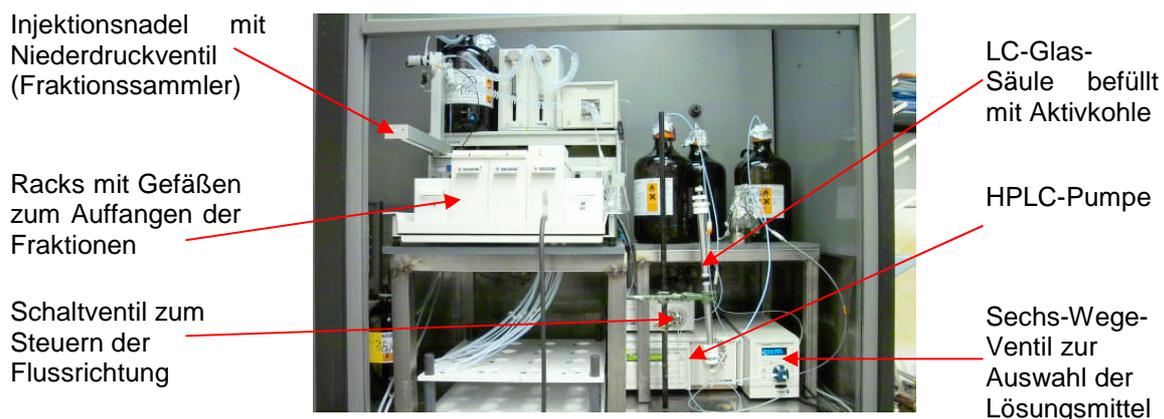
**Abbildung 11: ASPEC XLi-System, umgebaut für automatisierte SPE (Florisil- und Kieselgelsäulen).**

Weiterhin ließ sich der Chromatographieschritt an Aktivkohle durch das Festphasenextraktionssystem ASPEC XLi automatisieren. Während die manuell fraktionierte Elution der PCB von der Aktivkohle-Chromatographiesäule relativ problemlos auf das Aspec XLi-System adaptiert werden konnte, erforderte die quantitative Elution der 2,3,7,8-substituierten PCDD/F neben einem Lösungsmittel mit höherer Elutionskraft auch dessen Flußumkehr. Das ASPEC XLi-System musste zur Erreichung dieses Ziels um einige Komponenten erweitert werden (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Schematische Darstellung des ASPEC XLi-Systems, umgebaut für die automatisierte Chromatographie über Aktivkohle. Das V steht in der Graphik für Ventil.**

Es wurde eine Glas-LC-Säule (Innendurchmesser: 12,5 mm) mit 250 mg Aktivkohle befüllt und diese Säule mit einer HPLC-Pumpe über ein Schaltventil verbunden. Dieses Schaltventil steuert die Flussrichtung des Eluenten (Abbildung 13).



**Abbildung 13: ASPEC XLi-System, umgebaut für die automatisierte Chromatographie über Aktivkohle.**

Da für die Fraktionierung der PCB- und Dioxin-Kongenere verschiedene Lösungsmittelgemische benötigt werden, wurde der Pumpe ein Sechs-Wege-Ventil zur Auswahl der Lösungsmittel vorgeschaltet. Durch Modifizierung von Racks war es möglich, bei der Fraktionierung die Injektionsnadel auch als Fraktionssammler arbeiten zu lassen. Die Injektionsnadel ist zu diesem Zweck mit einem Niederdruckventil und mit einer belüftbaren Kanüle ausgestattet. Die verschiedenen Fraktionen werden in Gefäßen, mit angepasstem Elutionsvolumen aufgefangen. Durch die in dieser Weise durchgeführte Automatisierung des Chromatographieschrittes über Aktivkohle, war es möglich, bis zu 40 Proben hintereinander an einer Aktivkohlesäule zu fraktionieren.

Um eine Kreuzkontamination oder Verschleppung von Dioxinen und PCB in die nächste Probe zu verhindern, wurde die Aktivkohlesäule nach jeder Probe zunächst mit 1%igem Toluol in n-Hexan und dann mit reinem Toluol sowohl in normaler Flussrichtung als auch rückwärts gespült.

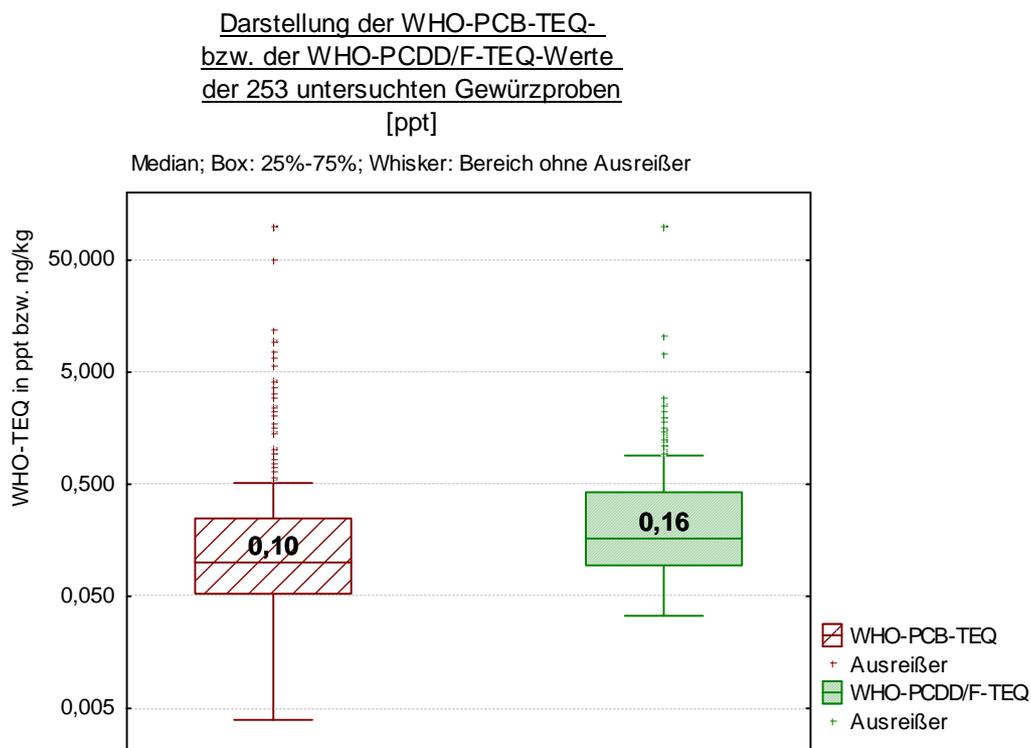
Die entsprechend der für Gewürze modifizierte Methodik notwendigen Validierungsmaßnahmen sind in Kapitel 4.2.5 genau beschrieben.

### 3.3.2 Ergebnisse der Dioxin- und PCB-Untersuchung einer großen Gewürz-Palette

Die im Folgenden dargelegten und diskutierten Ergebnisse stammen von Gewürzen und Kräutern, die von einer Gewürzfirma, drei gewerblichen Anbaubetrieben und zwei Privatgärten bezogen wurden. Ergänzt wurden die Proben durch handelsübliche Kräuter und Gewürze vom Markt. Dabei wurden insgesamt 253 Gewürzproben auf ihren WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ hin untersucht und im ersten Schritt summarisch ausgewertet (Abbildung 14).

Für die graphische Darstellung der Ergebnisse wurden Box-Whisker-Plots verwendet. Die mittlere Linie stellt den um Ausreißer bereinigten Median dar. Als Box wird das durch Quartile definierte Rechteck bezeichnet. Somit liegen die „mittleren“ 50% der Daten innerhalb dieser Box. Die Länge der Box wird als Interquartilabstand bezeichnet. Die Länge der von dieser Box ausgehenden vertikalen Linien („Whiskers“) beträgt maximal das 1,5-fache des Interquartilabstandes. Alle Werte, die größer als das 1,5-fache des Interquartilabstandes sind, werden als Ausreißer definiert.

Bei der Gewürzauswahl wurde darauf geachtet, dass hauptsächlich solche Arten untersucht wurden, die bei der Fleischerzeugnis-Herstellung Anwendung finden. Es handelt sich unter anderem um Pfeffer, Paprika, Oregano, Majoran, Liebstöck, Petersilie und Kümmel.

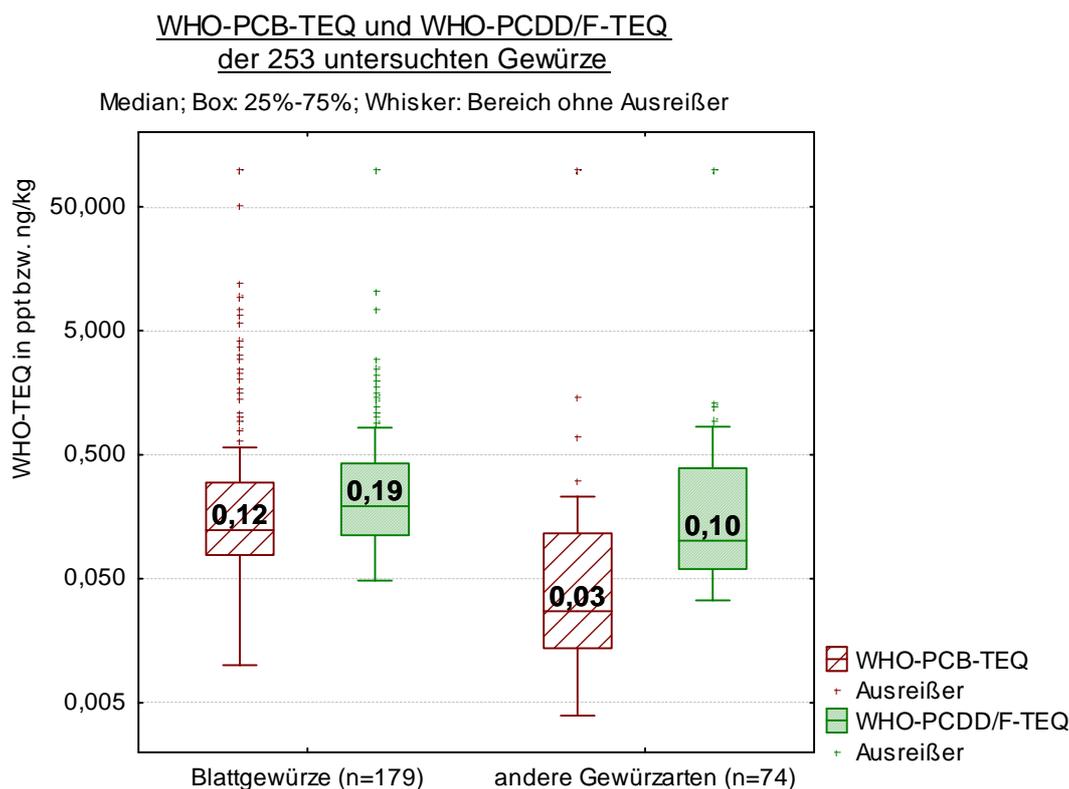


**Abbildung 14: Graphische Darstellung der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ sämtlicher 253 analysierten Gewürze. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material angegeben.**

Betrachtet man den gesamten Ergebnispool, so ergibt sich bei den PCB-Gehalten ein Median von 0,10 ppt mit einer Variation ohne Ausreißer von 0,004 bis 0,5 ppt und bei den Dioxin-Gehalten ein Median von 0,16 ppt mit einer Variation ohne Ausreißer von 0,04 bis 1 ppt (Abbildung 14). Diese Gehalte liegen weit unter den Konzentrationen, die in dieser Arbeit als Höchstwerte angenommen wurden. Somit scheint ein Großteil der Gewürze - mit Ausnahme der Ausreißer - auf den ersten Blick keinen gravierenden Einfluss auf den PCB- sowie auf den Dioxin-Gehalt auszuüben.

Unterscheidet man aufgrund der unterschiedlichen Wassergehalte in den frischen Produkten zwischen den einzelnen Gewürzarten, zeigen lediglich Blattgewürze Unterschiede im Vergleich zu den anderen Gewürzarten, wie Frucht-, Blüten-, Wurzel- oder Samengewürze (Abbildung 15; Definitionen siehe 2.5.1).

Als Kräuter bzw. Blattgewürze werden Pflanzen bezeichnet, deren Blätter (und auch Blüten/Kraut) in frischem oder getrocknetem Zustand als Gewürze Verwendung finden. Mit dieser Definition werden außer den krautigen Pflanzen im botanischen Sinn auch andere Pflanzen erfasst. Bei Blattgewürzen ergab sich mit einem Median von 0,12 ppt für den WHO-PCB-TEQ ein um den Faktor vier höherer Gehalt als bei den anderen Gewürzarten mit 0,03 ppt. Ähnliches zeigte sich bei dem Median für den WHO-PCDD/F-TEQ, der bei den Blattgewürzen 0,19 ppt betrug und bei den anderen Gewürzarten 0,10 ppt. Die Werte liegen sehr nahe an der Bestimmungsgrenze und daher sind die Unterschiede nicht zu kritisch zu bewerten.



**Abbildung 15:** Graphische Darstellung der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ sämtlicher analysierter Gewürze in ppt bzw. ng/kg (logarithmische Darstellung) unterschieden zwischen Blattgewürzen und anderen Gewürzarten. Die hinter den Gewürzarten stehende Zahl gibt die jeweilige Probenanzahl an. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben.

Betrachtet man einzelne Gewürzsorten getrennt von einander, kommen interessante Details zum Vorschein. Von sieben Proben Bärlauch (Tabelle 16, Median 1,15 ppt) lagen die Dioxin-TEQ bei fünf Proben zum Teil weit über 1 ppt und damit um einen Faktor > 10 über den Dioxin-TEQ der anderen Gewürze. Die PCB-TEQ-Werte - sieht man vom Wert Leichtersbach ab - schwankten nur um den Faktor 6, die der Dioxine um den Faktor 20.

**Tabelle 16:** Einzelwerte der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ für die untersuchten Proben Bärlauch. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben.

Gewürz	Bezugsquelle	WHO-PCB-TEQ [ppt]	WHO-PCDD/F-TEQ [ppt]	WHO-TEQ [ppt]
Bärlauch	Gewürzfirma	0,11	2,56	2,67
Bärlauch	Gewürzfirma	0,06	1,94	2,00
Bärlauch	Sonstige	0,09	0,13	0,23
Bärlauch	Gewürzfirma	0,07	1,42	1,49
Bärlauch	Bayreuth	0,36	7,35	7,70
Bärlauch	Leichtersbach	0,81	0,71	1,52
Bärlauch	Schwebheim	0,07	1,51	1,58
	Median	0,09	1,51	1,58

Die Ursache könnte darin liegen, dass Bärlauch während oder gegen Ende der Heizperiode im Frühjahr wächst und geerntet wird. In dieser Zeit werden aufgrund von unvollständiger Verbrennung Dioxine gebildet und in die Luft abgegeben.

Zwei der zehn Proben Schnittlauch (Tabelle 17) weisen ebenfalls einen Dioxin-TEQ von etwa 1 ppt auf, wobei zwei weitere Proben stark erhöhte WHO-PCB-TEQ-Werte aufzeigen, nämlich 6,64 ppt und 9,33 ppt. Solche hohen Gehalte an Dioxinen oder PCB wurden lediglich bei Blattgewürzen detektiert und nicht bei den anderen Gewürzarten.

**Tabelle 17: Einzelwerte der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ für die untersuchten Proben Schnittlauch. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben.**

Gewürz	Bezugsquelle	WHO-PCB-TEQ [ppt]	WHO-PCDD/F-TEQ [ppt]	WHO-TEQ [ppt]
Schnittlauch	Gewürzfirma	0,03	1,22	1,25
Schnittlauch	Gewürzfirma	0,37	0,90	1,28
Schnittlauch	Gewürzfirma	9,33	0,41	9,74
Schnittlauch	Bayreuth	0,10	0,42	0,53
Schnittlauch	Schwebheim	0,21	0,07	0,28
Schnittlauch	Straubing	0,08	0,18	0,26
Schnittlauch	Leichtersbach	6,64	0,10	6,74
Schnittlauch	Bayreuth	0,18	0,36	0,54
Schnittlauch	Leichtersbach	0,18	1,08	1,26
Schnittlauch	Straubing	0,08	0,06	0,14
	Median	0,18	0,38	0,90

Um abzuschätzen, ob nur einzelne Kräutersorten die Ursache für die höheren Gehalte an PCB und Dioxinen bei Blattgewürzen - im Vergleich zu den anderen Gewürzarten - darstellen, sind in Tabelle 18 die Mediane der WHO-PCB- bzw. der WHO-PCDD/F-TEQ der einzelnen Gewürzsorten angeführt, von denen mindestens fünf Proben untersucht wurden. Bei Betrachtung dieser Werte lässt sich für die PCB die Tendenz feststellen, dass bei den Blattgewürzen höhere Mediane und auch extrem hohe Maximalwerte bestimmt wurden im Vergleich zu den anderen Gewürzarten, wie zum Beispiel Ingwer, Paprika oder Pfeffer.

Für die Stoffklasse der Dioxine trifft diese Feststellung bei Betrachtung von Abbildung 15 und Tabelle 18 ebenfalls zu. Jedoch sind die Unterschiede im Median beim Vergleich einzelner Gewürzsorten nicht immer so stark abweichend, wie dies bei den PCB der Fall ist. Hinsichtlich der weniger stark abweichenden Konzentrationen an Dioxinen bei den Blattgewürzen im Vergleich zu den anderen Gewürzarten sind vor allem die Gewürze Petersilie und Schnittsellerie auf der einen Seite und z.B. Pfeffer auf der anderen Seite zu nennen, die Medianwerte für den WHO-PCDD/F-TEQ von 0,08 bzw. 0,10 ppt aufwiesen. Auffallend war, dass es relativ häufig bei beiden Gruppen (8 von 17) zu Maximalwerten kam, die für PCB bzw. PCDD/F WHO-TEQs von größer 1ppt aufweisen. Teilweise lagen die Maximalwerte um das mehr als 50-fache über den Medianwerten.

**Tabelle 18: Mediane der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ für die Gewürze bzw. Kräuter, von denen mindestens fünf Proben je Sorte untersucht wurden. Als n wird in dieser Tabelle die Anzahl der untersuchten Proben dieser Gewürzart bezeichnet. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben. Die Einzeldaten sind jeweils in den Anhängen, die nach Bezugsquelle sortiert alle Proben zeigen, angegeben.**

	n	PCB-WHO-TEQ [ppt]			PCDD/F-WHO-TEQ [ppt]		
		Minimum	Median	Maximum	Minimum	Median	Maximum
Ingwer	5	0,01	0,01	0,20	0,05	0,09	0,60
Macis	5	0,01	0,03	0,04	0,06	0,15	1,25
Paprika	11	0,01	0,03	0,08	0,04	0,10	1,21
Pfeffer	27	0,00	0,01	0,30	0,03	0,10	0,93
Bärlauch	7	0,06	0,09	0,81	0,13	1,51	7,35
Comfrey	5	0,07	0,18	2,24	0,05	0,15	0,61
Liebstock	16	0,04	0,14	9,42	0,06	0,19	0,33
Majoran	16	0,06	0,13	9,57	0,06	0,17	10,50
Oregano	19	0,04	0,07	3,20	0,07	0,21	1,45
Petersilie	14	0,02	0,10	0,17	0,06	0,10	1,93
Pfefferminze	8	0,06	0,10	4,16	0,10	0,22	0,51
Salbei	5	0,10	0,10	0,77	0,11	0,25	0,94
Schnittlauch	10	0,03	0,18	9,33	0,06	0,38	1,22
Schnittsellerie	5	0,07	0,08	0,12	0,05	0,08	0,58
Thymian	24	0,04	0,12	3,64	0,11	0,21	0,77
Winterhecke	7	0,04	0,10	0,19	0,06	0,10	0,16
Zitronenmelisse	11	0,01	0,08	50,55	0,10	0,19	1,57

Aufgrund dieser ersten Beobachtungen sollten im Weiteren mögliche Kontaminationswege überprüft werden. Vorstellbar wäre eine Dioxin-Kontamination der Gewürze über Umwelteinflüsse, über Trocknungsprozesse bzw. andere Verarbeitungsschritte, oder auch über pflanzenspezifische Aufnahmemechanismen. Bei den PCB liegt der Sachverhalt ähnlich. Eine Kontamination kann sowohl während des Anbaus als auch während der Lagerung und des Transportes, der Verarbeitung und Verpackung erfolgen.

### 3.3.3 Dioxin- und PCB-Gehalte in Kräutern

Im Folgenden war nach den Ursachen für die auffällig höheren Gehalte an PCB (und vereinzelt an Dioxinen) in Blattgewürzen verglichen mit den anderen Gewürzarten zu suchen. Dazu kamen Proben zum Einsatz, die an fünf verschiedenen Standorten (Abbildung 16) gesammelt wurden.

Dabei wurde an drei Standorten industriell getrocknet, bei den anderen beiden Standorten handelte es sich um Privatgärten. In den drei Gewerbebetrieben werden zum Teil unterschiedliche Trocknungsvarianten verwendet: Siebenbandtrocknung, Sonnentrocknung und Satzrocknung. An diesen drei Standorten sind Kräuter sowohl im frischen als auch im getrockneten Zustand gesammelt worden, damit war die Beobachtung des Einflusses der jeweiligen Trocknungsmethode auf den PCB- und auch den Dioxin-Gehalt des jeweils getrockneten Krautes gegeben.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse wurden jeweils auf das gefriergetrocknete Material bezogen. Diese Betrachtung war notwendig, da bereits getrocknetes Material mit frischem verglichen

werden sollte. Außerdem war dadurch, dass sowohl das frische als auch das bereits getrocknete Material unter den gleichen Bedingungen gefriergetrocknet wurde, eine Beeinflussung der Werte durch die Gefrier Trocknung ausgeschlossen.

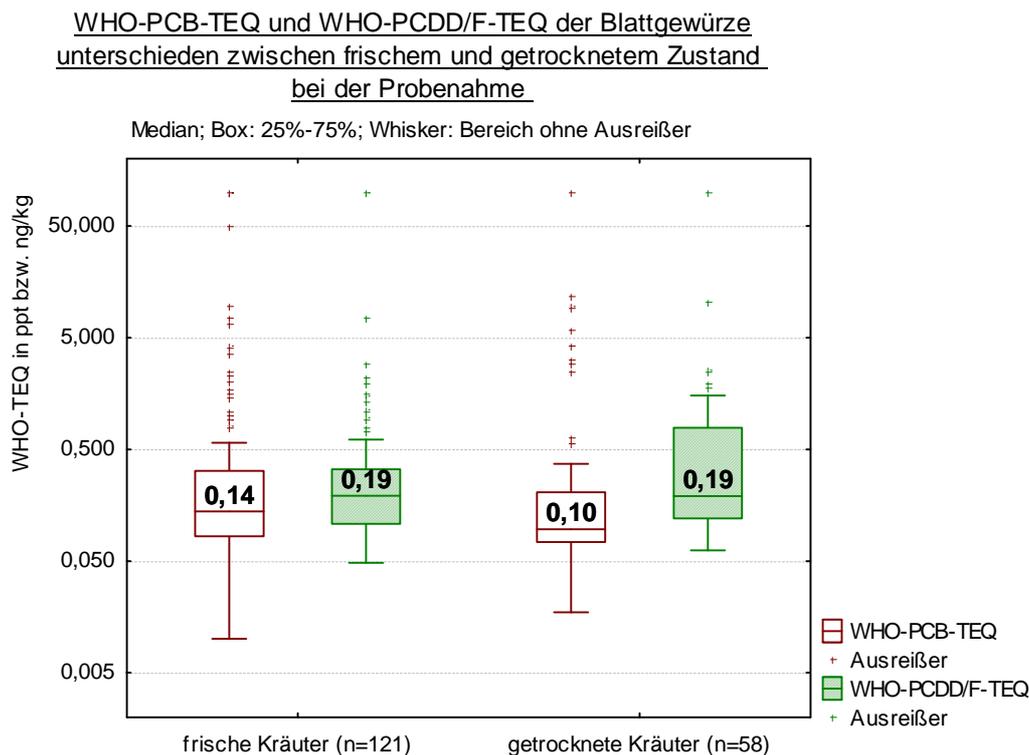


**Abbildung 16: Lage der fünf Standorte in Deutschland, an denen Kräuter geerntet wurden. Bei den Standorten 4 und 5 handelt es sich um Privatgärten, bei denen lediglich frische Kräuter zu beziehen waren, bei den anderen drei handelt es sich um auf Kräuter spezialisierte Anbaubetriebe.**

Zudem wurden, um klimatische Einflüsse auf den Gehalt von PCB und Dioxinen bei Kräutern zu erkennen, Kräuter zu verschiedenen Jahreszeiten und in unterschiedlichen Jahren geerntet. Um potentielle standortbedingte Ursachen für die Erhöhung von PCB- bzw. Dioxin-Gehalten zu erfassen, wurden alle an den fünf Standorten geernteten Kräuterproben in die Betrachtung mit einbezogen.

### 3.3.3.1 Einfluss der Trocknungsmethode auf die Dioxin- und PCB-Gehalte in Kräutern

Es ist nicht auszuschließen, dass Kräuter während der Trocknung mit PCB oder Dioxinen kontaminiert werden. Dies könnte aufgrund der Verwendung von veralteten Geräten, die eventuell noch mit PCB-haltige Schmierölen arbeiten, oder durch Verwendung von Heizgeräten, die im Primärstrom trocknen, möglich sein. Es ist jedoch heute Standard, dass Heizgeräte im Sekundärluftstrom arbeiten. Damit werden die Verbrennungsgase, die eventuell Dioxine enthalten, nicht mehr über bzw. durch das Trocknungsgut geleitet. Die Trocknungsgeräte, die von den drei Kräuter produzierenden Gewerbebetrieben verwendet werden, arbeiten ausschließlich im Sekundärluftstrom. Die Möglichkeit einer Kontamination der Kräuter mit PCB und Dioxinen während des Trocknungsvorgangs kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da die Geräte auch viele bewegliche Teile mit Kugellagern enthalten. Deshalb werden im Folgenden die PCB- und die Dioxin-Gehalte von frischen und getrockneten Kräutern miteinander verglichen (Abbildung 17).



**Abbildung 17: Graphische Darstellung der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ aller analysierter Blattgewürze in ppt bzw. ng/kg (logarithmische Darstellung). In der Graphik wird zwischen getrockneten und frischen Kräutern unterschieden. Dabei werden alle Gehalte auf das gefriergetrocknete Material bezogen.**

Bei dieser ersten Betrachtung fließen die Untersuchungsergebnisse aller untersuchten Kräuter ein, d.h. die Werte der Kräuter der Standorte 1 bis 5 und der Kräuter, die von einer Gewürzfirma zur Verfügung gestellt wurden. Es ergaben sich für die Mediane der WHO-PCDD/F-TEQ von frischen und getrockneten Kräutern exakt die gleichen Werte, nämlich 0,19 ppt. Lediglich bei den PCB-Gehalten ließ sich ein marginaler Unterschied im Median feststellen. Die Kräuter werden jedoch während der Trocknung, nicht wie vermutet, mit PCB kontaminiert, im Gegenteil, sie werden zu einem geringen Maß dekontaminiert. Dies könnte eventuell durch das Entfernen von Partikel (Boden, Staub etc.) oder durch den Übergang von PCB in den Gasstrom verursacht werden.

Weiterhin wurden die Ergebnisse der Untersuchungen von frischen und getrockneten Kräutern nach ihrer Herkunft beurteilt. In diese Betrachtung gehen lediglich die Kräuter der drei produzierenden Gewerbebetriebe ein, da nur von diesen drei Standorten sowohl frisches als auch das dazu gehörige getrocknete Probenmaterial zur Verfügung stand (Tabelle 19). An Standort 1 trocknen die Vertragslandwirte die Kräuter selbst mittels Satz Trocknung. Am Standort 2 werden die Kräuter von den Landwirten, denen die Firma gehört, mit einem 7-Band-Trockner getrocknet. Lediglich am Standort 3 muss unterschieden werden zwischen zwei Trocknungsmethoden, die im Anschluss besprochen werden. Vergleicht man nun die PCB- und Dioxin-Gehalte der frischen und getrockneten Kräuter getrennt nach deren Herkunftsbetrieb (Tabelle 19), lässt sich insgesamt keine wesentliche Veränderung erkennen. So verringern sich die Mediane der WHO-PCDD/F-TEQ an den Standorten 1

und 2 durch die Trocknung, während sie an Standort 3 eher gleich bleiben. Es sei jedoch auf den LOQ von ca. 0,1 ppt verwiesen, der Änderungen von z.B. 0,06 auf 0,09 ppt relativiert.

Die Verringerung der Dioxin-Gehalte bei den trockenen Kräutern im Vergleich zu den frischen Kräutern könnte mit dem oben genannten Entfernen von Staub- und Bodenpartikeln ursächlich zusammenhängen, vor allen Dingen, weil Dioxine Partikel-gebunden auftreten. Das Entfernen von Staub- und Bodenpartikeln geschieht vermutlich während des Transportes der Kräuter auf Förderbändern. Die Gehalte an PCB zeigen bei Betrachtung der Standorte 1 und 3 im Gegensatz zu den Dioxinen eher die Tendenz sich während der Trocknung der Kräuter zu erhöhen.

**Tabelle 19: Tabellarische Darstellung der Mediane der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ von frischen und getrockneten Blattgewürzen geerntet an den Standorten 1 bis 3, da nur an diesen Standorten das den getrockneten Kräutern entsprechende frische Material bezogen werden konnte. Die Werte sind in ng/kg gefriergetrocknetes Material (ppt). Die Einzelwerte sind im Anhang nach der jeweiligen Bezugsquelle angeführt.**

		n	Mediane	
			WHO-PCB-TEQ in ppt	WHO-PCDD/F-TEQ in ppt
Standort 1	frische Kräuter	16	0,06	0,23
	getrocknete Kräuter	11	0,09	0,20
Standort 2	frische Kräuter	20	0,11	0,14
	getrocknete Kräuter	7	0,10	0,08
Standort 3	frische Kräuter	21	0,09	0,15
	getrocknete Kräuter	10	0,13	0,16

Am deutlichsten ist die Erhöhung der PCB-Gehalte an Standort 3. Dieser Betrieb arbeitet mit unterschiedlichen Trocknungsmethoden. Ein Großteil der Kräuter wird mittels eines 5-Band-Trockners bearbeitet. Empfindliche Kräuter wie Pfefferminze und Zitronenmelisse werden jedoch mittels „Sonnentrocknung“ getrocknet. Unter einer „Sonnentrocknung“ versteht der Betrieb das Ausbreiten der zerkleinerten Blätter auf den Dachböden der Scheune. Nach einigen Tagen, wenn der geeignete Trocknungsgrad erreicht ist, werden die Kräuter dann in Säcke verpackt. Betrachtet man die PCB- und Dioxin-Gehalte der frischen und getrockneten Kräuter dieses Standortes getrennt nach deren Trocknungsmethode (Tabelle 20), zeigt sich, dass sich der Dioxin-Gehalt der Kräuter während der Trocknung mit dem modernen 5-Band-Trockner nicht verändert, jedoch die PCB-Gehalte merklich ansteigen. Ein anderes Bild zeigt sich bei Betrachtung der PCB- und Dioxin-Gehalte der Kräuter, die mittels Sonnentrocknung getrocknet wurden. Dort verändern sich die PCB-Gehalte nicht und die Dioxin-Gehalte kaum.

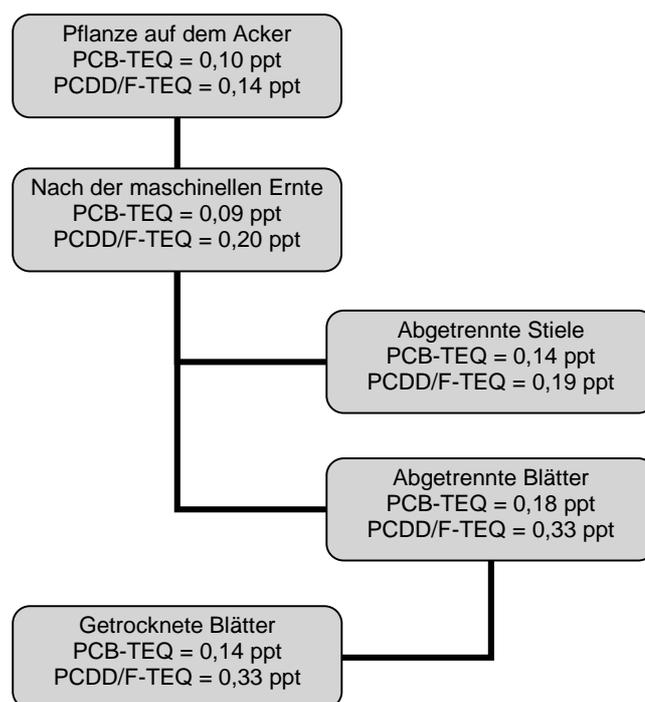
Die Ursache für die Erhöhung der Dioxin-Gehalte könnte in dem offenen Lagern der Ware auf dem Scheunendachboden liegen. Dort können sich Staubpartikel auf den Kräutern ablagern und damit die Kräuter mit Dioxinen kontaminieren. Die Ursache für die Erhöhung der PCB-Gehalte um etwa 45% während der Trocknung mit dem 5-Band-Trockner konnte nicht geklärt werden.

**Tabelle 20: Unterscheidung bei der Betrachtung WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ der frischen und getrockneten Kräuter nach der Trocknungsweise an Standort 3. Die Werte sind in ng/kg gefriergetrocknetes Material (ppt) angegeben. Die Einzelwerte sind im Anhang nach der jeweiligen Bezugsquelle, in diesem Fall für Standort 3, angeführt.**

Standort 3		n	Mediane	
			WHO-PCB-TEQ in ppt	WHO-PCDD/F-TEQ in ppt
"Sonnen-trocknung"	frische Kräuter	8	0,08	0,17
	getrocknete Kräuter	4	0,09	0,19
5-Band-trockner	frische Kräuter	13	0,11	0,14
	getrocknete Kräuter	6	0,16	0,14

Die Gesamtauswertung der PCB- und Dioxin-Gehalte in allen untersuchten getrockneten Kräutern im Vergleich zu allen untersuchten frischen Kräutern zeigte in Abbildung 7 ein anderes Bild als die Auswertung der PCB- und Dioxin-Gehalte bei getrennter Betrachtung der Standorte 1 bis 3. Deshalb wurden im Jahr 2005 an den Standorten 2 und 3 und im Jahr 2006 am Standort 2 Stufenkontrollen durchgeführt. Dazu wurden zu verschiedenen Zeitpunkten des Verarbeitungsprozesses Proben von den Kräutern gezogen. Bei dem Betrieb von Standort 2 ist das Trocknungsverfahren angelehnt an die in Abbildung 7 des Kapitels 2.5.3. dargestellte Verfahrenskette mit hohem Mechanisierungsgrad. Das an Standort 3 untersuchte Trocknungsverfahren weist ebenfalls diesen hohen Mechanisierungsgrad bis zum Schneiden und Windsichten der Kräuter (Abtrennen der Stiele von den Blättern) auf. Getrocknet wurde das untersuchte Produkt jedoch mittels der herkömmlichen „Sonnentrocknung“. Für diese Stufenkontrolle wurden zum Teil Proben von den frischen Kräutern noch auf dem Acker gezogen, nach dem Ernten mit der Erntemaschine, nach dem Schneiden mit einer Zerkleinerungsmaschine, nach dem Windsichten und von den jeweils getrockneten Kräutern. Eine solche Stufenkontrolle wurde im Jahr 2005 an den Standorten 2 und 3 für Liebstock bzw. für Zitronenmelisse und im Jahr 2006 an Standort 2 für Petersilie durchgeführt. Somit war es möglich, zum einen die Trocknung mit einem 7-Band-Trockner und die Trocknung über herkömmliche „Sonnentrocknung“ zu überprüfen.

Die einzelnen PCB- und Dioxin-Gehalte der Kräuter während der Verarbeitung und dem Trocknen mit dem 7-Band-Trockner an Standort 2 sind in Abbildung 18 bzw. und Tabelle 21 aufgeführt. Zum einen zeigt sich in der Stufenkontrolle von 2005 (Abbildung 18, Tabelle 21), dass das Ernten mit der hoch automatisierten Erntemaschine keinen Einfluss auf den PCB-Gehalt des Liebstocks hat.



**Abbildung 18: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt von Liebstöck aus Standort 2 im Anbaujahr 2005 während der einzelnen Verarbeitungsschritte im Trocknungsprozess bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials.**

Der gestiegene Dioxin-Gehalt des Liebstöcks beim Anliefern in der Halle könnte vor allem durch eine Kontamination mit Staub beim Ernten hervorgerufen worden sein. Aber auch eine Kontamination während des Transportes auf einem offenen Anhänger durch Verkehrsabgase wäre denkbar. Insgesamt zeigt sich, dass die Blätter im Vergleich zu den Stielen, die wegen der mangelnden Würzkraft abgetrennt werden, sowohl höhere PCB- als auch Dioxin-Gehalte aufweisen. Die Dioxin-Gehalte der Blätter verändern sich dann durch die Trocknung nicht mehr. Der PCB-Gehalt der Liebstöck-Blätter sinkt sogar noch während der Trocknung.

**Tabelle 21: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt von Liebstöck aus Standort 2 im Anbaujahr 2005 während der einzelnen Verarbeitungsschritte im Trocknungsprozess bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials.**

Standort 2 2005: Liebstöck	PCB-TEQ in ng/kg	PCDD/F-TEQ in ng/kg
Pflanze auf dem Acker	0,10	0,14
Nach dem Schneiden mit der Erntemaschine	0,09	0,20
Nach dem Trennen der Blätter von den Stielen:		
Blätter	0,18	0,33
Stiele	0,14	0,19
Getrockneter Liebstöck (Blätter)	0,14	0,33

Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich bei der 2006 durchgeführten Stufenkontrolle für Petersilie (Tabelle 22). Auch hier weisen die Blätter höhere Gehalte an den untersuchten Umweltkontaminanten auf als die abgetrennten Stiele. Jedoch zeigte sich bei dieser Untersuchung, dass das getrocknete Endprodukt der Petersilie - anders als beim Liebstöck - einen niedrigeren Gehalt an WHO-PCDD/F als die frischen Blätter aufwies und der Gehalt an PCB hingegen annähernd unverändert blieb.

**Tabelle 22: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt von Petersilie aus Standort 2 im Anbaujahr 2006 während der einzelnen Verarbeitungsschritte im Trocknungsprozess bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials.**

Standort 2 2006: Petersilie	PCB-TEQ in ng/kg	PCDD/F-TEQ in ng/kg
nach dem Schneiden mit der Erntemaschine	0,06	0,07
Nach dem Trennen der Blätter von den Stielen:		
Blätter	0,08	0,15
Stiele	0,02	0,06
Getrocknete Petersilie (Blätter)	0,07	0,09

Insgesamt ist zu erkennen, dass keine Kontamination der Kräuter mit PCB oder PCDD/F direkt während der Trocknung stattfindet. Im Gegenteil, die Gehalte verringern sich zum Teil sogar, bei alter Einschränkung durch die Nähe der Messwerte zum LOQ-Wert.

Wieder ein anderes Bild zeigte sich bei der Stufenkontrolle des Trocknungsverfahren an Standort 3, die 2005 durchgeführt wurde. Es handelte sich bei dem beprobten Blattgewürz um Zitronenmelisse, die sich aufgrund ihres leicht flüchtigen Aromas nicht für die Trocknung mit dem vorhandenen 5-Band-Trockner eignet. Deshalb wird Zitronenmelisse mittels „Sonnentrocknung“ getrocknet. Für die Stufenkontrolle wurden unter anderem Proben von der Pflanze auf dem Acker gezogen. Dabei wurde sowohl im Jahr 2005 gesäte Zitronenmelisse, als auch 2004 ausgesäte Zitronenmelisse geerntet. Außerdem wurde eine Probe von den zerkleinerten Blättern nach dem Windsichten (Abtrennen der Blätter von den Stielen) genommen und von dem dazugehörigen getrockneten Material (Tabelle 23).

**Tabelle 23: WHO-PCB- und WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt von Zitronenmelisse aus Standort 3 im Anbaujahr 2005 während der einzelnen Verarbeitungsschritte im Trocknungsprozess bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials.**

Standort 3 2005: Zitronenmelisse	PCB-TEQ in ng/kg	PCDD/F-TEQ in ng/kg
Pflanze auf dem Acker (1. Jahr)	0,08	0,11
Pflanze auf dem Acker (2. Jahr)	0,04	0,10
Nach dem Trennen der Blätter von den Stielen:		
Blätter	---	0,15
Getrocknete Zitronenmelisse	0,08	0,19

Nach der Trocknung liegt der PCB-Wert bei dem Wert des Ausgangsmaterials Pflanze auf dem Acker. Der Dioxin-Gehalt hingegen wurde an Standort 3 durch das Trocknen der Blätter erhöht.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch den Trocknungsprozess keine gravierenden Veränderungen hervorgerufen werden. Es muss somit eine andere Ursache für die höheren PCB- und Dioxin-Gehalte in Blattgewürzen im Vergleich zu den anderen Gewürzarten geben.

### 3.3.3.2 Einfluss von Erntezeitpunkt bzw. Erntejahr auf den Dioxin- und PCB-Gehalt von Kräutern

Um eine mögliche Abhängigkeit des Kontaminationsgrades der Kräuter mit den Umweltkontaminanten PCB und PCDD/F vom jeweiligen Erntejahr bzw. Erntezeitpunkt – jeweils witterungsabhängige Faktoren - zu überprüfen, werden im Folgenden die PCB- und Dioxin-Gehalte der Kräuter, die zwischen den Jahren 2004 bis 2006 am Standort 5 beprobt wurden, betrachtet (Tabelle 24). Im Jahr 2004 fand die Probenahme an diesem Standort im August statt, im Jahr 2005 im Juni und 2006 im Juli. Der Kräutergarten liegt in einem ländlichen Gebiet, etwa 500 Meter von der Bundesstraße 27 entfernt.

**Tabelle 24: Ergebnisse (upper bound) der Kräuteruntersuchungen von Standort 5 aus den Erntejahren 2004 bis 2006 bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials. Die Bildung der Median erfolgte Ausreißer-bereinigt.**

Standort 5	WHO-PCB-TEQ ppt			WHO-PCDD/F-TEQ ppt		
	2004	2005	2006	2004	2005	2006
Baldrian		2,48	0,42		0,16	0,26
Bärlauch		0,81			0,71	
Beifuß		1,57			0,08	
Comfrey	1,07	2,24	0,18	0,41	0,05	0,15
Currykraut		0,22			2,90	
Estragon		0,92			0,11	
Heiligenkraut	0,92	7,50		1,10	0,30	
Liebstock		9,42	0,33			0,21
Majoran		1,00			0,08	
Oregano	0,57	1,72	0,18	0,20	0,07	0,55
Petersilie			0,12			1,93
Pfefferminze		4,16			0,14	0,51
Pimpinelle		4,06			0,11	
Rauke					0,05	
Rosmarin					0,13	
Salbei	0,77	0,10	0,28	0,25	0,94	0,19
Schnittlauch		6,64	0,18		0,10	1,08
Thymian	0,51	3,64	0,18	0,21	0,12	0,20
Waldmeister		2,01			0,53	
Weinraute		1,02	0,32		0,05	0,30
Ysop		1,42	0,18		0,09	0,28
Zitronenmelisse		50,55	0,18		0,90	0,20
Mediane:	0,77	2,01	0,18	0,25	0,12	0,27

Insgesamt lagen die Mediane der Dioxin-Gehalte der Kräuter aus den Jahren 2004 und 2006 mit 0,25 bzw. 0,27 ppt etwas höher als der allgemeine Median für Blattgewürze, wie er in Abbildung 15 dargestellt ist (0,19 ppt). Der Median der WHO-PCDD/F aus dem Jahr 2005 liegt etwas unterhalb des allgemeinen Wertes für Blattgewürze. Stellt man nun einen Bezug zwischen dem Erntezeitpunkt (Monat) und dem Dioxin-Gehalt her, scheint eine Kräuterernte im Juni, also im Frühsommer - wie dies im Jahr 2005 geschehen ist - am günstigsten hinsichtlich des Dioxin-Gehaltes der Kräuter zu sein. Die Ursache dafür könnte sein, dass bis zum Juni ein starkes Wachstum stattfindet und somit eine mögliche Kontamination durch starkes Wachstum wieder verdünnt wird. In den Folgemonaten

allerdings findet kein gravierendes Wachstum mehr statt, weshalb eine Anreicherung mit diesen Umweltkontaminanten nicht mehr ausgeglichen wird.

Für die PCB-Gehalte der Kräuter von diesem Standort trifft diese Aussage ganz und gar nicht zu, da die Kräuter, die zu dem frühen Zeitpunkt (2005) geerntet wurden, die höchste PCB-Kontamination (Median 2,01 ppt – zum Teil das 3 bis 11-fache von 2004 respektive 2006) aufweisen. Diese Kontamination mit PCB ist nicht nur im Jahresvergleich die höchste, sondern ist an sich ungewöhnlich hoch. Bei Betrachtung der PCB-Gehalte sollte die allgemeine Witterungslage nicht außer Acht gelassen werden. So war im Jahr 2005 das Frühjahr ungewöhnlich warm, weshalb aufgrund der Witterung aus eventuellen PCB-Quellen PCB hätten ausgasen können. Da die Kontamination der Kräuter sehr von den herrschenden Temperaturen abhängt (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1988), könnte dies auch die Ursache für die erhöhten Gehalte an PCB bei den Kräutern dieses Standortes aus dem sehr warmen Jahr 2004 sein - im Vergleich zu 2006 - und den in Abbildung 15 dargestellten Ergebnissen. Die Ursache für diese Auffälligkeiten bei den PCB-Konzentrationen der Kräuter des Standortes 5 wird an anderer Stelle noch näher betrachtet.

**Tabelle 25: Ergebnisse (upper bound) der Kräuteruntersuchungen von Standort 4 aus den Erntejahren 2005 und 2006 bezogen auf die Einwaage des gefriergetrockneten Materials. Die Berechnung des Medians erfolgte Ausreißer-bereinigt.**

Standort 4	WHO-PCB-TEQ ppt		WHO-PCDD/F-TEQ ppt	
	2005	2006	2005	2006
Bärlauch	0,36		7,35	
Beifuß	0,05	0,12	0,10	0,10
Comfrey	0,08	0,07	0,61	0,13
Currykraut	0,25	0,31	0,26	0,25
Estragon	0,13	0,15	0,31	0,09
Knolauch	0,10		0,52	
Lorbeer	0,29		1,34	
Oregano	0,06	0,09	0,50	0,16
Rosmarin	0,28		0,16	
Salbei	0,09	0,09	0,34	0,11
Schnittlauch	0,10	0,18	0,42	0,36
Thymian	0,25	0,21	0,77	0,29
Waldmeister	0,13	0,17	2,20	0,56
Zitronenmelisse	0,25	0,08	1,57	0,10
Mediane	0,13	0,14	0,51	0,15

Die Kräuter des Standortes 4, der in einem Wohngebiet etwas außerhalb einer größeren Stadt liegt, wurden 2005 Ende Juli und 2006 Anfang Juni gezogen. Die etwas höheren Dioxin-Gehalte, die 2005 für die Kräuter dieses Standortes (Tabelle 25: Median 0,51 ppt) festgestellt wurden, konnten im Jahr 2006 nicht bestätigt werden.

Die Ursache hierfür könnte zum einen darin liegen, dass 2006 der recht hoch belastete Bärlauch und auch der Lorbeer nicht als Proben zur Verfügung standen. Zum anderen ist die Ursache wohl auch darin zu suchen, dass die Proben aus 2006 bereits im Juni, während die Kräuter aus dem Vorjahr erst im Juli geerntet wurden. Dies würde die Vermutung bezüglich eines geringeren Wachstums während der Monate Juli und August und einer damit verbundenen stärkeren Anreicherung an Dioxinen bei den Kräutern bestätigen. Die PCB-Gehalte der Kräuter des Standortes 4 (Tabelle 25) liegen ziemlich

genau im Bereich des Median aller untersuchten Blattgewürze (Abbildung 15: 0,12 ppt) und sind damit an diesem Standort unauffällig.

### 3.3.3.3 Einfluss von Wachstumsstadium auf den Dioxin- und PCB-Gehalt von Kräutern

Bei der nun folgenden Analyse der PCB- und Dioxin-Gehalte der Kräuter von den Gewerbebetrieben während der einzelnen Wachstumsstadien ist zu beachten, dass die Kräuter fast ausschließlich erst im Erntejahr (2006) ausgesät worden waren. Damit ist der Zeitraum des starken Wachstums abhängig von dem Zeitpunkt der Aussaat und nicht wie bei den mehrjährigen Kräutern, ausschließlich von klimatischen Bedingungen. Für die Betrachtung der einzelnen Wachstumsstadien wurden am Standort 1 Ende Mai, Ende Juni und Anfang September Proben von den Kräuterpflanzen gezogen und anschließend von dem getrockneten Material. Die Probenahme Anfang September stellte gleichzeitig den Erntezeitpunkt dar. Beprobte wurden Thymian von zwei verschiedenen Feldern, Majoran und Oregano.

Die in Tabelle 26 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Dioxin-Gehalte der Kräuter aus der Probenahme Ende Juni alle etwas höher liegen als diejenigen aus der Ernte Ende Mai. Bei den PCB hingegen kann diese Tendenz nicht festgestellt werden. Für den Erntezeitpunkt im September oder dem Vergleich des frischen und des getrockneten Materials wird weder für die PCB noch für die Dioxine ein Trend ersichtlich. Somit scheint am Standort 1 während des Wachstums und auch während der Trocknung kaum eine Kontamination mit PCB oder Dioxinen stattzufinden.

**Tabelle 26: WHO-PCB-/WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt der Kräuter aus Standort 1 im Erntejahr 2006. In der Darstellung wird bei dem Frischmaterial unterschieden zwischen verschiedenen Wachstumsstadien. Die Gehalte sind auf die Einwaage von gefriergetrocknetem Material bezogen.**

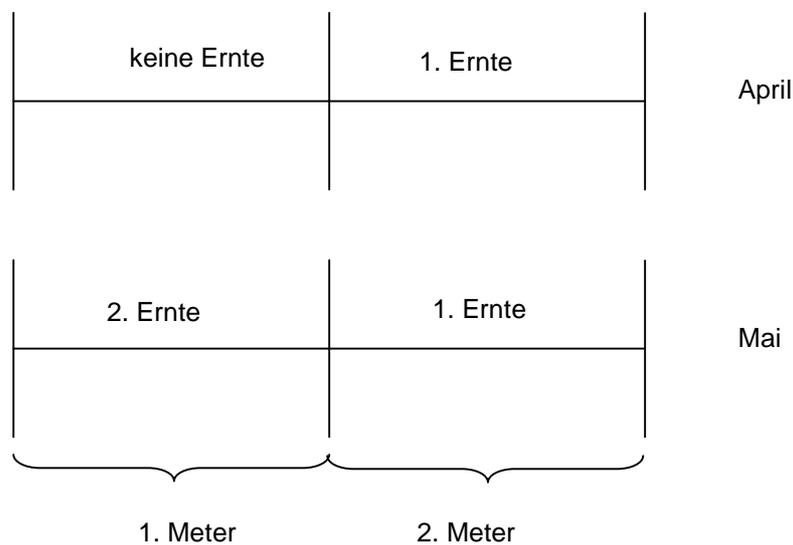
Standort 1 2006	Frisch			getrocknet
	Ende Mai	Ende Juni	Anfang September	Anfang September
<b>PCDD/F</b>				
Thymian I	0,14	0,24	0,13	0,13
Thymian II	0,15	0,23	0,33	0,28
Majoran		0,15	0,43	0,31
Oregano	0,21	0,29	0,19	
<b>PCB</b>				
Thymian I	0,06	0,11	0,15	0,21
Thymian II	0,06	0,05	0,07	0,08
Majoran		0,06	0,16	0,10
Oregano	0,07	0,04	0,07	

Am Standort 2 wurden im Jahr 2006 ebenfalls Kräuter beprobt, die sich in verschiedenen Wachstumsstadien befanden. Dazu wurden die beiden Sorten Winterhecke und Liebstock jeweils Ende April und Mitte Mai beprobt. Die Probenahme wurde allerdings auf besondere Weise

durchgeführt: Ende April wurden auf dem jeweiligen Acker zweimal ein Meter einer Saatreihe mit Kunststoffstangen abgesteckt (Abbildung 9 und Abbildung10).



**Abbildung 9:** Dieses Foto zeigt die zweimal einen Meter, die auf einem Liebstock-Anbaufeld abgesteckt wurden, zum Zeitpunkt direkt nach der ersten Ernte Ende April.



(Winterhecke: 252 g Frischgewicht; Liebstock 449 g Frischgewicht) wurde quantitativ geerntet und mit 2. Ernte bezeichnet, der Aufwuchs des im April noch nicht geernteten Meters (Winterhecke: 763 g Frischgewicht; Liebstock: 1811 g Frischgewicht) mit 1. Ernte (Tabelle 27). Die Beprobung im Mai wurde unter den gleichen Bedingungen wie im April durchgeführt.

**Tabelle 27: WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ (DX-TEQ) in ng/kg bzw. ppt der Kräuter aus Standort 2 im Erntejahr 2006. In der Darstellung wird bei dem Frischmaterial unterschieden zwischen 1. Ernte zu verschiedenen Wachstumsstadien und der 2. Ernte. Als 2. Ernte wird der Schnitt bezeichnet, der von dem Nachwuchs des Meters gemacht wurde, dessen 1. Ernte im April stattgefunden hatte. Die Gehalte sind auf die Einwaage von gefriergetrocknetem Material bezogen.**

Standort 2 2006	Erntezeitpunkt	Zustand	Erntegewicht	PCB-TEQ ppt	PCDD/F-TEQ ppt
Winterhecke	1. Ernte Ende April	frisch	320g	0,12	0,16
Winterhecke	1. Ernte Mitte Mai	frisch	763g	0,05	0,09
Winterhecke	2. Ernte Mitte Mai	frisch	252g	0,04	0,10
Winterhecke	Mitte Mai	getrocknet		0,10	0,08
Liebstock	1. Ernte Ende April	frisch	398g	0,14	0,19
Liebstock	1. Ernte Mitte Mai	frisch	1811g	0,04	0,23
Liebstock	2. Ernte Mitte Mai	frisch	449g	0,13	0,15

Bei der Untersuchung der Ende April geernteten Winterheckenprobe wurden ein PCB-TEQ von 0,12 ppt und ein PCDD/F-TEQ von 0,16 ppt bezogen auf das gefriergetrocknete Material analysiert. Rechnet man dies auf die geerntete Masse um und nimmt an, dass während des Wachstums bis Mitte Mai kein neuer Eintrag von PCB und Dioxinen auf die Pflanzen stattgefunden hat und damit ein Verdünnungseffekt eintrat, müsste man in der Probe aus der 1. Ernte im Mai einen PCB-TEQ von 0,05 ppt bzw. einen PCDD/F-TEQ von 0,07 ppt finden. Diese Werte liegen sehr nah an den analysierten Gehalten von 0,05 ppt (PCB-TEQ) und 0,09 ppt (PCDD/F-TEQ).

Ähnliches gilt für das ebenfalls am Mitte Mai geerntete Winterhecken-Probenmaterial des bereits im April zum ersten Mal geernteten Meters. Das Probenmaterial der Winterhecke aus dieser 2. Ernte weist die gleichen PCB- und Dioxin-Gehalte auf wie das Probenmaterial aus der 1. Ernte. Damit konnte für die Winterhecke gezeigt werden, dass kein PCB- oder Dioxin-Eintrag während des Wachstums stattfand.

Für den Liebstock aus der ersten Probennahme im April am Standort 1 wurden ein PCB-TEQ von 0,14 ppt und ein PCDD/F-TEQ von 0,19 ppt bezogen auf das gefriergetrocknete Material analysiert. Setzt man diese Gehalte ins Verhältnis zu den geernteten Massen an Probenmaterial, sollten für den Liebstock aus der 1. Ernte im Mai ein PCB-TEQ von 0,03 ppt und ein PCDD/F-TEQ von 0,04 ppt bestimmt werden. Bei dem im Mai geernteten Liebstock aus der 1. Ernte wurde annähernd der erwartete PCB-Gehalt mit 0,04 ppt festgestellt. Die Konzentration der Dioxine mit 0,23 ppt ist jedoch deutlich von dem berechneten Wert mit 0,04 ppt entfernt. Somit scheint auf dem Anbaufeld des

Liebstock während der Wachstumsphase zwischen den beiden Erntezeitpunkten eine Kontamination mit Dioxinen stattgefunden zu haben.

Betrachtet man auch die PCB- und Dioxin-Gehalte des Liebstocks aus der 2. Ernte im Mai sind diese ebenfalls höher als die theoretisch erwarteten Gehalte. Lässt man die Umrechnung auf geerntetes Frischgewicht außen vor, sind alle PCB- und Dioxin-Gehalte der zwei Liebstock-Ernten aus Mai 2006 annähernd identisch mit denen aus der ersten Ernte im April.

Am Standort 3 wurden im Jahr 2006 ebenfalls Kräuter zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet, und zwar Ende April, als die Pflanzen gerade erst aus dem Boden herausgekommen waren, und Ende Juli, als die Kräuter kurz vor der Ernte standen. Bei der Untersuchung dieser Kräuter ergaben sich die in Tabelle 28 dargestellten PCB- und Dioxin-Gehalte.

**Tabelle 28: WHO-PCB-/WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg bzw. ppt der Kräuter aus Standort 3 im Erntejahr 2006. In der Darstellung wird beim Frischmaterial zwischen verschiedenen Wachstumsstadien unterschieden. Die Gehalte sind auf die Einwaage von gefriergetrocknetem Material bezogen.**

Standort 2006	WHO-PCB-TEQ/WHO-PCDD/F-TEQ in ng/kg		
	Frisch (Wachstum)	frisch (Ernte)	getrocknet
<b>PCDD/F</b>			
Pfefferminze	0,37	0,25	0,19
Thymian	--	0,27	0,17
Zitronenmelisse	0,48	0,19	0,14
<b>PCB</b>			
Pfefferminze	0,09	0,12	0,13
Thymian	0,30	0,13	0,08
Zitronenmelisse	0,15	0,08	0,09

Bei den beiden Kräutern Thymian und Zitronenmelisse - nicht aber bei Pfefferminze - wurden für das im Juli geerntete Probenmaterial niedrigere PCB-TEQ analysiert für das im April geerntete Material. Dies spricht dafür, dass die Thymian- und die Zitronenmelissepflanzen während des Wachstums nicht mit PCB kontaminiert wurden und dass sogar ein Verdünnungseffekt durch das Wachstum eintrat. Das gleiche gilt für die Dioxin-Gehalte der Kräuter Thymian, Pfefferminze und Zitronenmelisse. Dort liegen die Dioxin-TEQ der später geernteten Proben zum Teil deutlich unterhalb dem Dioxin-Gehalt der im April geernteten Proben. Auch hier kann man davon ausgehen, dass keine Kontamination mit Dioxinen während des Wachstums stattgefunden hat.

Bei dieser Untersuchung deutet sich an, dass die Trocknung keinen negativen Effekt auf die Kräuter in Bezug auf deren PCB- oder Dioxin-Gehalt hat, da das getrocknete Material keine höheren Konzentrationen an den untersuchten Kontaminanten aufwies als das jeweilige frische Produkt. Der Einfluss der Trocknung auf den Dioxin- bzw. PCB-Gehalt wurde bereits diskutiert.

Insgesamt sind bis auf die ungewöhnlich hohen PCB- bzw. Dioxin-Gehalte an den Standorten 4 und 5 keine Auffälligkeiten bei der Betrachtung der PCB- und Dioxin-Gehalte bei Kräutern zu erkennen.

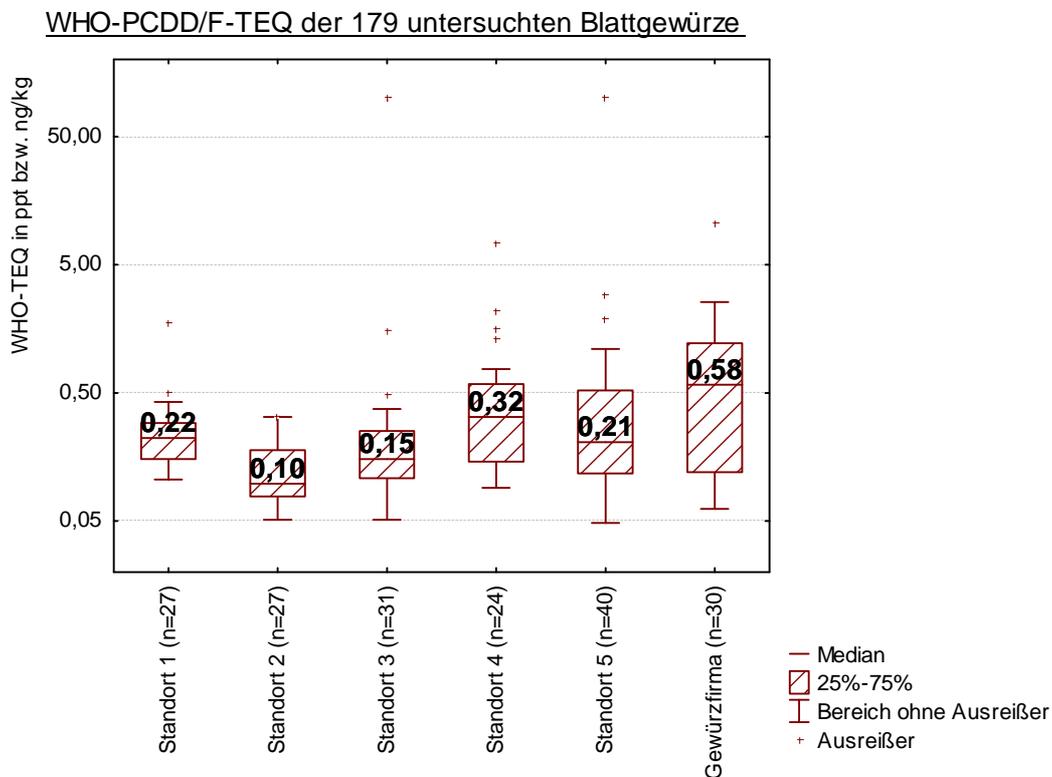
### 3.3.3.4 Einfluss des Standortes der Kräuter auf deren Dioxin- und PCB-Gehalt

Die PCB- und Dioxin-Gehalte der analysierten Kräuter wurden an 5 unterschiedlichen Anbauregionen (Abbildung 16) geerntet. Dabei werden alle an den Standorten in den Jahren 2004 bis 2006 gezogenen Proben (Tabelle 29) - sowohl frisches als auch getrocknetes Material - in der Darstellung berücksichtigt (Abbildung 21 und 22). Außerdem wurden die PCB- und Dioxin-Gehalte der Kräuter von der Gewürzfirma in den Vergleich mit einbezogen. Die Ergebnisse dieser Auswertung wurden, wie in den anderen Auswertungen auch, auf die eingewogene Masse des gefriergetrockneten Materials bezogen.

**Tabelle 29: Anzahl der untersuchten Kräuter, die von den fünf verschiedenen Standorten stammen, aufgeschlüsselt nach deren Erntejahr.**

	2004	2005	2006
Standort 1	--	10	17
Standort 2	--	15	12
Standort 3	--	18	13
Standort 4	--	14	10
Standort 5	5	21	14

Betrachtet man die Dioxin-Gehalte aller Kräuter nach deren Herkunft (Abbildung 21), stellt man folgendes fest:

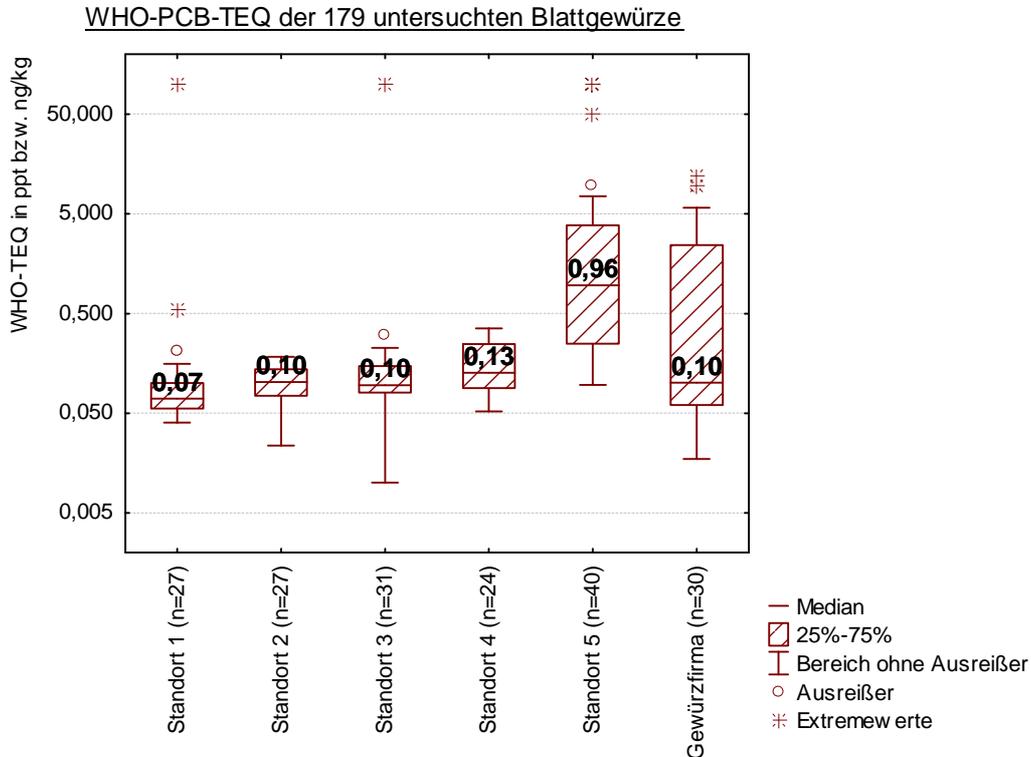


**Abbildung 21: Vergleich Dioxingehalte der Kräuter der verschiedenen Anbauggebiete/-orte und einer Gewürzfirma, die Kräuter aus verschiedensten Regionen der Welt bezieht. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben.**

Die Dioxin-Gehalte unterscheiden sich für alle fünf deutschen Standorte in der Gesamtstreuung der Werte wenig. Die Mediane jedoch schwanken um den Faktor 3 mit 0,10 ppt am Standort 2, an dem die Konzentrationen der PCDD/F besonders niedrig im Vergleich zu den anderen Standorten liegen, und zum anderen am Standort 4, an dem der Median der WHO-PCDD/F-TEQ im Vergleich der Standorte mit 0,32 ppt höher liegt als bei den anderen. Die Ursache für die etwas höheren Dioxin-Konzentrationen bei den Kräutern aus Standort 4 könnte, wie bereits erwähnt, der Erntezeitpunkt, die Kräuterauswahl oder auch die Lage des Kräutergartens darstellen. Der Garten liegt in einem Wohngebiet am Rand einer etwas größeren Stadt. In diesem Wohngebiet wird während des Winters und im Frühjahr noch viel mit Holz geheizt, weshalb eventuell dort auch etwas stärker dioxinhaltige Abgase emittiert werden dürften. Insgesamt jedoch sind die Dioxin-Gehalte der Kräuter an den verschiedenen Standorten recht homogen, was sich in der mäßigen Streuung der Werte widerspiegelt.

Bei den 30 Kräutern von der Gewürzfirma mit der Herkunft aus vielen unterschiedlichen Ländern zeigt sich hingegen eine vergleichsweise hohe Streuung der Ergebnisse. Die Ursache dafür liegt wohl in den sehr unterschiedlichen Provenienzen der Blattgewürze. Diese Streuung der PCDD/F-TEQ der Kräuter von der Gewürzfirma decken sogar einen größeren Bereich als die gemessenen Dioxin-Gehalte der Kräuter aller Standorte ab. Insgesamt liegt der Median der PCDD/F-Gehalte der Gewürzfirma mit 0,58 ppt im Vergleich der Standorte etwa dreimal so hoch.

Die PCB-Gehalte aller analysierten Kräuter zeigen aufgeschlüsselt nach deren Herkunft (Abbildung 22) einen deutlichen Unterschied zu den derart aufgeschlüsselten Dioxin-Gehalten.

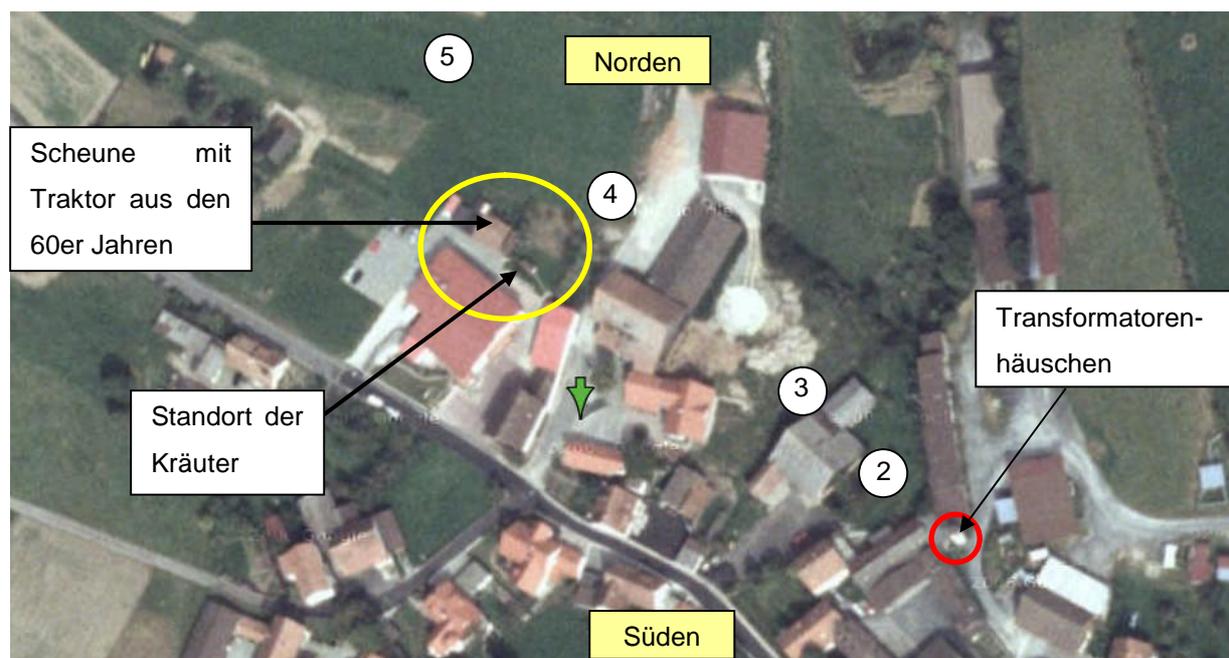


**Abbildung 22: Vergleich PCB-Gehalte der Kräuter der verschiedenen Anbaugebiete/-orte und einer Gewürzfirma, die Kräuter aus verschiedensten Regionen der Welt bezieht. Die Werte sind in ng/kg (gefrier-) getrocknetes Material (ppt) angegeben.**

Die Mediane der PCB-TEQ der Kräuter aus den Standorten 1 bis 4 weisen sehr einheitliche Werte von etwa 0,10 ppt mit geringer Streuung auf, im Gegensatz zu den PCB-Gehalten der Kräuter von Standort 5. An Standort 5 ist aber nicht nur der große Streubereich ungewöhnlich, sondern auch der sehr hohe Median der PCB-TEQ von 0,96 ppt. Betrachtet man hierzu die Ergebnisse der Kräuter von der Gewürzfirma, zeigt sich, dass dort sogar noch eine größere Streuung der Werte vorhanden ist. Diese hat vermutlich ebenso wie bei den Dioxinen, ihre Ursache in den unterschiedlichsten Provenienzen. Der Median der WHO-PCB-TEQ der Kräuter von der Gewürzfirma liegt mit 0,10 ppt jedoch ebenso niedrig wie bei den Standorten 1 bis 4. Insgesamt zeigt sich beim Vergleich der PCB- bzw. PCDD/F-Konzentrationen in Kräutern je nach deren Herkunft, dass die Ursachen hoher PCB- oder Dioxin-Gehalte in deren Anbau-Standort liegen müssen. Am Standort 5 konnte eine Erklärung für die so hohen PCB-Werte der Kräuter gefunden werden (siehe 3.3.3.5).

### 3.3.3.5 Ursachensuche für die höheren PCB-Gehalte der Kräuter am Standort 5

Um die Ursache für die ungewöhnlich hohen WHO-PCB-TEQ-Konzentrationen bei den Kräutern aus Standort 5 zu finden, müssen eventuelle PCB-Quellen ausgemacht werden. Bei näherer Betrachtung der Umgebung des Kräuterbeetes (Abbildung 23) kommen zwei Möglichkeiten der Kontamination in Betracht.



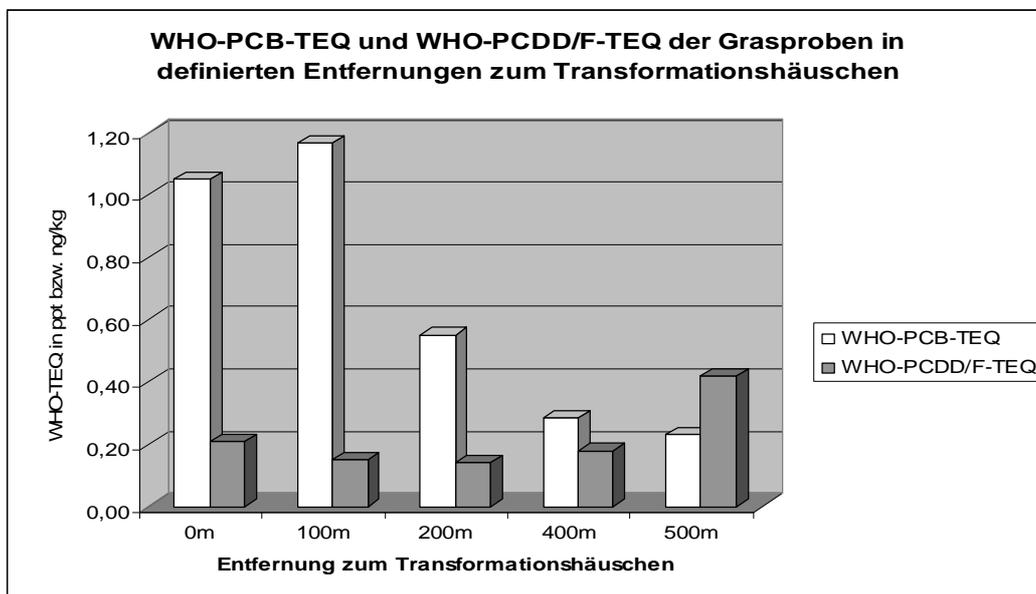
**Abbildung 23: Satellitenfoto von Standort 5 bei realer Nord-Süd-Ausrichtung. Zu etwa 70% herrscht Westwind vor. Der kleine rote Kreis markiert das Transformatorhäuschen, die Zahlen die Stellen, an denen außerdem Grasproben gezogen wurden.**

Zum einen wird direkt neben dem Kräuterbeet ein Traktor aus den 60er Jahren in einer Scheune geparkt (Abbildung 23). Da das Verwendungsverbot für die PCB in Deutschland erst 1989 in Kraft getreten ist, könnten noch Reste von altem PCB-haltigem Schmier- und Hydrauliköl vorhanden sein und durch Ausgasung bei höheren Temperaturen oder während des Fahrens die Kräuter mit PCB kontaminiert haben. Bei der Analyse dieses Schmieröls ergab sich allein für die PCB 81, 77, 126 und

169 ein WHO-PCB-Summengehalt von 2,3 ppt. Somit könnte der in der Nähe geparkte Traktor eine Ursache für die hohen PCB-Gehalte in den Kräutern darstellen.

Zum anderen befindet sich in einer Entfernung von etwa 400 Metern Luftlinie ein Transformatorenhäuschen, das ebenso der Grund für die hohen PCB-Gehalte sein könnte. Transformatoren wurden vor dem Verwendungsverbot von PCB mit PCB-haltiger Isolierflüssigkeit als Dielektrikum betrieben.

Nach Aussage des Betreibers des Transformatorenhäuschens wurde die PCB-haltige Isolierflüssigkeit bereits vor etwa 10 bis 15 Jahren gegen PCB-freie Isolierflüssigkeit ausgetauscht. Dies schließt aber nicht eine noch bestehende Kontamination im Transformatorenhäuschen aus. Um das Traföhäuschen als mögliche PCB-Quelle identifizieren zu können, wurden im Juli 2006 an den Positionen, die in Abbildung 3 mit 1 bis 5 durchnummeriert sind, von derselben Grassorte Proben gezogen. Diese wurden gefriergetrocknet und anschließend analysiert (Abbildung 24).



**Abbildung 24: Graphische Darstellung der PCB- bzw. der Dioxin-Gehalte der analysierten Grasproben in unterschiedlichen Entfernungen zum Trafo-Häuschen. Die Werte sind in ng/kg gefriergetrocknetes Material (ppt) angegeben. Die Kräuter des Standortes 5 werden in etwa 400m Entfernung vom Transformatorenhäuschen angebaut.**

Dabei zeigte sich, dass in der Nähe (bis 100 m) zum Transformatorenhäuschen mit Werten von 1,05 und 1,17 ppt sehr hohe PCB-TEQ-Gehalte auftraten, die mit zunehmender Entfernung zum Traföhäuschen (bis 500 m) auf ein Fünftel absanken. Die Dioxine hingegen bleiben bis 400 m niedrig. Betrachtet man nun den PCB-Gehalt der Grasprobe, die in einer Entfernung von 400 Metern zum Transformatorenhäuschen geerntet wurde, liegt dieser mit 0,28 ppt in einem ähnlichen Bereich wie der Median der WHO-PCB-TEQ der Kräuter des Standortes 5 aus diesem Erntejahr (Tabelle 24, 2006).

Insgesamt betrachtet scheint die Möglichkeit der Kontamination der Kräuter des Standortes 5 mit PCB durch das Ausgasen von PCB aus dem Transformatorenhäuschen wahrscheinlicher als die Möglichkeit der Kontamination aufgrund des alten Traktors, da bei gleicher Entfernung zum Transformatorenhäuschen bei der Grasprobe ein identischer WHO-PCB-TEQ auftrat wie im Mittel bei

den Kräutern. Es stellt sich allerdings die Frage, warum selbst etwa 15 Jahren nach dem Entfernen der PCB-haltigen Isolierflüssigkeit noch immer so hohe PCB-Gehalte in der Umgebung zu dem Transformatorenhäuschen gemessen werden können. Man kann nur vermuten, dass der Erdboden im und um das Trafo-Häuschen eventuell mit der Isolierflüssigkeit bzw. PCB kontaminiert ist.

### 3.3.4 Untersuchung von Veränderungen im Dioxin- bzw. PCB-Gehalt in Paprikagewürzen infolge Räucherung bzw. Extrakterstellung mit organischen Lösemitteln

Neben den schon überprüften Trocknungsmethoden waren noch weitere Verarbeitungs- und Bearbeitungsmöglichkeiten auf ihre eventuelles Potential, die Rohstoffe zu kontaminieren, zu untersuchen. Dazu wurden zehn handelsübliche Paprikagewürzproben aus unterschiedlichen Provenienzen (Brasilien, Ungarn, Israel oder Spanien) verwendet. Dabei traten bis auf zwei Proben (aus Spanien bzw. Brasilien) durchweg niedrige PCB- und Dioxin-Konzentrationen auf (Tabelle 30).

**Tabelle 30: Ergebnisse der Untersuchung von Paprikagewürzen. Dabei wurden 11 Proben Paprika edelsüß bzw. Rosenpaprika analysiert, 4 Proben geräucherte Paprika aus Spanien und 2 Paprikaextrakte. Die Werte der Paprikagewürze sind auf die Einwaage des Gewürzes selbst bezogen. Paprikagewürze haben in etwa einen Anteil von 10% mit Hexan extrahierbaren Anteilen.**

		WHO-PCB- TEQ in ppt	WHO- PCDD/F-TEQ in ppt
Paprika	getrocknet	0,03	0,09
Paprika	getrocknet	0,04	0,07
Paprika	getrocknet	0,04	<b>1,21</b>
Paprika	getrocknet	0,06	0,10
Paprika	getrocknet	0,08	0,10
Paprika	getrocknet	0,02	0,12
Paprika	getrocknet	0,01	0,10
Paprika	getrocknet	0,05	<b>0,84</b>
Paprika	getrocknet	--	0,04
Paprika	getrocknet	0,02	0,14
Paprika	getrocknet	0,02	0,09
	Median	0,04	0,10
	Mittelwert	0,04	0,23
Paprika	geräuchert	0,05	0,22
Paprika	geräuchert	0,22	0,20
Paprika	geräuchert	0,06	0,26
Paprika	geräuchert	0,05	0,52
	Mittelwert	0,10	0,30
Paprika	Extrakt	0,89	5,15
Paprika	Extrakt	2,28	25,60
	Mittelwert	1,59	15,38

Die beiden Ausreißer wiesen um den Faktor 8 bis 12 höhere Dioxin-Gehalte als der von den Paprikagewürz-Proben gebildete Median auf. Die fast durchweg niedrigen PCB- und Dioxingehalte

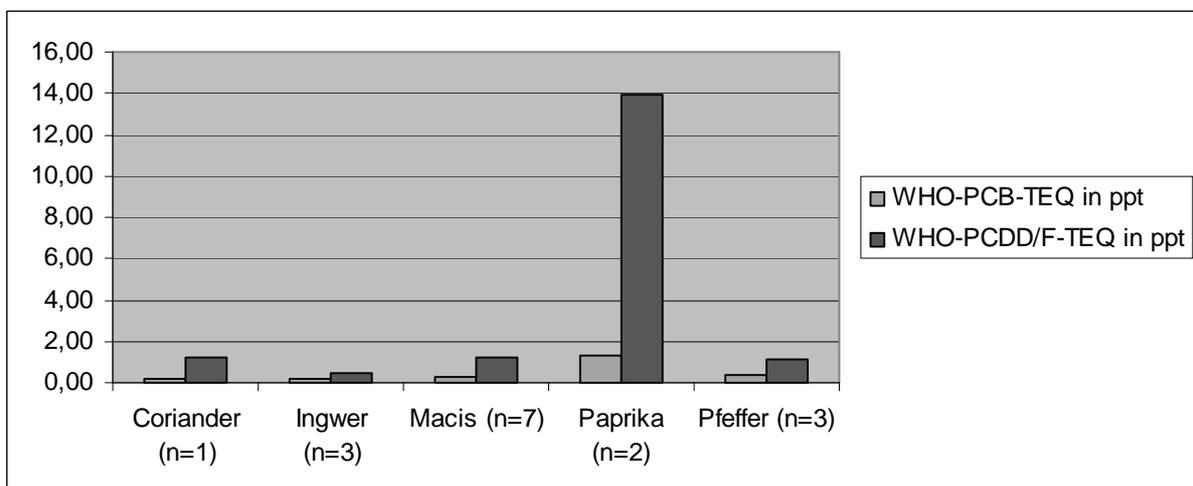
spiegeln sich auch in den sehr niedrigen Medianen der WHO-PCB- bzw. WHO-PCDD/F-TEQ mit 0,04 ppt bzw. 0,10 ppt wieder. Vergleicht man diese Werte mit den Ergebnissen aus den Analysen der vier geräucherten Paprikagewürze (Tabelle 30), stellt man eine erwartete Erhöhung des Mittelwertes der WHO-PCDD/F-TEQ fest, da Dioxine beim Räuchern gebildet werden können. Die PCB-Werte wurden leicht erhöht von 0,03 ppt auf 0,10 ppt. Die beiden untersuchten Paprikaextrakte (Extraktionsmethode: Lösemittelextraktion, Lösungsmittel nicht bekannt) weisen im Gegensatz zu den geringen Unterschieden zwischen geräuchertem und ungeräuchertem Paprika extreme Differenzen zu ihrem Ausgangsmaterialien auf (Tabelle 30).

Setzt man die Mediane der WHO-PCB- und der WHO-PCB-TEQ der ungeräucherten Paprikagewürze und die Mittelwerte der Extrakte miteinander in Beziehung, wird das Ausmaß sichtbar. Der Mittelwert der WHO-PCB-TEQ für die Extrakte liegt um einen Faktor von etwa 40 über dem Median bei den ungeräucherten Paprikagewürzen, der Mittelwert der WHO-PCDD/F-TEQ für die Extrakte ist um den Faktor von etwa 150 über dem Median des Ausgangsmaterials.

Diese Ergebnisse zeigen, dass während der Extraktion von Gewürzen mit Lösemitteln PCB und Dioxine im Extrakt angereichert werden.

### 3.3.5 Verhalten von Dioxinen und PCB während CO<sub>2</sub>-Extraktion zur Herstellung von Gewürzextrakten

Um einen ersten Überblick zu bekommen, wie sich unterschiedliche Extraktionsmethoden auf die PCB- bzw. Dioxin-Gehalte im Extrakt auswirken können, wurden in Abbildung 25 alle untersuchten Extrakte, nach Extraktmaterial sortiert, zusammengefasst dargestellt.



**Abbildung 25: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse aus den PCB- bzw. Dioxin-Untersuchungen von Gewürzextrakten. Die Paprikaextrakte wurde mit organischen Lösemitteln, die übrigen mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion gewonnen.**

Bei dieser Darstellung fällt auf, dass die beiden Paprikaextrakte extrem hohe WHO-PCDD/F-TEQ (Mittelwert 15,38 ppt) im Vergleich zu den anderen Extrakten - aus Coriander, Ingwer, Macis oder Pfeffer - aufweisen. Die WHO-PCB-TEQ-Werte der Paprikaextrakte weisen einen Mittelwert von 1,58

ppt auf und liegen damit im Vergleich zu den anderen Extrakten ebenfalls hoch. Wie schon im vorherigen Abschnitt erläutert, wurden die Paprikaextrakte mittels Lösemittlextraktion hergestellt.

Die übrigen untersuchten Extrakte wurden mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion gewonnen. Ihre Gehalte an PCB und Dioxinen wiesen wesentlich niedrigere Werte auf, als sie bei den Paprikaextrakten auftraten. Die Vermutung, dass die Ursache für die hohen Gehalte in den Paprikaextrakten bei hohen Ausgangskonzentrationen im Extraktionsmaterial zu suchen sind, scheint unwahrscheinlich, da sich für die Gewürze selbst (Pfeffer, Ingwer, Macis und Paprika) während dieser Arbeit niedrige PCB- bzw. PCDD/F-TEQ im Median ergeben haben (Tabelle 18). Um dennoch nähere Informationen über das Verhalten von PCB und Dioxinen während einer CO<sub>2</sub>-Extraktion zu erhalten, sind von der Gewürzfirma eigens Extrakte von Pfeffer, Ingwer und Macis hergestellt worden. Dabei entstanden die Fraktionen Extraktionsrückstand, Extrakt, Öl und Wasser. Unter Gewürzölen versteht man flüchtige, meist lipophile Substanzen, die normalerweise über eine Wasserdampfdestillation der Gewürze gewonnen werden. Bei Gewürzextrakten sind außer flüchtigen Komponenten auch nichtflüchtige Aromastoffe enthalten. Dadurch ähneln Gewürzextrakte im Geschmack mehr den natürlichen Gewürzen als Gewürzöle (Blum, 1999).

Die während der von der Gewürzfirma eigens durchgeführten CO<sub>2</sub>-Extraktion verwendeten Rohstoffe und die nach der Extraktion entstandenen Fraktionen Extraktionsrückstand, Extrakt und Öl (Wasser wurde nicht analysiert) wurden auf ihre PCB- und PCDD/F-TEQ hin untersucht und in Relation zu ihren Ein- und Auswaagen gestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 angeführt.

Summiert man die WHO-PCB-TEQ bzw. die WHO-PCDD/F-TEQ der aus der Extraktion resultierenden Fraktionen und vergleicht die Werte mit dem Ausgangsmaterial, ist immer eine mehr oder weniger große Erhöhung durch die Extraktion zu beobachten. Die Summe der PCB-Gehalte der nach der Extraktion entstandenen Fraktionen Rückstand, Extrakt und Öl stimmen mit den PCB-Gehalten des Ausgangsmaterials in etwa überein. Die Summe der Dioxin-Gehalte der bei der Extraktion entstandenen Fraktionen weicht mitunter erheblich von den jeweiligen Gehalten in dem Ausgangsmaterial ab. Die durchgeführte Näherungsrechnung bringt für die Dioxine bei Pfeffer plausible Werte mit 1,10 ng WHO-PCDD/F-TEQ/eingewogenem Extraktionsrohstoff und 1,05 ng PCDD/F-TEQ/Extraktionsrückstände und Extrakt. Bei Ingwer scheint jedoch eine Kontamination während der Extraktion stattgefunden zu haben. Bei Macis weisen die Extraktionsrückstände in der Summe mit 5,55 ng Dioxine (berechnet als Seveso-Dioxin) einen niedrigeren Dioxin-Gehalt als das Ausgangsmaterial mit 11,10 ng auf. Es ist davon auszugehen, dass in diesem Fall die Dioxine während der Extraktion mit Kohlenstoffdioxid nicht vollständig aus der Matrix gelöst wurden und damit kaum im Extrakt angereichert wurden.

Insgesamt betrachtet, findet während der CO<sub>2</sub>-Extraktion eine Anreicherung der PCB und Dioxine aus dem Ausgangsmaterial im Extrakt statt. Diese Konzentrierung ist allerdings bei weitem nicht so hoch wie bei den analysierten Paprikaextrakten. Die berechneten Faktoren, um die sich die untersuchten Organochlorverbindungen im Extrakt anreichern, liegen dabei zwischen eins und maximal 27 und nicht wie bei den Paprikaextrakten um den Faktor 50 bzw. 150. Dabei sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei dieser Darstellung um Rechenmodelle handelt.

**Tabelle 31: Analysergebnisse der untersuchten Extrakte (Pfeffer, Ingwer und Macis), deren Ausgangsstoffe und deren Rückstände nach der Extraktion mit CO<sub>2</sub>. Die orange hinterlegten Felder geben den rechnerischen Faktor wieder, um den der Extrakt sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial während der Extraktion mit PCB bzw. PCDD/F angereichert hat.**

	Ein-/Auswaage (CO <sub>2</sub> -Extraktion) in kg	WHO-PCB-TEQ		WHO-PCDD/F-TEQ	
		in ng/kg Fraktion	in ng pro Ein- /Auswaage	In ng/kg Fraktion	in ng pro Ein- /Auswaage
<b>Pfeffer</b>					
Rohware (Einwaage)	3,34	0,16	0,53	0,33	1,10
Rückstand	3,24	0,02	0,06	0,09	0,29
Extrakt	0,43	1,15	0,49	1,72	0,74
Öl	0,04	0,01	0,00	0,42	0,02
Wasser	0,20				
Summe (Auswaage)	3,91		0,55		1,05
Anreicherung im Extrakt zu Rohware		x 7,2		x 5.2	
<b>Ingwer</b>					
Rohware (Einwaage)	3,70	0,01	0,04	0,05	0,19
Rückstand	3,08	0,01	0,03	0,05	0,15
Extrakt	0,15	0,27	0,04	0,65	0,10
Öl	0,09	0,23	0,02	0,44	0,04
Wasser	0,27				
Summe (Auswaage)	3,59		0,09		0,29
Anreicherung im Extrakt zu Rohware		x 27,0		x 13,0	
<b>Macis</b>					
Rohware (Einwaage)	10,00	0,12	1,20	1,11	11,10
Rückstand	7,95	0,09	0,72	0,42	3,34
Extrakt	1,73	0,24	0,42	1,28	2,21
Wasser	0,29				
Summe (Auswaage)	9,97		1,14		5,55
Anreicherung im Extrakt zu Rohware		x 2,0		x 1,2	

Betrachtet man nun die Auswirkung von der Verwendung eines Extraktes anstelle des Naturgewürzes bei Fleischerzeugnissen am Beispiel des untersuchten Pfefferextraktes, ergibt sich für das Endprodukt Fleischerzeugnis ein anderes Bild. Aus 1 kg weißem Pfeffer (WHO-PCDD/F-TEQ 0,33 ppt, WHO-

PCB-TEQ 0,16 ppt) wurden bei der CO<sub>2</sub>-Extraktion etwa 130 g Extrakt gewonnen. Im Extrakt wurden ein WHO-PCDD/F-TEQ von 1,72 ppt und ein WHO-PCB-TEQ von 1,15 ppt ermittelt. Damit wurden Konzentrationen der untersuchten Kontaminanten um Faktoren zwischen 6 und 8 im Extrakt erhöht. Bei einem Einsatz von etwa 3 g Naturgewürz Pfeffer müssten, um dieselbe Würzkraft zu erreichen, etwa 0,4 g Extrakt pro Kilogramm Fleischerzeugnis eingesetzt werden. Berechnet man nun die durch das zugesetzte Gewürz eingetragene Menge der untersuchten Kontaminanten in das Fleischerzeugnis, stellt man fest, dass der PCB-Eintrag (in 3 g Pfeffer: 0,48 pg; in 0,4 g Extrakt: 0,46 pg) unverändert bleibt und die Dioxine (in 3 g Pfeffer: 0,99 pg; in 0,4 g Extrakt: 0,69 pg) durch den Extrakt sogar zu einem geringeren Grad in das Fleischerzeugnis gelangen als durch das Naturgewürz.

Seit einiger Zeit sind aus Gründen der einfacheren Dosierung pulverförmige Extrakte auf dem Markt, die entweder durch Aufgeben auf ein Trägermaterial oder durch Verkapselung hergestellt wurden. Solche pulverisierten Extrakte wurden abschließend von uns untersucht. Es stand Rosmarinextrakt, der mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion gewonnen worden war, in flüssiger Form bzw. weiterverarbeitet als Pulver zur Verfügung. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 32 dargestellt. Dabei wurden im Vergleich zum Ausgangsprodukt Rosmarin, der ebenfalls untersucht wurde, in den flüssigen Extrakten etwa um den Faktor fünf höhere Dioxin-Gehalte gefunden, während die PCB-TEQ annähernd gleich blieben.

Ein anderes Bild ergab sich bei den Verarbeitungsprodukten des Extraktes. Die zwei analysierten pulverförmigen Extrakte wiesen neben den ebenfalls um etwa den Faktor 5 höheren Dioxin-Gehalte im Vergleich zum Ausgangsprodukt Rosmarin auch bei den PCB-TEQ höhere Werte auf. Die PCB-TEQ waren etwa um einen Faktor von 3 höher als das Ausgangsprodukt Rosmarin. Somit ist ein PCB-Eintrag durch die Verarbeitung zu Pulver zu vermuten.

**Tabelle 32: Analysenergebnisse der untersuchten Rosmarin-Extrakte, die mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion gewonnen wurden, bzw. deren Weiterverarbeitungsprodukte und deren Ausgangsmaterial. Die Anreicherung in % gibt den Faktor wieder, um den der Extrakt bzw. der pulverförmige Extrakt sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial während der Extraktion bzw. der Weiterverarbeitung angereichert hat.**

Mittelwerte	WHO-PCB-TEQ ppt	WHO-PCDD/F-TEQ ppt
Rosmarin-Rohware	0,17	0,19
flüssiger Extrakt I	0,14	0,95
Anreicherung	<b>0,8</b>	<b>5,0</b>
flüssiger Extrakt II	0,16	0,94
Anreicherung	<b>0,9</b>	<b>5,0</b>
pulverförmiger Extrakt I	0,57	1,08
Anreicherung	<b>3,4</b>	<b>5,7</b>
Pulverförmiger Extrakt II	0,47	0,66
Anreicherung	<b>2,8</b>	<b>3,5</b>

Insgesamt scheint die CO<sub>2</sub>-Extraktion im Hinblick auf die Anreicherung von PCB und Dioxinen aufgrund der durchgeführten Analysen weitaus geeigneter zu sein als die Extraktion mit Lösungsmitteln.

### 3.4 Schlussfolgerung

Die Intention dieser Arbeit war es, mögliche Kontaminationsquellen für PCB und Dioxine in Fleischerzeugnissen zu finden, da unverarbeitetes Fleisch bekanntermaßen niedrigere Gehalte an diesen Substanzen aufweist als verarbeitetes. Mit unseren Studien ist zum ersten Mal klargestellt worden, dass sowohl die Verwendung von Gewürzen oder Gewürzextrakten als auch der Einsatz von Produktionsgeräten älteren Baujahrs als verantwortliche Kontaminationsquellen praktisch ausscheiden.

Letztendlich wurde die Ursache für die höheren Gehalte an PCB und Dioxinen in Fleischerzeugnissen - verglichen mit unverarbeitetem Fleisch - im vorgegebenem Zeitrahmen nicht gefunden. Um das Problem einer weiteren Klärung näher zu bringen, sind weitere zeit- und arbeitsaufwendige Untersuchungen notwendig: Möglicherweise gilt für das Ausgangsprodukt Fleisch (und damit Tier) - ebenso wie wir dies in der vorliegenden Arbeit erstmals für Gewürze festgestellt haben - , dass standortbedingt extreme Schwankungen in den PCB- und Dioxin-Gehalten vorliegen können. Bei nicht geräucherten Fleischerzeugnissen sollte zudem eine eventuell (un)vermeidbare Kontaminationen mit Dioxinen in den Betrieben aufgrund der Räucherung anderer Produkte nicht unberücksichtigt bleiben. Eine weitere Möglichkeit der Kontamination könnte das Füllen von Fleischerzeugnissen in (das vom Tier stammende Produkt) Naturdarm darstellen.

## 4 Experimententeil

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 33: Für die Dioxin- und PCB-Analytik eingesetzten Chemikalien. angeführt.

**Tabelle 33: Für die Dioxin- und PCB-Analytik eingesetzten Chemikalien.**

Chemikalien/Material	Qualität	Bezugsquelle
Bio-Beads S-X3	200-400 mesh	Bio-Rad Laboratories (München, Deutschland)
Florisil	0,150-0,250 mm	Merck (Darmstadt, Deutschland)
Kieselgel 60	0,063-0,200 mm	Merck (Darmstadt, Deutschland)
Natriumhydroxid	p.a.	Merck (Darmstadt, Deutschland)
Poly-(acrylsäure)-Natriumsalz-pfropf-poly-(ethylenoxid)		Aldrich (St. Louis, MO, USA)
Schwefelsäure	98%	Riedel de Haën (Seelze, Deutschland)
Seesand	white quartz -50+70 mesh	Aldrich (St. Louis, MO, USA)
Supelclean ENVI-Carb		Supelco (MO, USA)

Kieselgel, Florisil und Seesand wurden vor ihrem Einsatz bei 500°C für mindestens 12 h gegläht. Das Kieselgel wurde außerdem noch mit n-Hexan und Dichlormethan gewaschen und anschließend bei 180°C zwei Stunden im Trockenschrank aktiviert. Nachdem das Kieselgel erneut mit Dichlormethan und Methanol gewaschen wurde, wurde es zum zweiten Mal bei 180°C zwei Stunden im Trockenschrank aktiviert. Anschließend wurde Schwefelsäure (98%ig) bzw. Natronlauge (1N) aufdotiert. Florisil wurde kurz vor der Verwendung nochmals im Trockenschrank für eine Stunde bei 130°C getrocknet und nach dem Abkühlen mit einem Zusatz von 4% destilliertem Wasser deaktiviert.

#### 4.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel (Cyclohexan, Dichlormethan, Ethylacetat, iso-Oktan, Methanol, n-Hexan und Toluol) wurden in entsprechender rückstandsanalytischer Reinheit (picograde) von Promochem (Wesel, Deutschland) bezogen. Zu Reinigungszwecken (ASE-Kappen, Glasgeräte etc.) wurde n-Hexan reinst und Aceton reinst von Riedel de Haën (Seelze, Deutschland) verwendet. Um auf eventuelle Einflüsse von Schwankungen in den Reinheitsgraden der Lösungsmittel aufmerksam zu werden, wurden bei jeder Probenreihe zwei Reagentienblindwerte mitgeführt.

#### 4.1.3 Standardlösungen

Die  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/PCDF und PCB Kongenere zur Herstellung der internen Standards bzw. die  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten oder deuterierten ( $\text{d}_6$ ) PCDD/PCDF und PCB Kongenere der

Wiederfindungsstandards wurden von Promochem (Wesel, Deutschland) bezogen. In den Quantifizierungsstandards waren die in Tabelle 34 angeführten 17 Dioxin-Kongenere und 18 PCB-Kongenere enthalten. Bei den Dioxin-Standards wurden Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen eingesetzt. Konzentration 1 (Konz. 1) wurde für Proben verwendet, bei denen sehr niedrige Gehalte zu erwarten waren, Konzentration 2 (Konz. 2) für Proben, bei denen etwas höhere Dioxin-Gehalte vermutet wurden.

**Tabelle 34: Zusammensetzung und Konzentrationen der verwendeten Quantifizierungsstandards; die farbig gekennzeichneten PCB wurden in einer zweiten PCB-Fraktion quantifiziert.**

PCB	Synonym	Konz.	PCDD/F	Syn.	Konz. 1	Konz. 2
2,4,4'-TriCB	PCB 28	8,6 ng/ml	2,3,7,8-TCDD	D48	120 pg/ml	1,2 ng/ml
2,2',5,5'-TetraCB	PCB 52	8,4 ng/ml	1,2,3,7,8-PeCDD	D54	300 pg/ml	3,0 ng/ml
3,3',4,4'-TetraCB	PCB 77	1,2 ng/ml	1,2,3,4,7,8-HxCDD	D66	313 pg/ml	3,1 ng/ml
3,4,4',5-TetraCB	PCB 81	1,2 ng/ml	1,2,3,6,7,8-HxCDD	D67	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,2',4,5,5'-PeCB	PCB 101	8,4 ng/ml	1,2,3,7,8,9-HxCDD	D70	313 pg/ml	3,1 ng/ml
2,3,3',4,4'-PeCB	PCB 105	9,1 ng/ml	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D73	625 pg/ml	6,3 ng/ml
2,3,4,4',5-PeCB	PCB 114	8,4 ng/ml	OCDD	D75	500 pg/ml	5,0 ng/ml
2,3',4,4',5-PeCB	PCB 118	8,6 ng/ml				
2',3,4,4',5-PeCB	PCB 123	8,4 ng/ml	2,3,7,8-TCDF	F83	125 pg/ml	1,3 ng/ml
3,3',4,4',5-PeCB	PCB 126	1,2 ng/ml	1,2,3,7,8-PeCDF	F94	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,2',3,4,4',5'-HxCB	PCB 138	8,4 ng/ml	2,3,4,7,8-PeCDF	F114	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,2',4,4',5,5'-HxCB	PCB 153	8,4 ng/ml	1,2,3,4,7,8-HxCDF	F118	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,3,3',4,4',5-HxCB	PCB 156	8,3 ng/ml	1,2,3,6,7,8-HxCDF	F121	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,3,3',4,4',5'-HxCB	PCB 157	8,5 ng/ml	1,2,3,7,8,9-HxCDF	F124	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,3',4,4',5,5'-HxCB	PCB 167	9,4 ng/ml	2,3,4,6,7,8-HxCDF	F130	300 pg/ml	3,0 ng/ml
3,3',4,4',5,5'-HxCB	PCB 169	1,1 ng/ml	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F131	288 pg/ml	2,9 ng/ml
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	PCB 180	8,4 ng/ml	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F134	300 pg/ml	3,0 ng/ml
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	PCB 189	9,3 ng/ml	OCDF	F135	625 pg/ml	6,3 ng/ml

Die Wiederfindungsstandards setzten sich wie in Tabelle 35 beschrieben zusammen. Zu beachten ist dabei, dass aufgrund der damaligen kommerziellen Verfügbarkeit der markierten Kongenere PCB 138, PCB 153 und F83 in ausschließlich  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter Form zur Bestimmung der Wiederfindung für die hexachlorierten Biphenyle auf das  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Kongener PCB 141 bzw. für das TCDF-Kongener F83 auf das  $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Kongener F69 ausgewichen werden musste, da letztgenannte Kongenere ähnliche Retentionszeitenbereiche wie die nativen Zielanalyten besitzen.

**Tabelle 35: Zusammensetzung und Konzentrationen der eingesetzten Wiederfindungsstandards.**

Fraktion	Kongener	Markierung	Konz. 1	Konz. 2	Kongener, für das die Wiederfindung bestimmt wird.
1	PCB 141	$^{13}\text{C}_{12}$ -markiert	9,8 ng/ml		PCB 138 / PCB 153
2	PCB 77	deuteriert (d6)	1,14 ng/ml		PCB 77
3	D48	$^{37}\text{Cl}_4$ -markiert	240 pg/ml	2,4 ng/ml	D48
3	F69	$^{13}\text{C}_{12}$ -markiert	120 pg/ml	1,2 ng/ml	F83
3	F131	$^{13}\text{C}_6$ -markiert	300 pg/ml	3,0 ng/ml	F131

## 4.1.4 Geräte

### 4.1.4.1 Glasgeräte

Die verwendeten Glasgeräte (100 ml-Rundkolben, 250 ml-Rundkolben, 60 ml-ASE-Vials, 20 ml-Szintillationsvials und 19 ml-Injektionsvials) wurden vor dem Gebrauch maschinell (Miele Professional G7883) gespült und im Trockenschrank (Wärmeschrank ED 115) bei 300°C für mindestens 12 h ausgeheizt. Danach wurden diese Gefäße verschlossen aufbewahrt und direkt vor ihrer Verwendung mit n-Hexan reinst ausgespült.

### 4.1.4.2 Analytische und Labor-Geräte

Zur Aufarbeitung und Quantifizierung der untersuchten Proben wurden die in Tabelle 36 angeführten Geräte verwendet.

**Tabelle 36: Zur Verfügung stehende Geräte für die PCDD/F- und PCB-Analytik.**

Gerät	Hersteller	Standort des Herstellers
ASE 200	Dionex	Idstein (Deutschland)
Büchi Mixer B-400	Büchi	Uster (Schweiz)
CombiDancer Infra-Rot Vortex-Evaporator	Hettich	Kirchlengern (Deutschland)
Gefriertrocknung	Sonderanlagenbau Hof	Lohra (Deutschland)
GPC	Gilson	Middleton (USA)
La Moulinette	Moulinex	Solingen (Deutschland)
Miele Professional G7883	Miele	Gütersloh (Deutschland)
modifizierte Aspec XLi	Gilson	Middleton (USA)
Paralaqua (Vakuumpumpe und Kühlung für Rotavapor)	van der Heijden	Dörentrup (Deutschland)
Rotavapor	Büchi	Uster (Schweiz)
Sartorius Basic (Waage)	Sartorius	Göttingen (Deutschland)
Sonorex super 10P (Ultraschallbad)	Bandelin	Berlin (Deutschland)
TCS-Trockentemperier-System	Labor Technik Barkey	Leopoldshöhe (Deutschland)
TurboVap LV Evaporator	Zymark	Rüsselsheim (Deutschland)
Wärmeschrank ED 115	WTB Binder	Tuttlingen (Deutschland)
Wasserbad	Büchi	Uster (Schweiz)
Werkbank HSP 12	Kendro Heraeus	Nürnberg (Deutschland)

Zum Zerkleinern von Gewürzen und von Fleischerzeugnissen bzw. von Fetten wurde eine Moulinette von Moulinex (Solingen, Deutschland) verwendet. Gefriergetrocknete Kräuter wurden in einem Büchi Mixer B-400 (Uster, Schweiz) staubfein gemahlen.

Die Bestimmung der PCDD/F und PCB erfolgten an zwei HRGC/HRMS-Systemen:

#### System 1:

Gaschromatograph: HP 5890 Series II (Agilent, Waldbronn, Deutschland), Split/Splitless-Injektor

Trennsäule: ZB-5ms (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; 5% Polysilylen, 95% Polydimethylsiloxan) von Phenomenex (Torrance, CA, USA)

Massenspektrometer (mit Sektorfeld-Technologie): VG Autospec, Software: Session V2. IC; Alpha Station (Micromass, Manchester, UK), Auswertung über Xcalibur (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland)

System 2:

Gaschromatograph: Trace GC Ultra (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland), Split/Splitless-Injektor  
Säule: ZB-5ms (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; 5% Polysilarylen, 95% Polydimethylsiloxan) von Phenomenex (Torrance, CA, USA)

Massenspektrometer (mit Sektorfeld-Technologie): DFS, Software: Xcalibur (Thermo Finnigan, Bremen, Deutschland)

**4.1.4.3 Andere Geräte**

Um feststellen zu können, ob Produktionsgeräte von Fleischereibetrieben Einfluss auf Dioxin- oder PCB-Gehalte von Fleischerzeugnissen nehmen, wurden die in Tabelle 37 angeführten Verarbeitungsmaschinen überprüft.

**Tabelle 37: Kutter (Produktionsmaschinen in Fleischereien), die in der BfEL für eine Überprüfung einer Dioxin- bzw. PCB-Kontamination von Fleischerzeugnissen zur Verfügung standen.**

Bezeichnung	Firma	Bau-/Kaufjahr
Tischkutter	Dianawerk	1971
Küchenkutter	Müller	1973
Mikrocut	Stephan & Söhne	1974
Tischzwilling	Alexanderwerk	1976
Durchlaufkutter	Schnell	1981
Vakuum-Kutter	Krämer	1987
Tischkutter	MS Food	1999

**4.1.5 Herkunft der Proben**

Ein Großteil der analysierten Fleisch-, Fett- und Gewürzproben wurde von einer ortsansässigen Gewürzfirma, von der Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V. (DLG), von den Kräuter-Anbaubetrieben, Privatpersonen und einer Metzgerei kostenfrei zur Verfügung gestellt.

**4.1.5.1 Gewürze und Kräuter**

Die Gewürzfirma stellte die meisten fertigen Gewürzproben inklusive wichtiger Herkunftsdaten und das Probenmaterial für die Extraktuntersuchungen zur Analyse bereit. Die geräucherten Paprikapulver wurden über das Internet bzw. direkt auf einem spanischen Straßenmarkt erstanden. Zusätzlich wurden Kräuter aus privatem Anbau direkt geerntet. Die Kräuter von Anbaufirmen wurden persönlich an den verschiedenen Orten beprobt.

**4.1.5.1.1 Kräuter, die nicht industriell getrocknet oder bearbeitet wurden**

Das Hauptaugenmerk bei der Beprobung der Kräuter aus privatem Anbau lag darauf, dass die Kräuter nicht industriell getrocknet waren, sondern lediglich in der hauseigenen Gefrier Trocknung vor der Probenextraktion gefriergetrocknet wurden. Mit dieser Vorgehensweise konnte eine Kontamination der Kräuter durch industrielle Verarbeitungsschritte ausgeschlossen werden. Bei diesen Kräutern ist eine

Kontamination mit PCB und Dioxinen nur durch die Umweltbelastung während des Wachstums möglich.

Aus privatem Anbau wurden in drei Erntejahren und an zwei verschiedenen Standorten insgesamt 63 Proben gezogen. Bei Standort 5 (Abbildung 26), der in der Nähe eines Transformatorhauses (ca. 400 m entfernt) liegt, handelt es sich um ein ländliches Gebiet, das ca. 500 m von der Bundesstraße 27 entfernt ist. Standort 4 liegt am östlichen Stadtrand einer Stadt mit knapp 80.000 Einwohnern.



**Abbildung 26: Lage der fünf Standorte in Deutschland, an denen Kräuter geerntet wurden. Bei den Standorten 4 und 5 handelt es sich um Privatgärten, bei denen lediglich frische Kräuter zu beziehen waren, bei den anderen drei handelt es sich um auf Kräuter spezialisierte Anbaubetriebe.**

#### 4.1.5.1.2 Kräuter von Anbaufirmen

Außerdem wurden an drei Orten in unterschiedlichen Regionen Deutschlands von frischen und den dazugehörigen getrockneten Kräutern Proben gezogen. Die drei Firmen haben ihren Sitz in Ascherleben (Standort 1), in Straubing (Standort 2) und in Schwebheim (Standort 3).

##### 4.1.5.1.2.1 Anbaufirma in Aschersleben

Die Anbaufirma in Aschersleben (Sachsen-Anhalt) hat ein umfangreiches Sortiment an Kräutern. Unter anderem darf die Firma aus historischen Gründen das bekannteste Produkt, den Thüringer Majoran, anbauen und vertreiben. Die Kräuter werden in Aschersleben von Vertragslandwirten angebaut und getrocknet. Diese Landwirte trocknen die Kräuter auf zwei unterschiedliche Arten:

Zum einen werden die Kräuter wie Heu getrocknet: Die Kräuter werden mit einem Mähbalken abgeschnitten und auf dem Ackerboden liegend ein bis zwei Tage lang bei trockenem Wetter getrocknet. Dabei werden sie mit diversen Erntegeräten in gewissen Abständen gewendet. Zum anderen werden die Kräuter ohne den Boden zu berühren abgeschnitten, zu Satz Trocknungshallen

transportiert, wo sie dann getrocknet werden. Die Kräuter liegen dabei in riesigen Hallen auf Lochböden (Abbildung 27), die von unten mit warmer Luft durchströmt werden.



**Abbildung 27: Getreidetrocknungshalle, die zur Trocknung von Kräutern verwendet wird.**



**Abbildung 28: Lagerhalle der Anbaufirma mit Standort in Aschersleben**

Die warme Luft wird von der Heizquelle im Sekundärstrom erzeugt. Die Kräuter werden nach der Trocknung durch die Landwirte, wenn sie den optimalen Wassergehalt von ca. 10 % erreicht haben, in den Hallen der Firma (Abbildung 28) eingelagert.



**Abbildung 29: Ernte der Majoranproben (Aschersleben)**



**Abbildung 30: Thymianproben (Aschersleben)**

Im Jahr 2005 konnten in Aschersleben für vier Kräutersorten (Majoran, Abbildung 29), Thymian (Abbildung 30), Bohnenkraut und Oregano sowohl das frische, als auch das entsprechende getrocknete Material beprobt werden. Dabei wurden für einzelne Kräuter Proben von einjährigen und von zweijährigen Pflanzen genommen. Insgesamt konnten zehn Proben genommen werden.

Im darauf folgenden Jahr (2006) wurden so viele Proben zur Verfügung gestellt, dass nur eine Auswahl an Kräutern untersucht werden konnte. Dabei handelt es sich um zehn Thymian-, vier Majoran- und drei Oreganoproben. Die Proben unterscheiden sich im Anbauort, im Wachstumsstadium und im Wuchsjahr.

#### 4.1.5.1.2.2 *Anbau-Unternehmen in Straubing*

Das Straubinger Unternehmen ist ein Zusammenschluss von sieben Landwirten, die die selbst angebauten Kräuter in der eigenen Verarbeitungsstätte zerkleinern, trocknen und verpacken. Sie bauen eine Vielzahl verschiedener Küchenkräuter, wie Petersilie (Abbildung 31), Liebstock, Schnittsellerie, Winterhecke (entspricht Schnittlauchersatz, Abbildung 32) an und holen diese mit hochmodernen Ernte- (Abbildung 33) und Transportgeräten von den Äckern.



**Abbildung 31: Petersiliepflanzen auf Acker Obere Platte (Straubing)**



**Abbildung 32: Winterheckenpflanzen (Schnittlauchersatz) auf Acker Zöllner Platte (Straubing)**

Dabei wird großer Wert darauf gelegt, dass die Kräuter während der Ernte nicht den Erdboden berühren. Nach der Ernte werden die Kräuter sofort zur Trocknungsanlage transportiert und weiterverarbeitet. Die zerkleinerten und vom Stängel abgetrennten Blätter der Kräuter werden über etliche Förderbänder in einen Siebenbandtrockner (Abbildung 34) geleitet, der im Sekundärkreislauf durch Gasbrenner geheizt wird, und bis zum geeigneten Wassergehalt (ca. 8-12 %) getrocknet. Die Trocknungstemperaturen variieren je nach Art des zu trocknenden Materials. Im Allgemeinen kann man allerdings von folgenden Parametern ausgehen: Auf dem ersten Band werden die noch frischen Kräuter mit einer Temperatur von 115 °C behandelt. Die Temperatur sinkt bis zum letzten Trocknungsband kontinuierlich ab auf ca. 70-80 °C. Die Erwärmung der Kräuter selbst steigt aufgrund der Verdunstungsenergie nie über 35-40 °C, so dass die ätherischen Öle erhalten bleiben.



**Abbildung 33: Erntemaschine (Straubing)**



**Abbildung 34: Steuerungseinheit des 7-Band-Trockners, die es ermöglicht, Temperaturen für jedes einzelne Band festzulegen**

In Straubing konnten 2005 von vier verschiedenen Kräuterarten 15 Proben gezogen werden. Und zwar von Petersilie, Winterhecke, Sellerie und Liebstock. Für Liebstock konnte sogar in allen Produktions- und Verarbeitungsschritten Material zur Untersuchung entnommen werden, und zwar von der Pflanze auf dem Acker, nach dem Abschneiden mit der Erntemaschine, nach dem Zerkleinern, nach dem Trennen vom Blattstiel und nach dem Trocken. Auch 2006 konnte für Petersilie eine solche Versuchsreihe durchgeführt werden. Außerdem wurden die Dioxin- und PCB-Gehalte während der verschiedenen Wachstumsstadien von Winterhecke und Liebstock dokumentiert. Dazu wurde für beide Sorten auf dem Acker zweimal ein Meter einer Saatreihe abgesteckt (Abbildung 35). Ein Meter wurde Ende April geerntet und gewogen (Winterhecke: 320 g; Liebstock: 398 g). Das gleiche wurde Mitte Mai durchgeführt: Der Aufwuchs des bereits im April geernteten Meters (Winterhecke: 252 g; Liebstock: 449 g) und des noch nicht geernteten Meters (Winterhecke: 763 g; Liebstock: 1811 g) wurden unter gleichen Bedingungen wie im April beprobt.



**Abbildung 35: Dieses Foto zeigt die zweimal einen Meter, die auf einem Liebstock-Anbaufeld abgesteckt wurden zum Zeitpunkt direkt nach der ersten Ernte Ende April.**

#### 4.1.5.1.2.3 Anbau-Unternehmen in Schwebheim

Bei der Landwirtschaft in Schwebheim handelt es sich um einen unterfränkischen Familienbetrieb, der sich auf den Anbau von Arzneipflanzen und Kräuter spezialisiert hat. Der Betrieb arbeitet mit einer ähnlichen Schneide- und Sortiermaschine, wie sie in Straubing verwendet wird. Die Blätter werden nach dem Zerkleinern durch ein Gebläse von den Stängeln getrennt. Die Blätter fliegen durch das Gebläse auf den Scheunenboden und werden dort gesammelt und anschließend zur Trocknung transportiert. Die Firma arbeitet je nach Pflanzensorte mit drei verschiedenen Trocknungsmethoden:

1. Trocknung mit Siebenbandtrockner (im Sekundärstrom betrieben)
2. Etagen- oder Hordentrockner (im Sekundärstrom betrieben) (Abbildung 37)
3. „Sonnentrocknung“ (Abbildung 36).

Unter der „Sonnentrocknung“ versteht man dort das Ausbreiten der zerkleinerten Blätter auf den Dachböden der Scheune. Nach einigen Tagen, wenn der geeignete Trocknungsgrad erreicht ist, werden die Kräuter in Säcke verpackt.



**Abbildung 36:** „sonnen-getrocknete“ Pfefferminze, noch auf dem Scheunendachboden (Schwebheim)



**Abbildung 37:** Blick auf die oberste Ebene einer Hopfentrocknung (Schwebheim)

Es konnten in den Jahren 2005 und 2006 insgesamt 31 Proben gezogen werden, allerdings stand nicht zu jedem Frischmaterial das auf demselben Acker angebaute getrocknete Probenmaterial zur Verfügung. 2006 konnten dann auch Proben von Pflanzen genommen werden, die sich noch im Aufwuchs befanden, also noch nicht erntereif waren, um eventuelle Verdünnungseffekte durch schnelles Wachstum zu erkennen.

#### 4.1.5.2 Fleisch und Fleischerzeugnisse

Das analysierte Nierenzapfenfett von Wildschweinen und einem Stück Rotwild wurde von bayerischen Förstern zur Verfügung gestellt.

Die 14 untersuchten Bratwurstproben aus dem Jahr 2005 wurden bei einem DLG-Wettbewerb gezogen. Außerdem wurden weitere sechs Bratwurstproben im Jahr 2006 in den Betrieben gezogen, bei deren Produkten 2005 Auffälligkeiten auftraten.

Die Flomen, die zur Geräteüberprüfung herangezogen wurden, wurden von einer unterfränkischen Metzgerei kostenlos zur Verfügung gestellt.

## 4.2 Methoden

In der U.S. EPA Methode 1613 werden viele unterschiedliche Aufarbeitungsmethoden beschrieben für die Bestimmung von PCDD/F. Ebenso existieren in der Literatur zahlreiche clean-up Methoden um PCDD/F in Matrices wie Blut, Serum oder Muttermilch zu bestimmen (Kotz, 2006; Sasamoto et al., 2006; Jursa et al., 2006; Saito et al., 2005; Hsu et al., 2005; Letcher et al., 2005). Ebenso lassen sich viele für Lebensmittel (Hecht, Blüthgen, 1998a; Malisch et al., 2000; Riget et al., 2005), Futtermittel (Marco, Kishimba, 2005; Gizzi et al. 2005) oder Umweltproben (Shih et al., 2006; Gibson et al., 2005; Uchimura, 2005) validierte Methoden in der Literatur finden. Allerdings gibt es gravierende Unterschiede in der Qualität der einzelnen Methoden. Meist zieht eine sehr schnelle bzw. einfache Aufarbeitung einen hohen limit of detection (LOD) oder limit of quantification (LOQ) nach sich oder die Störsubstanzen werden nicht in einem ausreichendem Maß entfernt. Einige der Methoden erzielen zwar ausreichend gute Ergebnisse bezüglich der Nachweisgrenzen etc., jedoch konnten diese nicht auf die bei dieser Arbeit zu untersuchende Matrix adaptiert werden. Deshalb handelt es sich bei der Analytik, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, um eine Modifikation der von Karl et al. (2004) beschriebenen Methode.

### 4.2.1 Grundzüge der Analytik für PCDD/F und PCB in der Matrix Fleisch

Die bereits zur routinemäßigen Bestimmung von PCDD/F und PCB in Fleischerzeugnissen und Futtermitteln an der BfEL Kulmbach verwandte Methode enthält folgende Elemente:

Nach der Gefriertrocknung wird die Probe homogenisiert und vor der Extraktion mittels ASE (beschleunigte Lösemittelextraktion) mit  $^{13}\text{C}_{12}$ -isotopenmarkierten Quantifizierungsstandards versetzt. Im eingeeengten Fettextrakt liegen die PCDD/F und PCB aufgrund ihres stark lipophilen Charakters quantitativ vor. Enthält die Probenmatrix mehr als 10 % Fett, wird erst an dieser Stelle der Quantifizierungsstandard zugegeben. Danach wird das Fett durch Gelpermeationschromatographie (GPC) abgetrennt und der Extrakt über Florisil gereinigt. Anschließend werden die zu untersuchenden Substanzen an einer Aktivkohlesäule in mono- und di-ortho-substituierten PCB, in non-ortho-substituierte PCB sowie in Dioxine aufgetrennt. Nach der Zugabe von Wiederfindungsstandards erfolgt die Quantifizierung durch HRGC-HRMS mittels Isotopenverdünnungsanalyse.

### 4.2.2 Grundzüge der Analytik von PCDD/F und PCB in Gewürzen

Um die Abtrennung von Störsubstanzen bei der Analyse von Gewürzen in ausreichendem Maß zu gewährleisten, war zusätzlich zur Aufarbeitung für die Matrix Fleisch ein Clean-up über Schwefelsäuresäulen notwendig. Nach der Zugabe von Wiederfindungsstandards erfolgte auch bei Gewürzproben die Quantifizierung durch HRGC-HRMS mittels Isotopenverdünnungsanalyse.

### 4.2.3 Probenaufarbeitung

Alle Arbeitsschritte - außer dem Befüllen der ASE-Zellen - wurden in einer Werkbank durchgeführt, deren Belüftung vollständig über Aktivkohlefilter geleitet wurde, um eine Kontamination der Proben durch Raumluft, aber auch eine Gefährdung der im Labor tätigen Personen auszuschließen. Im Folgenden werden die einzelnen – zum größten Teil automatisierten - Aufarbeitungsschritte erläutert.

#### 4.2.3.1 Probenvorbereitung

Fette wurden frisch eingewogen, während Fleischerzeugnisse vor dem Homogenisieren mit einer Moulinette gefriergetrocknet wurden. Alle von der Gewürzfirma zur Verfügung gestellten Gewürzproben wurden mit einer Moulinette homogenisiert. Die Kräuter, von denen sowohl getrocknetes als auch frisches Probenmaterial zur Verfügung stand, wurden gefriergetrocknet und danach staubfein mit der Büchi-Mühle zerkleinert.

Um vergleichbare Einwaagen zu erhalten, auf die man PCB- und Dioxin-Gehalte für einen Vergleich von frischem und getrocknetem Material beziehen kann, wurden alle Proben auf einen Wassergehalt von 0-1 % gefriergetrocknet (Abbildung 38, Dauer der Trocknung von zwei Proben: mindestens zwei Tage) und anschließend staubfein zermahlen, um eine einheitliche Partikelgröße zu erhalten, die wichtig für eine erschöpfende Extraktion ist. Um etwaige Kontaminationen durch den Prozess der Gefriertrocknung feststellen zu können, wurden mit jeder Charge, die in der Gefriertrocknungsanlage lyophilisiert wurde, auch feuchte Einwegküchentücher getrocknet, deren PCB- und Dioxin-Gehalte dann mit nicht gefriergetrockneten Tüchern verglichen wurden.



**Abbildung 38: Getrocknete Petersilie aus Schwebheim nach der Gefriertrocknung auf einem Tablett.**

#### 4.2.3.2 Extraktion

Die Extraktionsmethode wurde in Anlehnung an die von Jira (2004) beschriebenen Methode durchgeführt. 33 ml-Edelstahl-Extraktionszellen wurden mit Trockenmittel (Poly-(acrylsäure)-Natriumsalz-pfropf-poly-(ethylenoxid)), getrockneter Probe bzw. Frischmaterial gefüllt, das vorher mit Trockenmittel und Seesand vermischt wurde. Proben, deren Fettgehalt absehbar unter 10% lag, wurde direkt vor der Extraktion der Quantifizierungsstandard zugesetzt. Fetten Proben (Fettgehalt über 10%) wurde der Quantifizierungsstandard erst nach der Extraktion zugegeben. Durchgeführt wurde die Extraktion mit einer ASE 200, also mittels einer beschleunigten Lösemittelextraktion: Zur

Extraktion wurde n-Hexan bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 100°C verwendet. Die Proben wurden in zwei Zyklen extrahiert, wobei während beider Zyklen das Extraktionsmittel 10 Minuten zum Einwirken auf die Probe in der Zelle verblieb. Aufgrund des in der Zelle vorherrschenden hohen Druckes kommt es nicht zum Sieden des Lösungsmittels, es liegt unverändert in der flüssigen Phase vor. Die dadurch erreichte hohe Extraktionstemperatur ist die Ursache dafür, dass die Extraktionskinetik stark beschleunigt wird. Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel in einem TurboVap LV Evaporator mit Stickstoff bei einer Wasserbadtemperatur von 40°C abgeblasen. Die Proben verblieben mindestens 12 Stunden im Exikator, um eventuell vorhandene Lösungsmittelrückstände entweichen zu lassen. Dann wurde der Fettgehalt durch Auswiegen bestimmt.

#### **4.2.3.3 Gelpermeationschromatographie**

Die Abtrennung von Fetten und höhermolekularen Substanzen wurde mittels einer GPC (Gilson) erreicht. Die Methode wurde ebenfalls in Anlehnung an die von Jira (2004) beschriebene Aufarbeitung durchgeführt. Zur Chromatographie wurde eine LC-Glassäule mit einem Innendurchmesser von 25 mm verwendet, die mit 60 g in Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) gequollenem Bio-Beads S-X3 gefüllt war. Die PCB und Dioxine der Proben eluierten bei einem Fluss von 5 ml/min des Lösungsmittelgemisches Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) nach 28 Minuten innerhalb von 10 Minuten. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum mit Hilfe von Rotationsverdampfern bis auf ein Volumen von einem Milliliter abgezogen. Da zum nächsten clean-up-Schritt ein Lösungsmittelwechsel vollzogen werden musste, wurde das noch vorhandene Lösungsmittel vorsichtig in einem leichten Stickstoffstrom abgeblasen und die Probe anschließend sofort wieder mit einem Milliliter Toluol aufgenommen.

#### **4.2.3.4 Reinigen über Florisil**

Das bei 500°C ausgeglühte und mit 4% destilliertem Wasser deaktivierte Florisil (3 g) wurde in 8 ml-Einweg-SPE-Säulen (Innendurchmesser: 12 mm) gefüllt. Die Säule wurde mit 10 ml Toluol konditioniert, bevor die Probe aufgegeben und dann mit 60 ml Toluol eluiert wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel erneut im Vakuum mit Hilfe von Rotationsverdampfern bis auf einen Milliliter eingengt. Da für den nächsten clean-up-Schritt ein Lösungsmittelwechsel vorgenommen werden musste, wurde das restliche Lösungsmittel vorsichtig in einem leichten Stickstoffstrom abgeblasen und die Probe im Anschluss daran in einem Milliliter n-Hexan aufgenommen.

#### **4.2.3.5 Reinigen von Gewürz- und Kräuterproben über Schwefelsäuresäulen**

Für die Chromatographie über Schwefelsäuresäulen wurden erneut handelsübliche 8ml-SPE-Kartuschen mit einem Innendurchmesser von 12 mm verwendet, die manuell mit den entsprechenden Materialien befüllt wurden. Das Befüllen geschah in folgender Reihenfolge: 0,3 g Trockenmittel, 1 g 33%iges NaOH-Kieselgel, 0,25 g aktiviertes Kieselgel, 2,5 g 44%iges Schwefelsäure-Kieselgel und 0,5 g 22%iges Schwefelsäure-Kieselgel. Nach dem Konditionieren der Säule mit 10 ml n-Hexan wurden die Probenextrakte (Lösungsmittel: Hexan) auf diese Säulen aufgegeben und mit 60 ml Hexan eluiert. Dabei konnten die meisten der störenden Substanzen der ätherischen Öle oxidativ durch Kieselgel-

Schwefelsäure-Säulen entfernt werden. Das Lösungsmittel wurde im Anschluss bis auf einen Milliliter am Rotationsverdampfer eingengt.

#### 4.2.3.6 Fraktionierung auf einer Aktivkohlesäule

Die Fraktionierung wurde an einer LC-Glassäule mit einem Innendurchmesser von 12,5 mm vorgenommen. Die Säule war mit 250 mg Aktivkohle (Supelclean ENVI-Carb) gefüllt und wurde mit dem modifizierten Aspec XLi-System von Gilson betrieben. Die Proben wurden bei einem Fluss von 5 ml/min in drei Fraktionen aufgetrennt (Tabelle 34):

1. mono- und di-ortho-substituierte PCB
2. non-ortho-substituierte PCB
3. PCDD/F (Dioxine und Furane).

Um die Kongenere in diese drei Fraktionen aufzuteilen, wurde für jede der drei Fraktionen ein anderes Lösungsmittelgemisch verwendet, das durch einen immer größer werdenden Anteil von Toluol polarer wurde. So eluierte die erste Fraktion mit 20 ml 1%igem Toluol in n-Hexan und die zweite Fraktion mit 20 ml 25%igem Toluol in n-Hexan. Die Dioxine wurden danach unter Flussumkehr des Lösungsmittels mit 60 ml Toluol von der Säule eluiert.

#### 4.2.3.7 Letzte Arbeitsschritte bis zur Messung mittels HRGC-HRMS

Die Lösungsmittel der drei Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend abgeblasen. Die Proben wurden mit iso-Oktan aufgenommen und in 1 ml-Spitzbodenkölbchen - geeignet für die Autosampler der GCs - überführt. Anschließend wurden die Proben im ersten Jahr in einem TCS-Trockentemperier-System bei 40°C im Stickstoffstrom bzw. danach im CombiDancer (Typ Hettich) auf 100 µl (1. Fraktion) bzw. 15 µl (2. und 3. Fraktion) unter ständigem Schütteln eingengt und homogenisiert.

#### 4.2.4 Quantifizierung mit HRGC/HRMS

Quantitativ bestimmt wurden nach der Probenaufarbeitung 17 Dioxine (Tabelle 34; D 48, D 54, D 66, D 67, D 70, D 73, D 75, F 83, F 94, F 114, F 118, F 121, F 124, F 130, F 131, F 134 and F 135) und insgesamt 18 PCB. Zur Abschätzung des PCB-Gesamtgehaltes werden die sechs "Leit- bzw. Indikator-PCB" (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180) aufgrund ihres dominierenden Vorkommens in Umweltproben analysiert. Außerdem werden folgende PCB quantifiziert: PCB 77, PCB 81, PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 169 und PCB 189. Als dioxinähnliche PCB werden vier non-ortho-substituierte und acht mono-ortho-substituierte PCB bezeichnet, die mindestens an den Positionen 3,3',4,4'- und 2,3,3',4,4' chloresubstituiert sind (Tabelle 34).

Die Proben, die 2004 und 2005 analysiert wurden, wurden mit dem analytischen System 1 vermessen, die späteren Proben mit dem Messsystem 2 (Siehe 4.1.4.2). Bei beiden Systemen wurde 1 µl Probenextrakt im split/splittless-Modus injiziert. Dabei wurde der Injektor des Systems 1 auf 280°C aufgeheizt, der Injektor des 2. Systems auf 260°C. Für die Dioxine wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Von 80°C (1 min) wird mit 25°C/min auf 210°C (5 min) aufgeheizt, dann mit 5°C/min auf 240°C (5 min) und schließlich mit 5°C/min auf 320°C. Diese Temperatur wird für

10 min konstant gehalten, um die Säule auszuheizen, bevor der Ofen wieder auf 80°C abkühlt. Bei der Analytik der PCB wurde mit nachfolgendem GC-Temperatur-Programm gearbeitet: Ausgehend von einer Starttemperatur von 70°C (2 min) wurde mit 30°C/min auf 180°C (0 min) geheizt, anschließend mit 5°C/min auf 290°C (0 min) und schließlich mit 20°C/min auf 320°C. Auch hier wird die Endtemperatur vor dem Abkühlen für 10 min gehalten. Betrieben wurden beide Systeme mit Helium der Reinheit 5.0 als Trägergas.

PCDD/F und PCB wurden mit der Elektronenstoßionisationstechnik in einem Elektronenstrahl mit einer Elektronenenergie von 35 eV (VG) bzw. von 70 eV (DFS) positiv ionisiert. Die Ionenquellen- und auch die Interfacetemperatur betrug 250°C (VG) bzw. 260°C (DFS). Aufgezeichnet wurden die Daten im selected ion recording- (SIR) bzw. im multiple ion detection (MID)-Modus. Die Auflösung der Massenspektrometer sollte durch die Fokussierung (VG: manuell; DFS: automatisch) und Einstellung von Ein- und Austrittsspalt größer als 7000 (bestimmt bei einer relativen Peakhöhe von 10%) sein, wobei als Eichsubstanz in beiden Systemen FC 43 (Perfluorotributylamin) verwendet wurde.

## 4.2.5 Qualitätssicherung

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln ersichtlich, beinhaltet die quantitative Bestimmung von PCDD/F und PCB viele Einzelschritte, die in Abhängigkeit von der Probenmatrix modifiziert werden müssen. Deshalb ist es unerlässlich, die Reproduzierbarkeit und Wiederfindung der Methoden über laborinterne Versuche auszuloten und zu bestätigen. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Qualitätssicherungsmaßnahmen werden im Folgenden beschrieben.

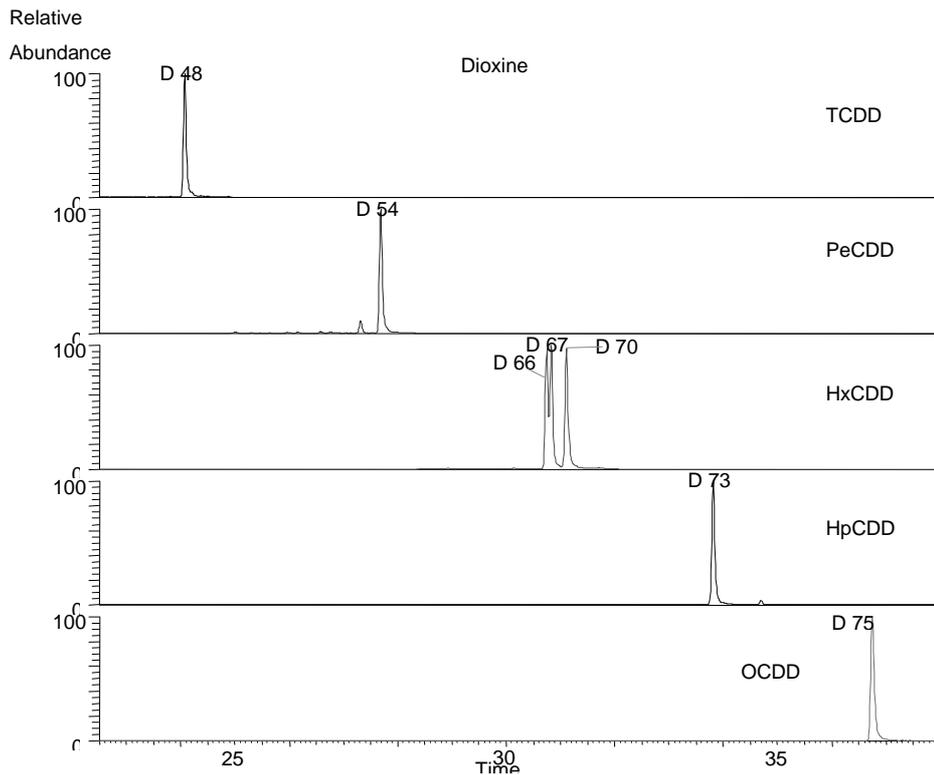
### 4.2.5.1 Identifikations- und Quantifizierungskriterien

Zur Identifikation von nativen Kongeneren wurden die Retentionszeiten der entsprechenden isotoopenmarkierten Kongenere herangezogen. Diese durften sich maximal um 3 s von den Retentionszeiten der <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten Standardverbindungen unterscheiden. Weiterhin wurden für jedes Kongener - sowohl für die nativen als auch die markierten Substanzen – jeweils zwei Massenspuren des Chlorisotopenmusters aufgezeichnet. Das Isotopenverhältnis, das sich aus der Peakfläche des Quantifizierungsions und der Peakfläche eines weiteren Ions der Chlorisotopenverteilung berechnet, musste innerhalb von 30% des theoretischen Wertes liegen. Außerdem betrug das Signal-Rausch-Verhältnis mindestens 3:1 für das zu quantifizierende Signal. Für die Quantifizierung, die über die zugesetzten isotoopenmarkierten Standards mittels Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt wurde, mussten folgende Kriterien erfüllt sein: Die für die Quantifizierung herangezogene Peakfläche musste unter einem Signal liegen, das durch mindestens 10 Messpunkte definiert war. Zum Quantifizieren sollte das Signal-Rausch-Verhältnis mindestens 10:1 betragen (Oehme, 1998).

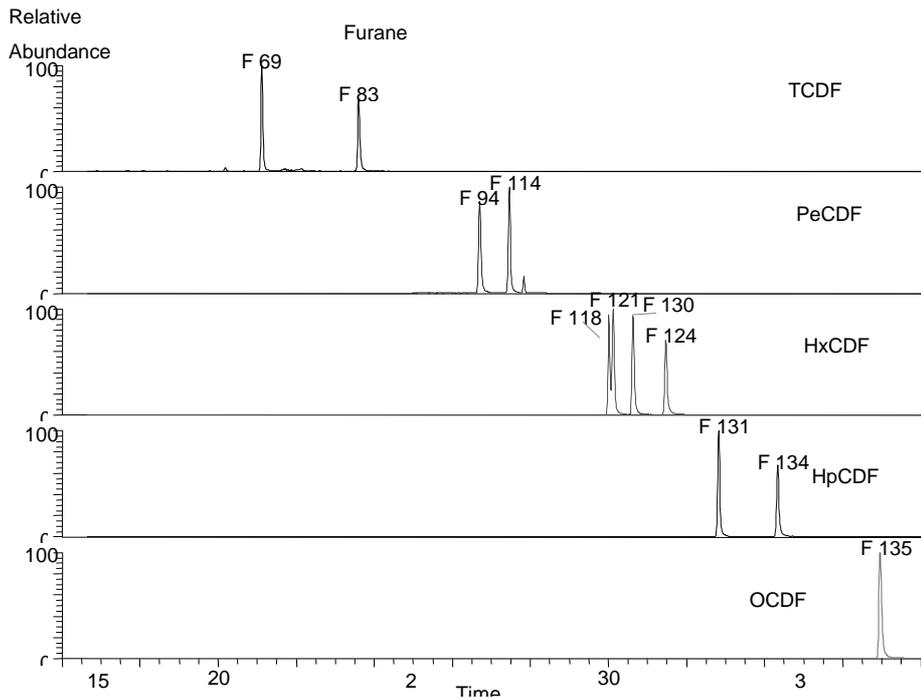
### 4.2.5.2 Chromatographische Trennung

Für jede Probe wurden die PCDD/F (Abbildung 39, Abbildung 40), die non-ortho-substituierten PCB (Abbildung 41) und die mono- bzw. di-ortho-substituierten PCB (Abbildung 42) in unterschiedlichen Probelösungen getrennt von einander vermessen.

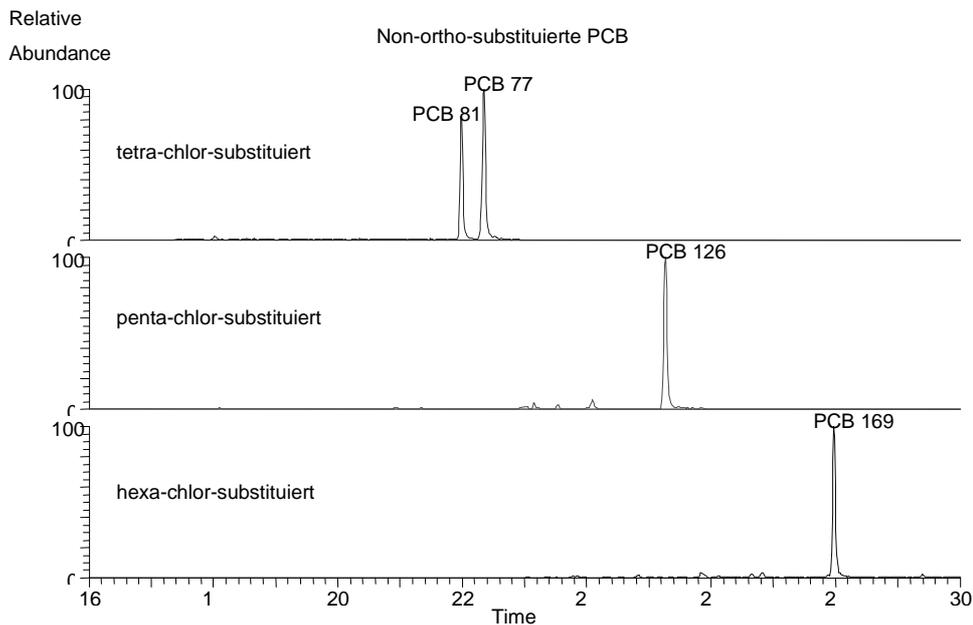
Auf einer ZB 5ms Chromatographiesäule von Phenomenex konnten alle zu quantifizierenden Kongenere innerhalb der jeweiligen Fraktionen meist vollständig basisliniengetrennt werden. Ausnahmen bildeten PCB 156 und PCB 157 in der ersten Fraktion, ebenso wie D 66 und D 67 in der Dioxin-Fraktion, die erst auf einer Peakhöhe von ca. 40% von einander getrennt wurden. Ein Problem stellte zudem die Bestimmung des PCB 28 dar, das in Matrixproben nicht optimal vom PCB 31 getrennt wurde. Diese Tatsache hatte aber keinen Einfluss auf den WHO-PCB-TEQ, der im Ergebnisteil zum Vergleich der verschiedenen Proben herangezogen wurde.



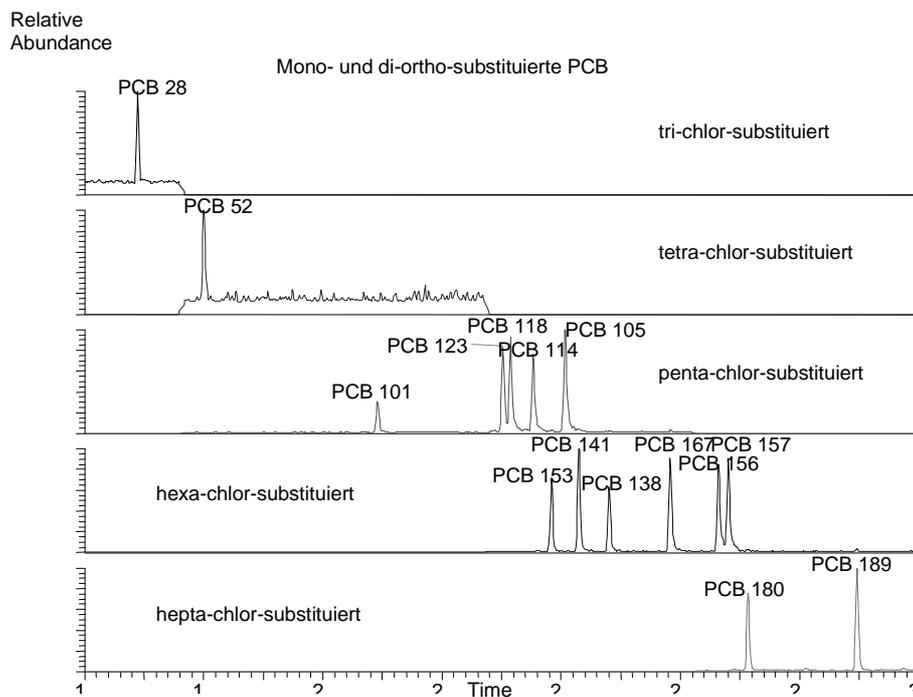
**Abbildung 39: HRGC-Trennung der zu quantifizierenden PCDD auf einer ZB 5ms-Säule von Phenomenex (Länge 60 m, I.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm) dargestellt in Massenchromatogrammen der einzelnen Kongeneregruppen.**



**Abbildung 40: HRGC-Trennung der zu quantifizierenden PCDF auf einer ZB 5ms-Säule von Phenomenex (Länge 60 m, I.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ ) dargestellt in Massenchromatogrammen der einzelnen Kongenerengruppen.**



**Abbildung 41: HRGC-Trennung der zu quantifizierenden dioxin-ähnlichen PCB auf einer ZB 5ms-Säule von Phenomenex (Länge 60 m, I.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ ) dargestellt in Massenchromatogrammen der einzelnen Kongenerengruppen.**



**Abbildung 42:** HRGC-Trennung der zu quantifizierenden mono- und die-ortho-substituierten PCB auf einer ZB 5ms-Säule von Phenomenex (Länge 60 m, I.D. 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm) dargestellt in Massenchromatogrammen der einzelnen Kongenerengruppen.

#### 4.2.5.3 Methodvalidierung

Um die Analysenmethode zu validieren wurden zunächst die einzelnen Aufarbeitungsschritte auf ihre Qualität hin überprüft. Außerdem wurden für die zwei Gewürze Winterhecke (entspricht Schnittlauchersatz) und weißen Pfeffer Konzentrationsreihen angefertigt. Die Reproduzierbarkeit wurde anhand einer Liebstockprobe, die immer wieder von neuem aufgearbeitet wurde, getestet. Um eine Überprüfung der gesamten Analytik durchzuführen, wurden Referenzstandards aufgearbeitet.

##### 4.2.5.3.1 Überprüfung der einzelnen Aufarbeitungsschritte

In der Literatur findet man viele unterschiedliche Aufarbeitungsmethoden für Dioxine und PCB (z.B. Hoogenboom et al., 2006; Poster et al., 2004; Thacker et al., 2007; Karl et al., 2004). Die in der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel bereits seit längerem etablierte Methode für Fleisch wurde übernommen und für Gewürze optimiert (Schwind et al., 2007; Kleinhenz et al., 2006). Deshalb wurden bereits etablierten Aufarbeitungsschritte nicht in dem Maß geprüft wie die neu eingeführten Prozeduren, dennoch wurden aber für die bereits bewährten Clean-ups ständig In-Prozess-Kontrollen durchgeführt. Die ergriffenen Kontrollmaßnahmen sind im Folgenden angeführt.

##### 4.2.5.3.1.1 Gefriertrocknung

Um einen möglichen Analyten-Eintrag über die Gefriertrocknung auszuschließen, wurde jeweils die Hälfte des Materials (getrockneter Oregano) einer Probe gefriergetrocknet und die andere Hälfte unbehandelt analysiert. Beide Teile des Probenmaterials wurden mit der Büchi-Mühle zerkleinert und anschließend aufgearbeitet. Dabei ergaben sich lediglich Unterschiede, die im Schwankungsbereich der Messgenauigkeit lagen. Die Werte sind jeweils bezogen auf die Einwaage des

Ausgangsproduktes, nämlich industriell getrocknete Winterhecke. Es ergaben sich für die nur industriell getrocknete Probe ein WHO-PCDD/F-TEQ von 62 ppq und für den WHO-PCB-TEQ ein Wert von 74 ppq. Bei der zusätzlich gefriergetrockneten Probe ergaben sich folgende Werte: 76 ppq für den WHO-PCDD/F-TEQ und 95 ppq für den WHO-PCB-TEQ.

Um dennoch jede Kontamination durch die Gefriertrocknung ausschließen zu können, wurde bei jedem Trocknungsvorgang zusätzlich eine befeuchtete Einwegküchentücher-Probe mitgeführt. Diese gefriergetrockneten Kleenextücher wurden mit nicht gefriergetrockneten Einwegküchentüchern verglichen, die alle in derselben Probenreihe mitanalysiert wurden, in der auch das getrocknete Probenmaterial aufgearbeitet wurde.

#### **4.2.5.3.1.2 Büchi-Mühle**

Durch eventuelle Fehlanwendung der Büchi-Mühle kann es zur Überhitzung des zu zerkleinernden Probenmaterials kommen. Um ausschließen zu können, dass dabei flüchtige PCDD/F- oder PCB-Kongenere entweichen, wurde eine Portion eines Probenmaterial bis zur Überhitzung und eine weitere Portion unter Normalbedingungen zerkleinert. Durch die Analyse dieser beiden Proben konnten weder bei den WHO-PCDD/F-TEQ-Werten (normal zerkleinert: 97 ppq; „heiß“ zerkleinert: 100 ppq), noch bei den WHO-PCB-TEQ-Werten (normal zerkleinert: 222 ppq; „heiß“ zerkleinert: 200 ppq) Unterschiede bestimmt werden.

#### **4.2.5.3.1.3 Accelerated Solvent Extractor**

Um PCDD/F und PCB aus der Probenmatrix zu extrahieren, können mehrere Methoden angewandt werden: Twisselmann-Heissextraktion, Soxhlet-Extraktion, Verseifung oder beschleunigte Lösungsmittelextraktion. Aufgrund des niedrigen Lösungsmittelverbrauchs und des hohen Automatisierungsgrades wurde für die Erstellung dieser Arbeit die beschleunigte Lösemittelextraktion eingesetzt. Die Übertragbarkeit der Fettextraktion durch die frühere Standardmethode Soxhlet auf die automatisierte Methode der beschleunigten Lösemittelextraktion wurde von Kaltenecker geprüft und bestätigt (Kaltenecker, 2001). Außerdem zeigen die Wiederfindungsraten, dass diese Extraktionsmethode erfolgreich angewendet werden konnte.

Um zu überprüfen, ob eine Verseifung der Proben als Extraktionsmethode für Gewürze sich besser eignet als die Extraktion mittels ASE-Technik, wurden drei Pfefferproben und drei Winterheckenproben alkalisch verseift. Die so erhaltenen Extrakte wurden anschließend genauso weiter aufgearbeitet (ab dem GPC-Reinigungsschritt) wie die anderen Proben, die mittels ASE extrahiert wurden. Als Resultat war festzustellen, dass die einzelnen Massenspuren in Folge des hohen Grundrauschens fast nicht auswertbar waren und darüber hinaus keine ausreichend guten Wiederfindungsraten erreicht werden konnten.

#### **4.2.5.3.1.4 Gelpermeationschromatographie**

Jede - unter immer gleichen Bedingungen - neu gefüllte GPC-Säule wurde vor ihrer Verwendung mit Standardlösungen überprüft, um sicherzustellen, dass sich die Zeitfenster für die Elution von PCDD/F und PCB nicht verändert haben. Zur Kontrolle von bereits verwendeten GPC-Säulen wurden ebenfalls

Standardlösungen aufgegeben, um die Leistungsfähigkeit der Säule zu überprüfen. Gegebenenfalls mussten die Zeiten, in denen die Eluate gesammelt wurden, entsprechend angepasst werden.

#### 4.2.5.3.1.5 Festphasenextraktion über Florisil

Die Qualität und Leistungsfähigkeit der Festphasenextraktion über Florisil wurden ebenfalls mit Standardlösungen bestimmt.

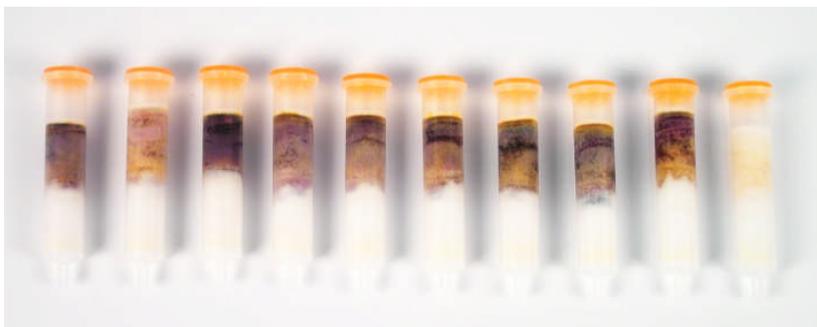
**Tabelle 38: Wiederfindungsraten in %, die während einer Überprüfung der Chromatographie über Florisil erreicht wurden.**

Florisilsäulen	PCB153	PCB138	PCB77	2378-TCDF	2378-TCDD	1234678-HpCDF
Säule 1	115%	97%	90%	96%	98%	106%
Säule 2	118%	101%	98%	98%	95%	102%
Säule 3	115%	106%	101%	96%	101%	108%
Säule 4	107%	100%	100%	95%	101%	110%
Säule 5	112%	99%	101%	103%	100%	106%
Säule 6	113%	102%	98%	96%	100%	102%
Säule 7	119%	102%	108%	96%	96%	105%
Säule 8	114%	109%	103%	96%	100%	107%
Säule 9	109%	106%	98%	96%	93%	105%
Säule 10	111%	101%	106%	96%	97%	106%
X	113%	102%	100%	97%	98%	106%
N (Anzahl)	10	10	10	10	10	10
Standardabweichung	3,74%	3,65%	4,97%	2,30%	2,77%	2,45%
rel. Standardabw.	3,3%	3,6%	5,0%	2,4%	2,8%	2,3%

Dazu wurde Quantifizierungsstandard in 1 ml Toluol aufgenommen und über das Aspec XLi-System von Florisilsäulen eluiert. Dieser Versuch wurde zehnmals durchgeführt und es ergaben sich die in Tabelle 38 angeführten Wiederfindungsraten von 93-119%.

#### 4.2.5.3.1.6 Festphasenextraktion über Schwefelsäuresäulen

Eine experimentelle Überprüfung neu eingefügten SPE-Aufreinigung fand mit dem ätherischen Öl von Pfeffer statt. Zum einen sollte die kapazitive Grenze dieses Clean-up-Schrittes bestimmt werden und zum anderen, in wie weit davon die Wiederfindung beeinflusst wird. Dazu wurden 0,1 g, 0,2 g und 0,3 g Pfefferöl auf diese Säulen aufgebracht und eluiert (Abbildung 43).



**Abbildung 43: Schwefelsäuresäulen nach der Elution von Pfefferproben (rechte Säule = Blindwert).**

Die Auswertung der GC-MS-Chromatogramme ergab, dass die Wiederfindungsraten der dioxinähnlichen, also der non-ortho-PCBs nur bis zu einer Menge von etwa 0,15 g Pfefferöl als akzeptabel gelten konnten (60-120%) (RV8). Da Pfeffer bis zu 4% ätherisches Öl enthält und etwa nur die Hälfte des Öls während der Aufarbeitung ohne Schwefelsäuresäule abgetrennt wird, können 5-7 g Pfeffer für eine Probenaufarbeitung verwendet werden. Bei anderen Gewürzen, mit wenigen Ausnahmen wie Macis, Muskat und Kümmel, können allerdings, wie sich in weiteren Überprüfungen gezeigt hat, deutlich höhere Einwaagen untersucht werden.

#### 4.2.5.3.1.7 Fraktionierung über Aktivkohlesäule

Ebenso wie bei den Florisilsäulen wurden für die Überprüfung der Fraktionierung über Aktivkohlesäule entsprechende Quantifizierungsstandards verwendet, die in 1 ml n-Hexan aufgenommen wurden. Diese wurden in der oben genannten Weise über verschiedene neu gefüllte Aktivkohlesäulen zu verschiedenen Zeitpunkten fraktioniert. Die dabei erhaltenen Wiederfindungsraten (Tabelle 39) wurden herangezogen, um die Eignung der neu gefüllten Säulen zu beurteilen.

Bei der Fraktionierung von Realproben mit dieser Methode, die vom Aspec XLi-System gesteuert wird, fiel auf, dass die zweite Fraktion die kritischste war, da dort aufgrund von Matrixeffekten nach der Fraktionierung von zu vielen Realproben die Wiederfindung drastisch abnahm. Deshalb war die Wiederfindungsrate des PCB 77 der ausschlaggebende Parameter für die korrekte Funktionsweise einer neu gefüllten Aktivkohlesäule, es diente aber auch als Anzeiger für eine „verbrauchte“ Aktivkohlesäule.

**Tabelle 39: Wiederfindungsraten in %, die während einer Überprüfung der Chromatographie über Florisil erreicht wurden.**

Aktivkohle-Säulen	PCB153	PCB138	1.Fraktion MW	2.Fraktion PCB77	F83	D48	F131	3.Fraktion MW
Säule 1	128	119	124	64				
Säule 2	120	115	118	70	66	65	76	69
Säule 3	114	123	119	69	89	90	93	91
Säule 4	119	110	115	69	98	65	94	86
Säule 5	78	100	89	68	96	86	94	92
Säule 6	81	92	87	66				
Säule 7	99	90	95	75				
Säule 8	100	100	100	72				
Säule 9	97	99	98	72				
Säule 10	96	83	90	74				
Säule 11	114	77	96	88				
Säule 12	113	102	108	68	78	107	83	89
X	105	101	103	71	85	83	88	85
N (Anzahl)	12	12	12	12	5	5	5	5
StAbw	16	14	13	6	12	16	7	8
rel. StAbw	14,9%	14,0%	12,6%	8,6%	14,0%	19,4%	8,3%	9,9%

#### 4.2.5.3.2 Dotierung von Realproben mit unmarkierten Kongeneren

Unmarkierte Kongenere wurden dabei in Konzentrationsreihen auf Realproben dotiert. Bei den Realproben handelte es sich um eine Pfeffer- und eine Winterheckenprobe (Tabelle 40).

**Tabelle 40: Abweichungen der gemessenen PCDD/F- und PCB-Konzentrationen vom Sollwert der aufdotierten Gewürzproben (Konzentrationen siehe Text).**

	Winterhecke		weißer Pfeffer	
	Abweichung vom dotierten Wert in [%]		Abweichung vom dotierten Wert in [%]	
	Mittelwert	Maximum	Mittelwert	Maximum
PCB 28	19	41	12	29
PCB 52	8	16	12	29
PCB 77	12	39	8	30
PCB 81	31	47	34	64
PCB 101	10	27	13	22
PCB 105	5	19	7	21
PCB 114	20	34	28	78
PCB 118	12	32	12	20
PCB 123	37	81	35	69
PCB 126	12	29	17	58
PCB 138	13	37	22	45
PCB 153	15	46	21	40
PCB 156	8	26	16	38
PCB 157	15	22	17	39
PCB 167	18	34	26	56
PCB 169	21	100	29	87
PCB 180	10	22	19	40
PCB 189	8	15	15	44
WHO-PCB-TEQ	10	24	15	56
2378-TCDD	13	33	16	56
12378-PeCDD	20	48	28	95
123478-HxCDD	14	35	33	67
123678-HxCDD	19	48	35	77
123789-HxCDD	20	68	4	15
1234678-HpCDD	37	82	32	88
OCDD	35	87	62	90
2378-TCDF	17	38	30	92
12378-PeCDF	12	29	10	23
23478-PeCDF	12	26	12	29
123478-HxCDF	16	72	26	82
123678-HxCDF	18	47	18	72
123789-HxCDF	17	47	15	52
234678-HxCDF	14	34	35	95
1234678-HpCDF	10	36	57	94
1234789-HpCDF	17	50	39	64
OCDF	22	52	39	66
WHO-PCDD/F-TEQ	12	30	13	49

Die beiden Probenarten wurden jeweils mit allen zu quantifizierenden Kongeneren aufdotiert. Dies geschah in einem Bereich von 0,6 ppq bis 6,2 ppt WHO-PCDD/F-TEQ bzw. 9 ppq bis 4,5 ppt WHO-PCB-TEQ beim Pfeffer und im Bereich von 9 ppq bis 28 ppt WHO-PCDD/F-TEQ bzw. 13 ppq bis 115

ppt WHO-PCB-TEQ bei der Winterhecke. In Tabelle 40 sind für die einzelnen Kongenere und für WHO-TEQ-Werte die Abweichungen der dotierten Werte bei Pfeffer und Winterhecke angeführt. Die hohen Maximalabweichungen resultieren aus der Bestimmung der Kongenere in den unteren Konzentrationen, die teilweise nahe an das Konzentrationsniveau der analytischen Bestimmungsgrenze in dieser Matrix herangehen.

#### 4.2.5.3.3 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen der während dieser Arbeit verwendeten Analytik wurde mit einer Winterheckenprobe überprüft, die während der Analyse von Kräutern zehnmal aufgearbeitet wurde. Dabei wurden die in Tabelle 41 angeführten Dioxin- und PCB-Gehalte ermittelt.

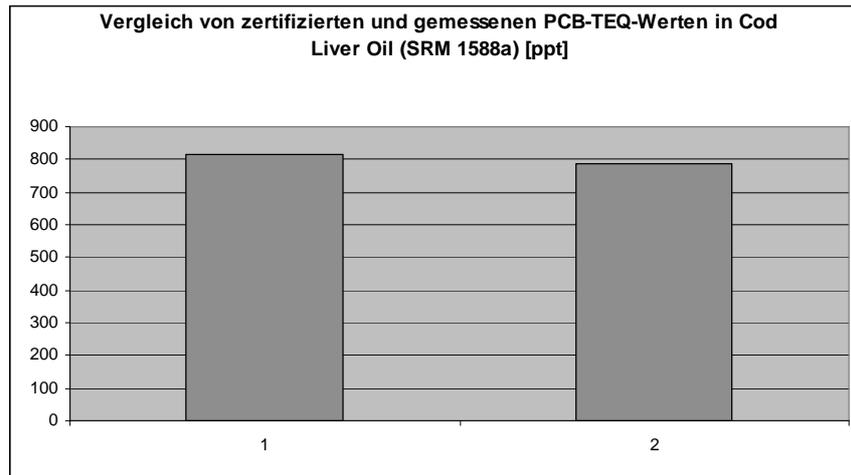
**Tabelle 41: Auflistung der Dioxin- und PCB-Gehalte in einer Winterheckenprobe, die mehrmals analysiert wurde.**

Reproduzierbarkeit	WHO-PCB-TEQ [ppq]	WHO-PCDD/F-TEQ [ppq]
Probe 1	139	166
Probe 2	113	113
Probe 3	120	173
Probe 4	126	203
Probe 5	116	126
Probe 6	136	182
Probe 7	123	131
Probe 8	125	176
Probe 9	--	194
Probe 10	117	145
Probe 11	125	172
MW	124	162
Median	124	172
Standardabweichung	8	28
rel. St.-Abweichung	6%	16%

Die WHO-TEQ-Werte für die PCB konnten mit einer relativen Standardabweichung von 6% sehr exakt reproduziert werden. Die WHO-PCDD/F-TEQ-Werte konnten mit einer relativen Standardabweichung von 16% immer noch in einem mehr als akzeptablen Streuungsfenster bestimmt werden.

#### 4.2.5.3.4 Referenzstandards

Um die gesamte Analytik auf ihre Präzision hin zu überprüfen, wurde das NIST-Standardreferenzmaterial „Cod liver oil SRM 1588a“ untersucht (Poster et al., 2004). Dabei wurde für die zertifizierten PCB unter Verwendung der WHO-TEF ein Summen-TEQ berechnet, der für den zertifizierten Standard einen Wert von 816 ppt ergab. Im Haus wurde für dieses Material im Mittel ein Wert von 786 ppt ermittelt (Abbildung 45).



**Abbildung 45: Gegenüberstellung von zertifiziertem (1) und gemessenem (2) PCB-TEQ-Werten in ppt (ohne die Einberechnung der Kongenere PCB 81, 114, 123, 157 und 167, da diese in dem Produkt nicht zertifiziert vorlagen) im NIST-Standardreferenzmaterial „Cod liver oil SRM 1588a“.**

Betrachtet man einzelne zertifizierte und gemessene PCB-Kongenere ergeben sich ähnlich positive Ergebnisse: Es ergab sich für PCB 126 eine relative Abweichung von 2%, für PCB 105 von 3% und für PCB 153 eine relative Abweichung von 6%. Das Dioxin-Kongenere 2378-TCDD, das mit 210 ppt zertifiziert ist, wurde mit einer Abweichung von 7% auf im Mittel 224 ppt quantifiziert.

#### **4.2.5.3.5 Wiederfindungsraten**

Ziel war es, die in Richtlinie 2002/70/EG (RV8) geforderten Wiederfindungsraten von mindestens 60% bis 120% zu erreichen. Dies gelang nicht in jedem Einzelfall, deshalb waren folgende Bedingungen nach Oehme (1998) zu erfüllen: Die Wiederfindungsrate der zu quantifizierenden Kongenere musste innerhalb eines Bereichs von 50-115% (tetra- bis hexachlorierte Kongenere) oder innerhalb des Bereichs von 40-115% (hepta- bis oktachlorierte Kongenere) liegen. Falls diese Quantifizierungskriterien von einzelnen Kongeneren nicht erfüllt wurden, durften sie keinen höheren Beitrag als 10% zur Summe der Toxizitätsäquivalente leisten, wenn sie für tetra- bis hexachlorierte Kongenere einen Wiederfindungsbereich von 30-150% bzw. für hepta- bis oktachlorsubstituierte Kongenere einen Wiederfindungsbereich von 20-150% nicht überschritten.

#### **4.2.5.3.6 Nachweisgrenzen**

Da ein Höchstgehalt von Dioxinen in Kräutern explizit nur in der Richtlinie 2003/57/EG (RV9) der Kommission vom 17. Juni 2003 zur Änderung der Richtlinie 2002/32/EG (RV6) des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tiernahrung als Futtermittel-Ausgangserzeugnisse pflanzlichen Ursprungs erwähnt wird, sollen die dort festgelegten Höchstgehalte für die Festlegung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (limit of detection „LOD“ bzw. limit of quantification „LOQ“) herangezogen werden. Die Anforderungen an die Analytik von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Bezug auf LOD und LOQ sind in der Richtlinie 2002/70/EG (RV8) der Kommission vom 26. Juli 2002 beschrieben. Darin soll der LOQ „im Bereich von einem Fünftel der interessierenden Konzentration“ liegen. Dies wäre für Dioxine der Bereich von einem

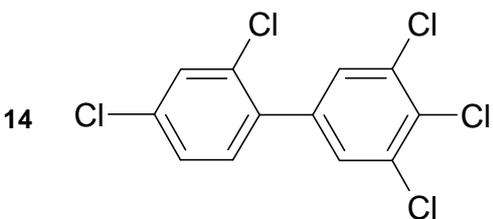
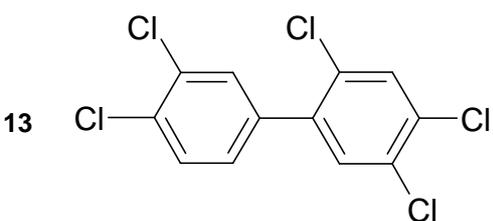
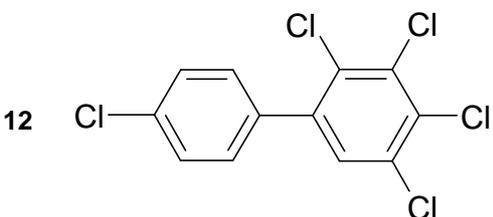
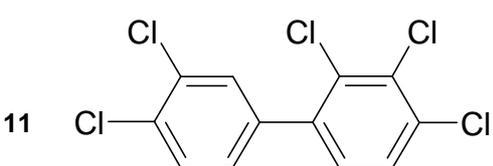
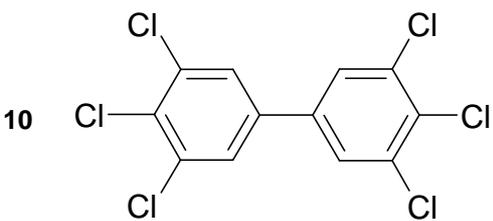
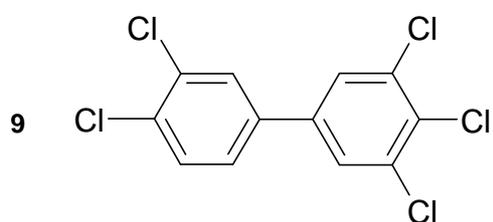
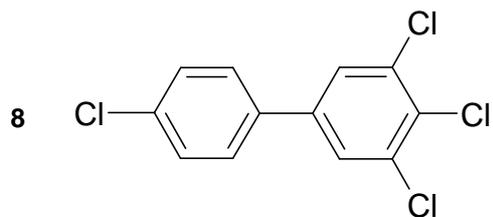
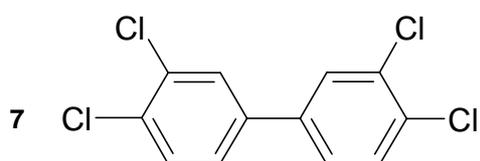
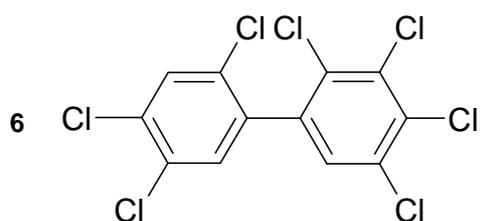
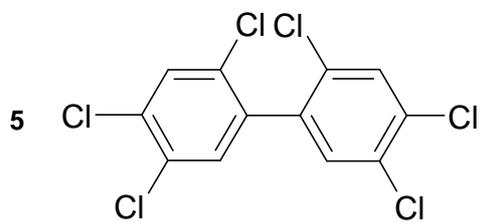
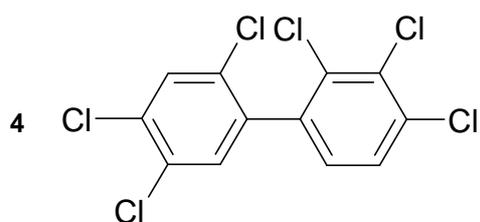
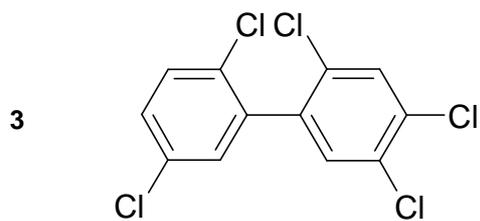
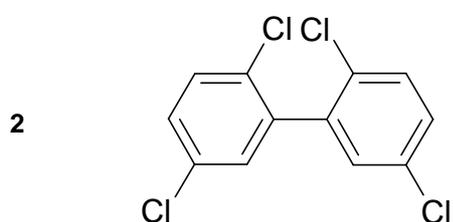
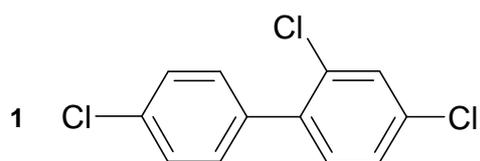
Fünftel des Höchstgehaltes von 0,75 ng WHO-PCDD/F-TEQ/kg Futtermittel (88% Trockenmasse), also in etwa 0,1 ppt WHO-PCDD/F-TEQ. Dieser Wert konnte eingehalten, oft sogar erheblich unterschritten werden.

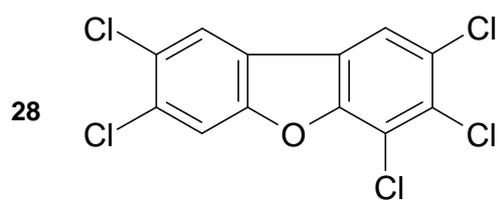
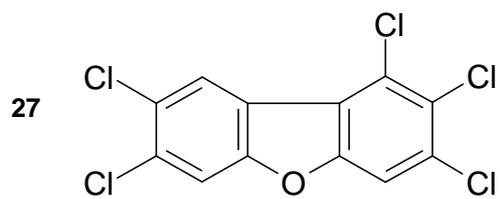
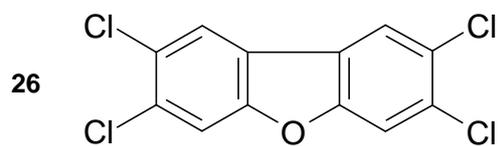
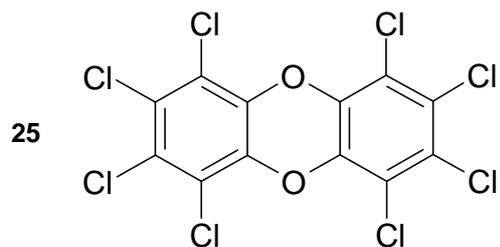
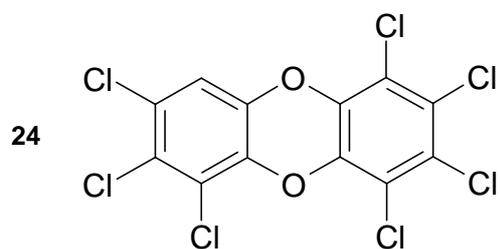
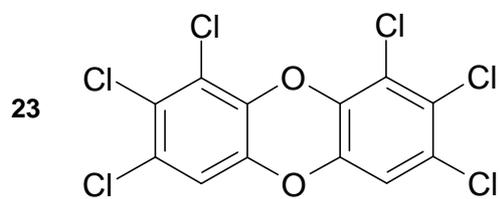
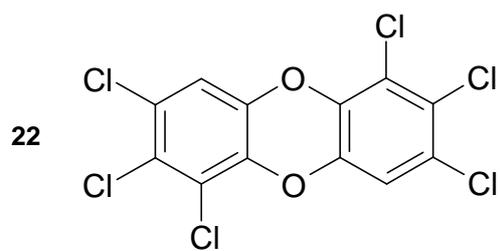
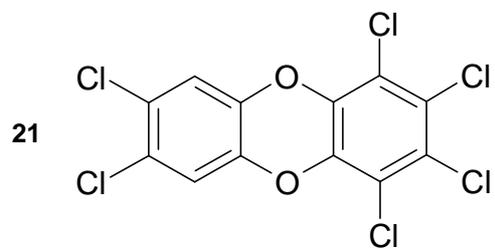
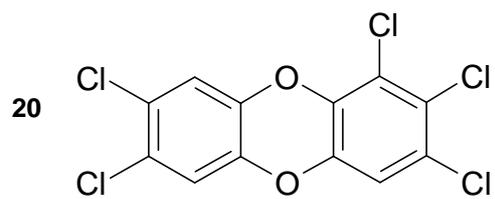
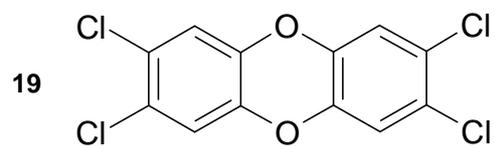
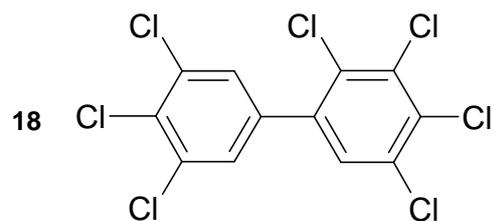
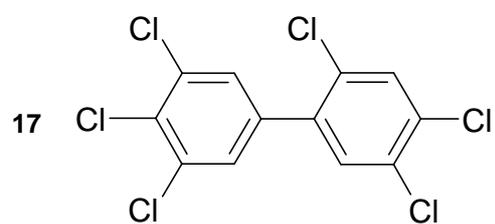
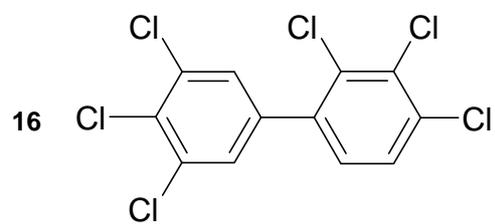
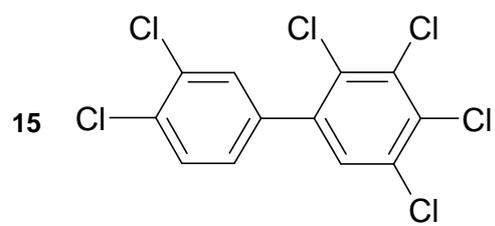
#### **4.2.5.3.7 Blindwerte**

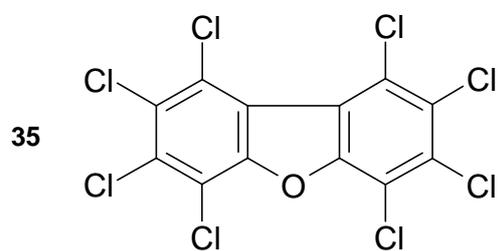
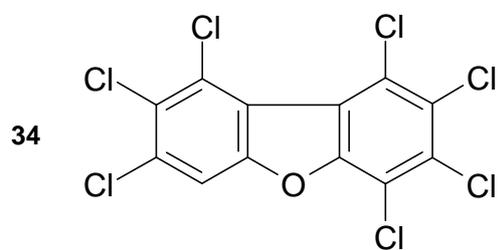
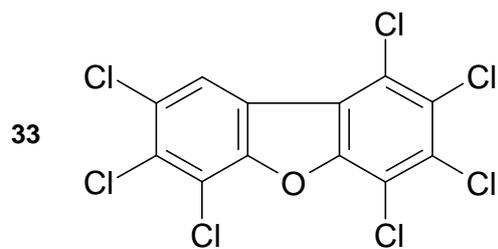
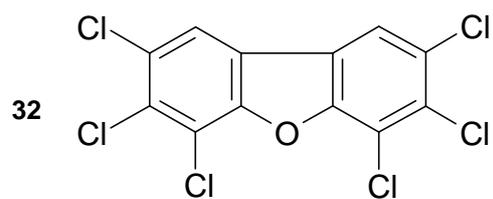
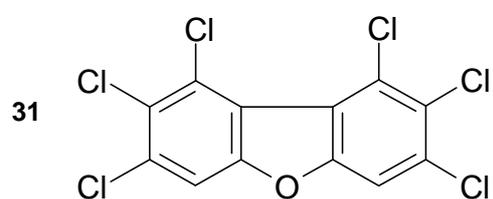
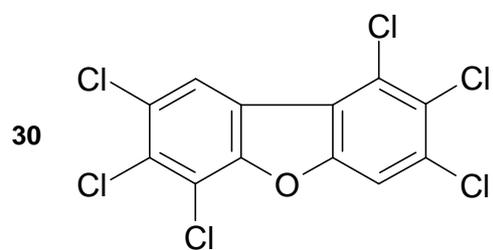
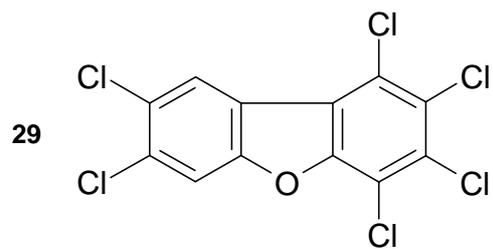
Bei jeder Probenaufarbeitungsreihe wurden Reagenzienblindwerte mit aufgearbeitet. Diese durchliefen die gleichen Clean-up-Prozeduren wie die Proben, einschließlich des Extraktionsschrittes. Die Blindwerte sollten - bezogen auf die bei den Proben verwendeten Einwaagen - unterhalb der Nachweisgrenze für den WHO-PCDD/F-TEQ bzw. den WHO-PCB-TEQ liegen. Insgesamt betrachtet sollte ein Blindwert mindestens um den Faktor 3 unterhalb des Wertes für die Probe liegen. Für das PCB Kongener 28 war dies nicht immer erfüllt. Da PCB 28 nicht in die TEQ-Gehalte eingerechnet wird und im Ergebnisteil hauptsächlich WHO-TEQ-Gehalte miteinander verglichen werden, konnte diese Tatsache vernachlässigt werden. Aufgrund dieser Überlegungen wurden die Proben nicht blindwertbereinigt.

## 5 Strukturmatrix

1	PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
2	PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
3	PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
4	PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
5	PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
6	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
7	PCB 77	3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl
8	PCB 81	3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl
9	PCB 126	3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
10	PCB 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
11	PCB 105	2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl
12	PCB 114	2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl
13	PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
14	PCB 123	2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl
15	PCB 156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl
16	PCB 157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
17	PCB 167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
18	PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
19	D 48	2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin
20	D 54	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzo-p-dioxin
21	D 66	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzo-p-dioxin
22	D 67	1,2,3,6,7,8- Hexachlordibenzo-p-dioxin
23	D 70	1,2,3,7,8,9- Hexachlordibenzo-p-dioxin
24	D 73	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin
25	D 75	Oktachlordibenzo-p-dioxin
26	F 83	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran
27	F 94	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran
28	F 114	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran
29	F 118	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran
30	F 121	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
31	F 124	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran
32	F 130	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran
33	F 131	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran
34	F 134	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran
35	F 135	Oktachlordibenzofuran







## 6 Literatur

- Acker, L.; Schulte, E.: The occurrence of chlorinated biphenyls and hexachlorobenzene along with chlorinated insecticides in human milk and human adipose tissue, *Naturwissenschaften*, 1970, 57, 497
- Ahlborg, U.G.; Hanberg, A.; Kenne, K.: Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCB). Nord-series, 1992, 26, Karolinska Institute, Stockholm
- Ballschmiter, K.; Bacher, R.: *Dioxine*. Verlag Chemie (VCH), Weinheim 1996
- Ballschmiter, K.; Zell, M.: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) by glass capillary gas chromatography, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1980, 302, 20-31
- Baukloh, V.; Bohnet, H.G.; Trapp, M.; Heeschen, W.; Feichtinger W.; Kemeter, P.: Biocides in human follicular fluid, *Ann N Y Acad Sci*, 1985, 442, 240-50
- Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales: Untersuchungen zum Transfer von Dioxinen und Furanen; Bericht der Behörde für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Hamburg (BAGS), August 1993, 90 Seiten
- Blum, C.: Analytik und Sensorik von Gewürzextrakten und Gewürzölen, Dissertation, Hamburg, 1999
- Brown, D.: DuMont's große Kräuterencyklopädie, DuMont Bucherlag, Köln, 2001, 2. Auflage
- Brown, J.F.; Wagner, R.E.; Bedard, D.L.; Brennan, M.J.; Carnahan, J.C.; May R.J.: PCB transformations in upper Hudson sediments, Northeast. *Environ. Sci.*, 1984, 3, 167-179
- Bumpus, J.A.; Aust, S.D.: Biodegradation of chlorinated organic compounds by *Phanerochaete chrysosporium*, a wood-rotting fungus, in: Solving hazardous waste problems learning from dioxins, American Chemical Society (Washington), 1987, 340-349
- Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (Hrsg.): Dioxine und PCB in Lebensmitteln, BgVV aktuell, Stand: 15.10.1999, [http://www.bfr.bund.de/cm/208/dioxine\\_und\\_pcb\\_in\\_lebensmitteln.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/208/dioxine_und_pcb_in_lebensmitteln.pdf)
- Bundesinstitut für Risikobewertung: BfR rät von einer Übernahme der neuen Toxizitätsäquivalentfaktoren (WHO-TEF) in die gesetzlichen EU-Regelungen für Lebens- und Futtermittel ab, *Stellungnahme Nr. 003/2007 des BfR vom 04. September 2006*
- Bundesinstitut für Risikobewertung: Vorgeschlagene EU-Höchstgehalte für nicht dioxin-ähnliche Polychlorierte Biphenyle (ndl-PCB) in Lebensmitteln sind zu hoch, *Stellungnahme Nr. 004/2007 des BfR vom 30. Juni 2006*
- Bundesinstitut für Risikobewertung: Auswirkung veränderter Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) auf die Toxizitätsäquivalente (TEQ) der Weltgesundheitsorganisation, *Stellungnahme Nr. 011/2007 des BfR vom 14. Februar 2007*
- Dachler, M.; Pelzmann, H.: Arznei- und Gewürzpflanzen – Anbau – Ernte – Aufbereitung, Österreichischer Agrarverlag, Klosterneuburg, 1999, 2., überarbeitete Auflage
- Dekant, W.; Vamvakas, S.: *Toxikologie für Chemiker und Biologen*; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1. korrigierter Nachdruck, 1995

- Deutsche Forschungsgemeinschaft: Polychlorierte Biphenyle – Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie, Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- Eisenbrand, G.; Schreier, P. (Hrsg.): Römpp Lexikon Lebensmittelchemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2006, 2., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage
- Evans, M.S.; Noguchi, G.E.; Rice, C.P.: The biomagnification of polychlorinated biphenyls, toxaphene, and DDT compounds in a Lake Michigan offshore food web, *Arch Environ Contam Toxicol*, 1991, 20, 87-93
- Fachverband der Gewürzindustrie e.V.: Marktentwicklung\_2007, Stand Dezember 2008; <[www.gewuerzindustrie.de/presse/pdfs/Marktentwicklung\\_2007.pdf](http://www.gewuerzindustrie.de/presse/pdfs/Marktentwicklung_2007.pdf)>
- Fabig, A.; Otte, K. (Hrsg.): Umwelt, Macht und Medizin. Zur Würdigung des Lebenswerks von Karl-Rainer Fabig, Verlag Winfried Jenior, 2007
- Fiedler, H.: Entstehung, Struktur und Verbreitung von Dioxinen, *Dtsch. Tierärztl. Wschr.*, 2006, 113, 3004-307
- Frischknecht, R.: Umweltrelevanz natürlicher Kältemittel; Ökobilanzen von Wärmepumpen und Kälteanlagen, Anhang zum Schlussbericht, Bundesamt für Energie, Bern, 1999
- Gebefügi, I.; Baumann, R.; Korte, F.: Photochemischer Abbau von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) unter simulierten Umweltbedingungen, *Naturwissenschaften* 1977, Vol. 64, Issue 9, 486-487
- Geyer, H.; Scheunert, I.; Kortz, F.: Bioakkumulation von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) und anderer polychlorierter Dibenzop-dioxine (PCDDs) in aquatischen und terrestrischen Organismen sowie im Menschen; *VDI-Bericht* 1987, 634, 317-348
- Gibson, R.; Wang, M.-J.; Padgett, E.; Beck, A.J.: Analysis of 4-nonylphenols, phthalates, and polychlorinated biphenyls in soils and biosolids; *Chemosphere*, 2005, 61, 1336-1344
- Giger, W.: Polychlorierte Biphenyle: 25 Jahre "klassische" Umweltchemikalien. *GAIA* 1, 1992, 50-53
- Gizzi, G.; Hoogenboom, P.; von Holst, C.; Rose, M.; Anklam, E.: Determination of dioxins (PCDDs/PCDFs) and PCBs in food and feed using the DR Calux bioassay: Results of an international validation study; *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22(5), 472-481
- Hecht, H.; Blüthgen, A.: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in meat and meat products of Germany – Their importance was overestimated during the past, *Organohalogen Compounds* 1998a, 38, 117-120
- Hecht, H.; Blüthgen, A.: Polychlorierte Dibenzop-Dioxine und -furane in Fleisch und Fleischerzeugnissen, Teilbericht II eines Forschungsprojektes des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und der produktbezogenen Bundesforschungsanstalten zur flächendeckenden Bestimmung der Dioxinkontamination der Lebensmittel in der Bundesrepublik Deutschland, Kulmbach, Stand Oktober 1998b, persönliche Mitteilung aus diesem Forschungsbericht
- Hecht, H.; Blüthgen, A.; Karl, H.: Studie zur repräsentativen Erfassung der Dioxinaufnahme der Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland durch die vom Tier stammenden Lebensmittel Milch, Fleisch und Fisch, 1999

- Heindl, A.; Müller, J.: Trocknung von Arznei- und Gewürzpflanzen, *Zeitschrift für Arznei- und Gewürzpflanzen*, 1997, 90-97
- Honikel, K.-O.: Die Zusammensetzung deutscher Fleischerzeugnisse, *Forschungsreport*, 2004, 2, 32-34
- Hoogenboom, R.; Bovee, T.; Traag, W.; Hoogerbrugge, R.; Baumann, B.; Portier, L.; van de Weg, G.; de Vries, J.: The use of the DR CALUX bioassay and indicator polychlorinated biphenyls for screening of elevated levels of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in eel, *Mol. Nutr. Food Res.*, 2006, 50, 945-957
- Horstmann, M.; Bopp, U.; McLachlan, M.S.: Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing; *Chemosphere* 1997, 34, 1245-1254
- Hsu, J.-F.; Guo, Y.-L.; Yang, S.-Y.; Liao, P.-C.: Congener profiles of PCBs and PCDD/Fs in Yucheng victims fifteen years after exposure to toxic rice—bran oils and their implications for epidemiologic studies; *Chemosphere*, 2005, 61, 1231-1243
- Hülster, A.; Müller, J.F.; Marschner, H.: Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (Cucubitaceae); *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 1110-1115
- Ishiguro, T.; Ohtake, Y.; Nakayama, S.; Inamori, Y.; Amagai, T.; Soma, M.; Matsusita, H.: Biodegradation of dibenzofuran and dioxins by *Pseudomonas aeruginosa* and *Xanthomonas maltophilia*, *Environmental technology*, 2000, 21, 1309-1316
- Ivanov, V.; Sandell, E.: Characterization of Polychlorinated Biphenyls in Sovol and Trichlorodiphenyl Formulations by High-Resolution Gas Chromatography with Electron Capture Detection and High-Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry Techniques, *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 2012-2017
- Jensen, S.: Report of a New Chemical Hazard, *New Scientist*, 1966, 32, 612
- Jeong, Y.-C.; Walker, N.J.; Burgin, D.E.; Kissling, G.; Gupta, M.; Kupper, L.; Birnbaum, L.S.; Swenberg, J.A.: Accumulation of M<sub>1</sub>dG DNA adducts after chronic exposure to PCBs, but not from acute exposure to polychlorinated aromatic hydrocarbons, *Free Radical Biology Medicine*, 2008, 45, 585-591
- Jira, W.: A GC/MS method für the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked meat products and liquid smokes, *Eur Food Res Technol*, 2004, 218, 208-212
- Jursa, S., Chovancová, J., Petřík, J., Loksa, J.: Dioxin-like and non dioxin-like PCBs in human serum of Slovak population, *Chemosphere*, 2006, 64(4), 686-691
- Kaltenecker, M.: Zum Carry over von Toxaphen in Legehennen und Eiern – Beitrag zur Etablierung eines Höchstwertes für Toxaphenrückstände in Futtermitteln für Legehennen auf Basis einer indikatorspezifischen Analytik, *Dissertation*, Wuppertal, 2001
- Karl, H.; Ruoff, U.; Schwind, K.-H.; Jira, W.: Dioxins, dioxin-like PCBs and organochlorine pesticides in farmed salmon of various origin; *Organohalogen Compounds*, 2004, 66, 1684-1690
- Kieatiwong, S.; Nguyen, L.V.; Hebert, V.R.; Hackett, M.; Miller, G.C.; Miille, M.J.; Mitzel, R.: Photolyses of chlorinated dioxins in organic solvents and on soils, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, 1575-1580

- Kleinhenz, S., Jira, W., Schwind, K.-H.: Dioxin and polychlorinated biphenyl analysis: Automation and improvement of clean-up established by example of spices. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2006, *50* (4-5), 362-367
- Knerr, S.; Both, S.; Mally, A.; Dekant, W.; Schrenk, D.; an activated aryl hydrocarbon receptor causes DNA damage and stress response in mouse liver, *Organohalogen Compounds*, 2006, *68*, 1741-1744
- Kohler, H.-P.E.; Kohler-Staub, D; Adler, A.C.: Mikrobielle Umwandlungen polychlorierte Biphenyle (PCB). *GAIA*, 1992, *1*, 153-165
- Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes: Stoffmonographie PCB – Referenzwerte für Blut, *Bundesgesundheitsblatt*, 1999, *42*, 511-521, Springer Verlag, Berlin
- Kotz, A.: Bestimmung von bromierten und gemischt bromiert-chlorierten Umweltkontaminanten in biologischen Matrices mit HRGC-HRMS, Dissertation, Freiburg, 2006
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg: Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle – Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung; 1. Auflage, Karlsruhe, 1991
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg: Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle – Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB); 1. Auflage, Karlsruhe, 1995
- Landolt-Börnstein Substance, [http://lb.chemie.uni-hamburg.de/static/RN/1\\_289-31-6%20...%20308-36-1.php?content=102/IQzDegHj](http://lb.chemie.uni-hamburg.de/static/RN/1_289-31-6%20...%20308-36-1.php?content=102/IQzDegHj), Stand: November 2008
- Lautenschläger, H.: Pflanzliche Öle und Extrakte – Essentielle Komponenten, *Kosmetische Praxis*, 2007, *4*, 8-10
- Letcher, R.J.; Li, H.X.; Chu, S.G.: Determination of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (HO-PCBs) in Blood Plasma by High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Tandem Quadrupole Mass Spectrometry; *Journal of Analytical Toxicology*, 2005, *29*, 209-216
- Luotamo, M.: Congener specific assessment of human exposure to polychlorinated Biphenyls, *Chemosphere*, 1991, *23*, 1685-1698
- Malisch, R.; Bruns-Weller, E.; Knoll, A.; Fürst, P.; Mayer, R.; Wiesmüller, T.: Results of an „emergency quality control study“ as confirmation of a PCDD/PCDF-contamination of milk and butter samples; *Chemosphere*, 2000, *40*, 1033-1040
- Marco, J.A.M.; Kishimba, A.: Concentrations of pesticide residues in grasses and sedges due to point source contamination and the indications for public health risks, *Chemosphere*, 2005, *61*, 1293-1298
- Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Chloraromaten Messprogramm (CLAM); NRW-Meßprogramm Chloraromaten-Herkunft und Transfer; 1991, 374 Seiten
- Morris, S.; Mackley, L.: Das Handbuch der Gewürze – Würzkunst, Warenkunde und 100 Rezepte, Kaleidoskop Buch im Christian Verlag, München, 2002

- Oehme, M. (Hrsg.): *Handbuch Dioxine: Quellen, Vorkommen, Analytik*; Spektrum, Akad. Verl.; Heidelberg, Berlin; 1998
- Olsson, M.; Bergman, A.; Jensen, S.; Kihlström, J.E.: Effects of Various Fractions of PCB on Mink Reproduction. Preliminary Results from Experimental Studies within the Swedish Seal Project. *Organohalogen Compounds*, 1990, 393-396
- Peter, K., V.: *handbook of herbs and spices*, CRC Press, Boca, Raton, Boston, New York, Washington DC, 2001 (reprinted 2003)
- Poster, D.; Kucklick, J.; Schantz, M.; Porter, B.; Wise, S.: Newly Developed Standard Reference Materials for Organic Contaminant Analysis, *Organohalogen Compounds*, 2004, 66, 556-561
- Quensen, J.F.; Tiedje, J.M.; Boyd, S.A.: Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls by Anaerobic Microorganism from Sediments, *Science*, 1988, 242, 752-754
- Riget, F.; Vikesøe, J.; Dietz, R.: Levels and temporal trends of PCDD/PCDFs and non-ortho PCBs in ringed seals from East Greenland; *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50, 1523-1529
- Risebrough, R.W.; Rieche, P.; Peakall, D.B.; Herman, S.G.; Kirven, M.N.: Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem, *Nature*, 1968, 220, 1098-102
- Waid, J.S. (Hrsg.): *PCBs and the Environment*, Band 1-3, CRC-Press, Boca Raton, FL, USA, 1986
- Rochkind, M.L.; Blackburn, J.W.; Saylor, G.S.: *Microbial Decomposition of Chlorinated Aromatic Compounds*, U.S. Environmental Protection Agency, 1986, Cincinnati (EPA/600/2-86/090)
- Rochkind-Dubinsky, M.L.; Saylor, G.S.; Blackburn, J.W.: *Microbial decomposition of chlorinated aromatic compounds*, Microbiology Series, 1987, 18, Marcel Dekker Inc., New York, Basel
- Sacchi, G.A.; Vigano, P.; Fortunati, G.; Cocucci, S.M.: Accumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from soil and nutrient solution by bean and maize plants; *Experientia*, 1986, 42, 586-588
- Safe, S.: Polychlorinated-biphenyls (PCBs), dibenzo-para-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related-compounds – environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs), *Critical reviews in toxicology*, 1990, 21, 51-88
- Safe, S.; Hutzinger, O. (Hrsg.): *Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1987, 133-145
- Saito, K.; Okawa, M.; Takekuma, M.; Ohmura, A.; Kawaguchi, M.; Ito, R.; Inoue, K.; Matsuki, Y.; Nakazawa, H.: Systematic analysis and overall toxicity evaluation of dioxins and hexachlorobenzene in human milk; *Chemosphere*, 2005, 61, 1215-1220
- Salzer, U.-J.; Siewek, F.; Gerhardt, U. (Hrsg.): *Handbuch Aromen und Gewürze*, Behr's Verlag GmbH & Co. KG, Hamburg, 1999; 27. Aktualisierung 10/2007
- Sasamoto, T., Ushio, F., Kikutani, N., Saitoh, Y., Yamaki, Y., Hashimoto, T., Horii, S., Nakagawa, J., Ibe, A.: Estimation of 1999-2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, *Chemosphere*, 2006, 64(4), 634-641
- Schechter, A.; Stanley, J.; Boggess, K.; Masuda, Y.; Mes, J.; Wolff, M.; Furst, P.; Furst, C.; Wilson-Yang, K.; Chisholm, B.: Polychlorinated biphenyl levels in the tissues of exposed and nonexposed humans, *Environ Health Perspect*, 1994, 102 Suppl 1, 149-58

- Schrenk, D.: Carcinogenicity of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in experimental models, *Organohalogen Compounds*, 2006, 68, 548-549
- Schrenk, D.; Fürst, P.: Der belgische Dioxinskandal – Ursachen und gesundheitlichen Relevanz, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis*, 1999, 6, 317-322
- Schwind, K.-H.; Jira, W.; Kleinhenz, S.: Dioxine und dioxinähnliche PCB in Futtermitteln sowie in Fleisch und Fleischerzeugnissen – The level of dioxins and dioxinlike PCBs in feedstuffs and food, *Fleischwirtschaft*, 2007, Vol. 87, Nr. 6, 94-97
- Shih, M., Lee, W.-S., Chang-Chien, G.-P., Wang, L.-C., Hung, C.-Y., Lin, K.-C., Dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in ambient air, *Chemosphere*, 2006, 62, 411-416
- Sitte, P.; Ziegler, H.; Ehrendorfer, F., Bresinsky, A.: *Strasburger – Lehrbuch der Botanik*, 34. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm, 1998
- Stinchcombe, S.; Buchmann, A.; Bock, K.W.; Schwarz, M.: Inhibition of apoptosis during 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin-mediated tumour promotion in rat liver, *Carcinogenesis*, 1995;16:1271-1275
- Teuscher, E.: *Gewürzdrogen – Ein Handbuch der Gewürze, Gewürzkräuter, Gewürzmischungen und ihrer ätherischen Öle*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; Stuttgart, 2003
- Thacker, N.P.; Nitnaware, V.C.; Pandya, G.H.; Deshpande, V.: Characterization of 2,3,7,8-substituted chlorodibenzo-p-dioxins using LRGC-MS/MS, *Asian Journal of Chemistry*, 2007, 19 (2), 1122-1130
- Uchimura, T.: Sensitive and selective analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and their precursors by supersonic jet/resonance-enhanced multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry; *Analytical Science*, 2005, 21(12), 1395-1400
- U.S.EPA: method 1613: Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Office of Water, Washington, D.C., USA, October 1994
- Vieth, B.; Heinrich-Hirsch, B.; Mathar, W.: Trends in dioxin intake and in human milk levels in Germany. *Organohalogen Compounds*, 2000, 47, 300-303
- Wittich, R.-M.: The microbial decomposition of debenzo-p-dioxins, dibenzofurans, diphenyl ethers and their derivatives, *Bioengineering (Graefelfing)*, 1994, 10, 33-40
- Ziegenhals, K.: Bestimmung der 16 von der EU als prioritär eingestuften Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in verschiedenen Lebensmittelgruppen, Dresden, 2008

Rechtsvorschriften (RV):

- RV1: Empfehlung der Kommission vom 11. Oktober 2004 für das Monitoring der Hintergrundbelastung von Lebensmitteln mit Dioxinen und dioxinähnlichen PCB (2004/705/EG) (ABl. Nr. L 322 vom 22.11.2006 S. 24)
- RV2: Entscheidung der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen (2002/657/EG) (ABl. Nr. L 221 vom 17.8.2002 S. 8) zuletzt geändert durch die Entscheidung 2004/25 der Kommission vom 22. Dezember 2003 (ABl. L Nr. 6 vom 10.01.2004 S. 38)
- RV3: Futtermittelverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 24. Mai 2007 (BGBl. I S. 770) zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 30. September 2008 (BAnz. Nr. 151 S. 3569)
- RV4: Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetzbuch (Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch – LFGB) in der Fassung der Bekanntmachung vom 26. April 2006 (BGBl. I S. 945) zuletzt geänd. durch Art. 12 G zur Änd. Des BundespolizeiG und and. G v. 26.2.2008 (BGBl. I S. 215)
- RV5: Leitsätze für Gewürze und andere würzende Zutaten (Neufassung) vom 27.5.1998 (BAnz. Nr. 183a vom 30.9.1998, GMBI. Nr. 30 S. 577 vom 30.9.1998)
- RV6: Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung (ABl. Nr. L 140 vom 30.5.2002 S. 10) zuletzt geändert durch 2008/76/EG (ABl. Nr. L 198 vom 26.7.2008 S. 37)
- RV7: Richtlinie 2002/69/EG der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung der Probenahme- und Untersuchungsverfahren für die amtliche Kontrolle von Dioxinen sowie zur Bestimmung von dioxinähnlichen PCB in Lebensmitteln (ABl. L 209 vom 6.8.2002 S. 5)
- RV8: Richtlinie 2002/70/EG der Kommission vom 26. Juli 2002 zur Festlegung von Anforderungen an die Bestimmung der Gehalte an Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in Futtermitteln (ABl. L 209 vom 6.8.2002 S. 15)
- RV9: Richtlinie 2003/57/EG der Kommission vom 17. Juni 2003 zur Änderung der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 7. Mai 2002 über unerwünschte Stoffe in der Tierernährung
- RV10: Richtlinie 2006/13/EG der Kommission vom 3. Februar 2006 zur Änderung der Anhänge I und II der Richtlinie 2002/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates über unerwünschte Stoffe in Futtermitteln in Bezug auf Dioxine und dioxinähnliche PCB (ABl. L 32 vom 4.2.2006, S. 44)
- RV11: Richtlinie 96/23/EG des Rates vom 29. April 1996 über Kontrollmaßnahmen hinsichtlich bestimmter Stoffe und ihrer Rückstände in lebenden Tieren und tierischen Erzeugnissen und zur Aufhebung der Richtlinien 85/358/EWG und 86/469/EWG und der Entscheidungen 89/187/EWG und 91/664/EWG (ABl. Nr. L 125 vom 23.5.1996 S. 10) zuletzt geändert durch die Entscheidung 2006/104/EG (ABl. Nr. L 363 vom 12.12.2006 S. 352)

- RV12: Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln (ABl. Nr. L 364 S. 5) geändert durch Art. 1 ÄndVO (EG) 1126/2007 v. 28.9.2007 (ABl. Nr. L 255 S. 14)
- RV13: Verordnung (EG) Nr. 1883/2006 der Kommission vom 19. Dezember 2006 zur Festlegung der Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Kontrolle der Gehalte von Dioxinen und dioxinähnlichen PCB in bestimmten Lebensmitteln (ABl. Nr. L 364 S. 32)
- RV14: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) vom 21. Mai 2001 (BGBl. IS. 959) zuletzt geändert durch Artikel 363 der Verordnung vom 31. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2407)
- RV15: Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (Schadstoff-Höchstmengenverordnung – SHmV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 18.7.2007 (BGBl. I S. 1473)
- RV16: Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung – ChemVerbotsV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 13. Juni 2003 (BGBl. I S. 867 zuletzt geändert durch die Verordnung vom 21. Juli 2008 (BGBl. I S. 1328)
- RV17: Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC- Verbotsverordnung) vom 18. Juli 1989 (BGBl. I S. 1482)
- RV18: 10. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualität von Kraftstoffen) (10. BImSchV) vom 26. Juli 1978 (BGBl. I S. 1138)

## 7 Anhang

**Anhang I**  
Messergebnisse der untersuchten Wildschwein- und Rotwildfette bezogen auf extrahiertes Fett

Labor-Nummer	0104	0204	1004	1404	1504	3504	6104	0304	0404	0504	1104	1204	1304
Tierart	Wildschwein	Rotwild											
Lebensjahre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	5	18
Geschlecht	weiblich	weiblich	weiblich	männlich	männlich	weiblich	weiblich	weiblich	weiblich	männlich	weiblich	weiblich	unbekannt
PCB 28 [ppt]	695	319	554	479	372	408	885	382	720	777	814	416	1351
PCB 52 [ppt]	1363	2326	349	425	319	2083	772	829	668	619	855	461	523
PCB 101 [ppt]	8204	9689	433	691	556	22613	1805	2928	1385	3886	5731	1329	479
PCB 138 [ppt]	30752	28915	8378	14257	11204	21826	13973	27969	27969	44715	71745	6123	9399
PCB 153 [ppt]	37819	40241	15393	23129	20983	44824	36844	28261	41932	59201	101584	8767	17167
PCB 180 [ppt]	6586	9366	6697	9328	8191	10012	20552	6466	12213	11990	22044	2364	8665
Wiederfindung [%]	59	55	54	52	59	60	56	54	60	57	61	53	52
PCB 77 [ppt]	13,1	7,9	4,6	5,0	4,9	12,8	10,3	6,9	10,0	207,1	7,9	8,6	8,8
PCB 81 [ppt]	4,9	1,1	0,2	n.d.	0,6	3,0	0,7	1,5	1,8	85,3	2,8	1,4	1,8
PCB 126 [ppt]	22,5	39,5	1,6	3,2	5,2	132,5	11,3	18,5	6,8	387,6	20,2	27,4	37,4
PCB 169 [ppt]	33,0	68,5	8,0	9,9	11,6	56,5	18,4	30,7	22,6	669,4	67,6	12,8	5,1
PCB 105 [ppt]	251,6	178,7	52,2	83,1	93,7	444,6	176,0	121,9	136,2	380,1	454,8	139,7	808,5
PCB 114 [ppt]	25,8	45,8	7,9	14,7	12,8	33,2	14,4	15,1	16,3	37,4	37,1	12,7	40,6
PCB 118 [ppt]	1138,8	1929,0	399,9	573,7	626,1	3218,4	1131,3	856,9	125,1	1803,2	2352,2	1009,3	3543,9
PCB 123 [ppt]	255,1	825,3	20,4	34,1	28,5	1060,4	84,9	158,5	121,9	181,1	563,0	68,5	8,2
PCB 156 [ppt]	642,5	1371,5	757,7	929,5	1014,2	1390,5	1798,2	703,7	1383,1	894,1	1596,2	506,6	845,8
PCB 157 [ppt]	161,4	363,2	134,2	198,3	176,8	263,3	265,8	171,7	348,3	187,4	371,8	99,7	174,0
PCB 167 [ppt]	142,9	2303,9	552,0	938,3	707,1	2537,4	1728,9	825,8	2298,9	313,7	1828,0	630,1	651,5
PCB 189 [ppt]	141,3	212,7	133,3	201,1	191,6	188,5	456,3	123,6	229,4	212,6	410,9	68,3	82,2
Wiederfindung [%]	75	46	44	52	43	38	38	40	44	14	66	40	21
D 48 [ppt]	n.d.	--	--	n.d.	n.d.								
D 54 [ppt]	1,018	1,877	0,383	1,877	0,831	2,832	1,444	1,026	0,302	--	--	0,711	0,394
D 66 [ppt]	--	0,704	0,256	0,704	0,475	1,937	0,619	0,147	0,907	--	--	0,474	0,263
D 67 [ppt]	--	0,469	0,383	0,469	0,594	8,644	1,032	1,026	1,058	--	--	2,369	0,919
D 70 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,745	n.d.	n.d.	0,151	--	--	n.d.	0,131
D 73 [ppt]	--	3,402	5,110	3,402	4,748	20,268	7,841	2,199	6,803	--	--	2,132	0,919
D 75 [ppt]	--	1,056	1,789	1,056	1,306	2,384	3,301	0,440	2,570	--	--	0,711	0,657
F 83 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,447	3,301	0,440	0,151	--	--	n.d.	0,131
F 94 [ppt]	--	0,145	n.d.	n.d.	n.d.	0,298	n.d.	n.d.	n.d.	--	--	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	--	16,291	0,511	0,704	0,831	39,791	1,444	5,864	1,361	--	--	5,685	1,444
F 118 [ppt]	--	13,527	0,894	0,938	0,950	29,061	1,651	4,545	1,663	--	--	6,158	0,263
F 121 [ppt]	--	2,036	0,256	0,352	0,594	0,447	0,825	0,733	0,756	--	--	0,947	0,394
F 124 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,298	n.d.	n.d.	n.d.	--	--	n.d.	0,131
F 130 [ppt]	--	1,164	0,128	0,235	0,356	4,620	0,413	0,293	0,454	--	--	0,592	0,131
F 131 [ppt]	--	5,818	1,661	1,525	2,225	10,581	2,476	1,173	2,419	--	--	3,671	0,131
F 134 [ppt]	--	0,145	n.d.	0,117	0,298	0,298	0,206	n.d.	n.d.	--	--	n.d.	0,131
F 135 [ppt]	--	0,582	0,128	n.d.	0,237	0,298	1,238	0,293	0,454	--	--	0,237	1,576
Wiederfindung [%]	68	66	66	59	66	62	62	62	65	--	--	55	36
PCB-TEQ* [ppt]	3,18	5,87	0,76	1,09	1,34	15,17	2,55	2,73	1,86	46,305	4,10	3,31	4,78
Dioxin-TEQ* [ppt]	--	11,41	0,93	2,56	1,63	27,82	2,74	4,69	1,60	--	--	4,69	1,40
WHO-TEQ* [ppt]	--	17,28	1,69	3,65	2,97	43,00	5,29	7,42	3,46	--	--	8,01	6,18

\* upper bound

## Anhang II

### Messergebnisse der untersuchten Bratwurstproben bezogen auf extrahiertes Fett

Labor-Nummer	13205	13305	13405	13505	13605	13705	13805	13805	13905	14005	12705	12805	12905	13005	13105	9106	9206	9306	9406	9906	10006	
Produzent	1 (DLG) ≥ 100 AK	2 (DLG) ≥ 100 AK	3 (DLG) 30-99 AK	4 (DLG) 30-99 AK	5 (DLG) ≤ 29 AK	6 (DLG) ≤ 29 AK	7 (DLG) ≤ 29 AK	8 (DLG) 30-99 AK	9 (DLG) ≤ 29 AK	10 (DLG) ≥ 100 AK	11 (DLG) ≥ 100 AK	12 (DLG) ≥ 100 AK	13 (DLG) ≤ 29 AK	14 (DLG) 30-99 AK	14 (DLG) 30-99 AK	2	2	10	10	14	13	
Betriebsgröße	Bayern	Hessen	Hessen	Mecklenburg-Vorp.	Niedersachsen	NRW	NRW	NRW	Thüringen	Baden-Würt.	Bayern	Bayern	Bayern	Bayern	Bayern	Hessen	Hessen	Baden-Würt.	Baden-Würt.	Bayern	Bayern	
Bundesland	Bayern	Hessen	Hessen	Mecklenburg-Vorp.	Niedersachsen	NRW	NRW	NRW	Thüringen	Baden-Würt.	Bayern	Bayern	Bayern	Bayern	Bayern	Hessen	Hessen	Baden-Würt.	Baden-Würt.	Bayern	Bayern	
Ausgangsmaterial	mit Rindfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	mit Rindfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	nur Swfl.	
spezielle Auszub.	"Kräuter-"	nein	nein	"Kräuter-"	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	mit Rindfl.	nein	nein	nein	"bio"	nein	nein	nein	nein	nein	
PCB 28 [ppt]	89	83	99	67	65	53	171	0	82	302	114	104	104	181	318	141	157	134	148	85	42	
PCB 52 [ppt]	96	129	108	92	66	54	214	214	117	419	192	106	106	175	200	210	210	142	106	79	32	
PCB 101 [ppt]	1373	1616	216	169	160	227	316	935	802	9653	654	577	577	2109	148	185	185	236	168	129	45	
PCB 138 [ppt]	8050	11379	582	659	438	504	1414	1884	1206	44329	2305	1421	1421	10159	857	321	321	575	414	257	132	
PCB 153 [ppt]	12594	17600	852	1024	724	1002	2347	3483	2223	77448	3820	2632	2632	19743	31242	1174	429	701	533	332	183	
PCB 180 [ppt]	1551	2092	296	287	231	169	373	718	321	6920	485	393	393	1963	3502	316	178	316	237	144	76	
Wiederfindung [%]	63	66	54	64	72	72	67	86	76	64	71	83	83	69	71	61	56	63	61	59	111	
PCB 77 [ppt]	4,2	6,2	2,1	1,3	1,2	1,3	2,5	1,8	1,9	25,2	2,9	2,7	2,7	8,3	11,4	4,8	3,4	3,8	5,0	3,6	2,0	
PCB 81 [ppt]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
PCB 126 [ppt]	4,5	6,2	0,5	0,2	0,3	0,3	1,3	0,4	0,7	15,1	1,9	0,4	0,4	5,5	7,8	5,9	0,8	0,5	0,4	0,6	0,6	
PCB 169 [ppt]	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	
PCB 105 [ppt]	126,6	180,0	25,1	12,6	11,9	13,8	34,2	44,5	38,1	668,9	53,1	35,4	35,4	167,1	246,8	54,2	32,4	28,6	23,4	32,0	5,1	
PCB 114 [ppt]	n.d.	4,9	3,3	1,6	1,3	1,3	2,8	6,3	3,5	33,4	2,0	1,9	1,9	6,5	10,6	9,1	3,6	3,6	3,0	3,3	0,7	
PCB 116 [ppt]	1617,9	2186,0	156,8	109,7	96,6	163,1	335,6	448,4	329,8	9922,1	509,0	330,4	330,4	2202,2	3821,2	392,4	131,2	140,9	110,9	99,0	28,7	
PCB 123 [ppt]	n.d.	n.d.	0,8	1,2	n.d.	n.d.	5,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,2	9,7	10,8	9,2	9,8	2,6	2,6	
PCB 156 [ppt]	295,7	452,2	40,5	31,8	29,4	21,5	56,0	90,4	43,2	1307,1	82,4	56,3	56,3	379,7	627,7	62,1	27,6	44,0	33,8	21,5	10,4	
PCB 157 [ppt]	22,2	31,8	5,8	2,0	3,8	2,5	5,6	9,0	5,5	95,4	7,1	6,2	6,2	27,5	43,8	12,0	4,4	6,9	3,7	1,5	1,5	
PCB 167 [ppt]	706,7	1137,6	59,3	43,3	38,6	35,7	112,2	147,5	99,9	3699,1	190,0	128,8	128,8	937,4	1637,7	31,0	8,5	13,7	10,5	8,9	4,4	
PCB 189 [ppt]	6,9	4,9	4,1	3,6	3,9	3,0	4,1	11,1	3,7	34,5	5,4	4,7	4,7	10,3	12,4	6,3	3,2	4,6	2,1	1,2	1,2	
Wiederfindung [%]	57	56	53	51	58	48	60	52	51	41	52	48	48	49	54	70	66	76	73	72	63	
D 48 [ppt]	0,006	--	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	0,013	n.d.	n.d.	0,013	n.d.	0,011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,032	0,017	0,056	n.d.	0,021	0,021	0,019	n.d.	n.d.	n.d.	0,039	0,187	n.d.	0,054	0,057	0,156	0,051	
D 70 [ppt]	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
D 73 [ppt]	0,734	--	n.d.	n.d.	0,641	0,285	0,970	n.d.	0,663	0,835	0,487	0,489	0,489	n.d.	n.d.	1,364	0,927	1,001	1,132	3,874	1,103	
D 75 [ppt]	2,521	--	2,874	3,559	1,545	1,803	2,309	1,406	3,425	5,112	1,832	3,342	3,342	1,862	4,651	2,199	1,595	3,798	3,244	13,899	3,037	
F 83 [ppt]	0,063	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,009	0,075	n.d.	0,019	0,133	0,018	n.d.	n.d.	0,108	0,084	0,249	n.d.	n.d.	n.d.	0,078	0,185	
F 94 [ppt]	0,032	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	0,093	n.d.	n.d.	n.d.	0,075	0,053	0,237	n.d.	n.d.	n.d.	0,112	0,189	
F 114 [ppt]	0,065	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,024	0,031	n.d.	0,027	0,096	0,036	0,019	0,019	0,043	0,051	0,449	n.d.	0,038	0,040	n.d.	0,198	
F 118 [ppt]	0,042	--	n.d.	n.d.	0,061	0,020	0,068	0,041	0,029	0,079	0,035	n.d.	n.d.	0,080	0,066	0,341	n.d.	0,050	0,097	0,215	0,185	
F 121 [ppt]	0,037	--	n.d.	n.d.	0,034	0,008	0,040	n.d.	0,023	0,049	n.d.	n.d.	n.d.	0,066	0,036	0,258	n.d.	0,042	0,116	0,119	0,119	
F 124 [ppt]	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 130 [ppt]	0,020	--	n.d.	n.d.	0,018	n.d.	0,031	n.d.	0,015	0,022	0,138	n.d.	n.d.	n.d.	0,028	0,216	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,075	
F 131 [ppt]	--	--	0,222	0,154	0,190	0,078	0,232	0,093	0,110	0,162	0,162	0,162	0,162	0,175	0,192	0,459	0,119	0,204	0,204	0,172	0,219	
F 134 [ppt]	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 135 [ppt]	0,154	--	n.d.	n.d.	0,183	0,062	0,178	0,128	0,165	0,170	n.d.	n.d.	0,114	n.d.	0,500	n.d.	n.d.	0,311	0,311	0,638	0,114	
Wiederfindung [%]	71	--	72	63	75	71	74	75	64	55	75	65	65	70	79	79	70	81	82	83	74	
PCB-TEQ* [ppt]	0,79	1,11	0,09	0,05	0,06	0,06	0,21	0,14	0,13	3,33	0,30	0,12	0,12	1,01	1,55	0,69	0,12	0,10	0,08	0,09	0,07	
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,08	--	1,31	0,77	0,07	0,03	0,11	0,10	0,05	0,13	0,07	0,06	0,06	0,11	0,10	0,61	0,21	0,38	0,18	0,39	0,30	
WHO-TEQ* [ppt]	0,87	--	1,40	0,82	0,13	0,09	0,32	0,24	0,18	3,46	0,37	0,17	0,17	1,12	1,66	1,30	0,33	0,48	0,26	0,48	0,37	

\* upper bound

**Anhang III**  
Messergebnisse der untersuchten Fettproben zur Untersuchung der Produktionsgeräte

Labor-Nummer	292K	293K	302K	303K	312K	313K	325K	326K	294K	295K	304K	305K	324K	314K	315K	327K	328K	296K	297K	306K	307K	
Ausgangsmaterial Gerät	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett
	Wolf	Wolf	Wolf	Wolf	Wolf	Wolf	Wolf	Wolf	Mischer IV	Mischer IV	Mischer III	Mischer III	Mischer III	Mischer I	Mischer I	Mischer II	Mischer II	IV warm	IV warm	Mischer III warm	Mischer III warm	
PCB 28 [ppt]	102	89	86	67	72	77	70	201	92	109	64	75	67	83	82	90	103	716	156	68	92	
PCB 52 [ppt]	58	55	79	82	60	55	100	120	69	62	65	69	44	65	65	62	74	299	110	75	95	
PCB 101 [ppt]	74	69	165	96	140	141	645	247	113	111	111	143	86	122	121	101	153	420	218	127	137	
PCB 138 [ppt]	109	216	692	357	674	477	1471	461	377	380	421	417	118	350	377	387	550	525	487	546	418	
PCB 153 [ppt]	146	251	925	454	862	562	2156	605	485	494	546	527	172	478	466	465	681	783	636	448	544	
PCB 180 [ppt]	54	148	488	256	506	322	1280	323	270	277	326	284	79	261	247	281	331	321	306	306	305	
Wiederfindung [%]	73	77	90	92	83	76	80	82	81	75	91	77	77	75	82	79	76	78	80	91	93	
PCB 77 [ppt]	0,890	0,880	0,910	0,920	1,040	1,080	1,830	3,140	0,850	0,910	0,900	1,800	1,340	1,280	1,200	1,820	1,820	4,190	2,780	0,910	1,120	
PCB 81 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,090	0,110	0,110	0,220	n.d.	0,090	0,090	0,120	0,120	0,090	0,090	n.d.	n.d.	0,250	0,230	n.d.	0,090	
PCB 126 [ppt]	0,120	0,270	0,650	0,640	0,690	1,040	0,800	0,490	0,390	0,570	0,660	0,500	0,210	0,460	0,460	0,210	0,600	0,570	0,500	0,500	0,550	
PCB 169 [ppt]	0,050	0,210	0,230	0,210	0,380	0,220	0,200	0,140	0,150	0,240	0,230	0,230	0,060	n.d.	0,190	0,260	0,190	0,190	0,210	0,250	0,190	
PCB 105 [ppt]	7,570	9,600	16,210	16,990	14,260	11,690	25,280	19,500	10,770	11,480	11,090	13,940	8,600	13,560	13,690	12,470	14,320	34,970	23,660	12,080	12,880	
PCB 114 [ppt]	0,710	1,110	2,440	1,920	2,360	1,600	2,070	2,300	1,340	1,870	1,630	1,500	n.d.	1,600	2,010	1,620	1,760	3,480	3,040	1,360	2,280	
PCB 118 [ppt]	33,840	45,960	116,430	82,260	99,940	72,290	248,710	98,510	66,190	75,310	69,410	74,740	36,150	77,250	79,850	58,020	86,890	177,820	126,750	74,440	77,900	
PCB 123 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,230	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,330	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
PCB 156 [ppt]	8,360	18,640	66,920	32,750	61,740	42,090	150,990	38,990	35,460	34,030	33,860	36,210	8,940	33,910	32,440	31,580	47,290	45,110	41,230	39,320	38,320	
PCB 157 [ppt]	1,610	3,070	8,350	4,320	8,430	4,700	15,370	6,280	3,490	4,340	5,860	5,020	1,690	5,520	5,990	5,580	6,430	4,660	5,140	5,700	5,310	
PCB 167 [ppt]	2,250	6,200	16,810	21,230	14,560	27,010	128,140	18,240	8,170	32,950	12,310	15,200	7,150	9,170	8,120	10,490	22,340	16,410	13,460	7,510	8,900	
PCB 189 [ppt]	1,250	3,350	8,620	4,530	10,020	5,430	29,410	5,740	5,400	4,570	5,730	5,450	1,190	5,070	4,710	5,300	7,620	5,270	5,890	5,640	6,420	
Wiederfindung [%]	66	70	51	62	56	58	63	52	67	65	50	66	63	61	59	--	53	61	65	50	61	
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,176	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	n.d.	0,027	n.d.	n.d.	0,105	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,022	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	0,021	0,052	0,119	0,062	0,045	0,127	0,025	0,110	0,099	0,078	--	n.d.	0,044	0,059	0,039	0,072	0,105	0,103	0,091	0,084	
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	n.d.	0,461	0,925	2,060	1,059	1,688	2,991	0,461	1,800	1,618	1,313	1,422	n.d.	0,853	0,972	0,779	1,140	2,191	1,526	1,576	1,880	
D 75 [ppt]	n.d.	0,392	0,670	1,905	0,764	1,653	1,767	0,321	1,184	1,246	1,081	1,361	n.d.	0,699	0,746	0,493	0,731	1,198	1,190	1,136	1,186	
F 83 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,375	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 118 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 130 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 131 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,089	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,089	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Wiederfindung [%]	88	84	75	78	75	69	66	70	83	80	77	80	71	68	72	72	66	92	82	80	83	
PCB-TEQ* [ppt]	0,02	0,05	0,12	0,10	0,12	0,14	0,20	0,09	0,07	0,09	0,10	0,08	0,03	0,08	0,08	--	0,10	0,11	0,09	0,09	0,09	
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,13	0,09	0,09	0,10	0,05	0,07	0,10	0,04	0,11	0,15	0,08	--	0,11	0,07	0,05	0,05	0,08	0,09	0,09	0,12	0,10	
WHO-TEQ* [ppt]	0,15	0,14	0,21	0,20	0,17	0,21	0,30	0,13	0,18	0,24	0,18	--	0,14	0,15	0,13	--	0,18	0,19	0,19	0,20	0,19	

\* upper bound

**Anhang III**  
Messergebnisse der untersuchten Fettproben zur Untersuchung der Produktionsgeräte

Labor-Nummer	298K	299K	300K	301K	308K	309K	310K	311K	316K	317K	318K	319K	320K	321K	322K	323K	329K	330K	331K	332K				
298K	Fett Stephan I	Fett Stephan I	Fett Stephan I	Fett Stephan II	Fett SchneII	Fett SchneII	Fett SchneII	Fett SchneII	Fett Müller I	Fett Müller I	Fett Müller II	Fett Müller II	Fett Krämer I	Fett Krämer I	Fett Krämer II	Fett Krämer II	Fett Alexanderwerk I	Fett Alexanderwerk I	Fett Alexanderwerk II	Fett Alexanderwerk II				
298K	285 158 252 435 610 313 80	97 125 379 492 280 81	308 205 366 545 720 312 74	134 97 149 457 576 326 75	98 97 173 513 647 324 19	106 95 167 478 616 343 89	86 82 141 405 547 324 94	82 81 132 434 543 305 86	77 63 115 373 491 269 77	86 64 125 376 483 261 77	80 60 120 369 484 267 79	83 70 125 354 498 255 81	64 67 116 360 498 255 76	70 60 125 332 456 245 84	84 60 121 332 456 245 84	84 60 122 351 455 245 79	83 64 136 506 615 381 81	88 64 128 521 598 350 81	91 57 131 466 617 365 80	92 65 140 505 614 385 80				
298K	2,610 0,160 0,570 0,200 26,100 2,780 127,140 0,510 38,980 5,430 9,140 5,470 66	1,160 n.d. 0,960 0,150 11,520 1,720 72,720 n.d. 35,400 4,420 34,810 4,950 65	1,940 n.d. 0,440 0,240 35,190 1,720 156,410 n.d. 44,040 5,870 12,490 4,950 60	1,940 n.d. 0,540 0,270 17,360 2,010 96,070 n.d. 40,630 5,310 8,240 5,690 60	4,050 0,190 0,710 0,240 19,640 2,360 88,790 n.d. 41,830 7,850 47,160 8,740 54	3,840 0,170 0,860 0,210 18,560 1,870 101,060 n.d. 43,360 5,810 8,780 6,600 54	1,370 0,130 0,510 0,150 13,810 1,910 84,920 n.d. 39,760 4,990 12,020 5,670 61	1,270 n.d. 0,540 0,230 14,250 2,070 82,490 0,420 37,960 5,550 11,040 6,020 55	1,110 n.d. 0,520 0,170 14,040 2,160 78,960 0,590 36,100 5,470 11,690 5,010 60	1,300 0,090 0,570 0,190 14,590 1,700 78,620 n.d. 34,850 4,770 10,500 5,020 57	1,100 0,050 0,310 0,180 13,260 1,120 69,040 n.d. 34,850 4,770 10,500 5,020 58	1,300 0,110 0,470 0,180 12,880 1,630 74,240 n.d. 33,160 4,990 8,670 4,950 61	1,040 0,050 0,410 0,130 11,290 2,060 73,800 n.d. 34,070 4,060 5,130 5,130 59	0,900 n.d. 0,450 0,130 10,750 1,870 64,270 n.d. 32,890 4,340 9,340 4,170 56	1,070 n.d. 0,410 0,160 11,220 1,490 72,190 0,460 30,830 4,590 7,670 5,320 62	1,170 0,060 0,410 0,210 11,550 2,120 70,130 n.d. 31,460 4,280 8,310 4,230 62	1,550 0,110 0,410 0,220 13,140 1,550 76,040 n.d. 44,100 5,380 12,050 6,860 63	1,620 0,080 0,450 0,260 12,900 1,550 71,690 n.d. 40,730 5,500 14,880 7,630 65	1,490 0,160 0,450 0,240 11,050 1,540 68,750 n.d. 42,300 5,820 10,260 6,690 61	1,490 0,160 0,450 0,240 11,050 1,540 68,750 n.d. 42,300 5,820 10,260 6,690 61	1,720 0,100 0,580 0,240 15,470 2,660 74,520 n.d. 41,310 5,880 19,020 7,040 62	1,490 0,160 0,450 0,240 11,050 1,540 68,750 n.d. 42,300 5,820 10,260 6,690 61	1,490 0,160 0,450 0,240 11,050 1,540 68,750 n.d. 42,300 5,820 10,260 6,690 61	1,720 0,100 0,580 0,240 15,470 2,660 74,520 n.d. 41,310 5,880 19,020 7,040 62
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
D 67 [ppt]	0,071	0,092	0,080	0,092	0,103	0,108	0,069	0,080	0,046	0,054	0,045	0,056	0,048	0,045	0,057	0,058	0,057	0,102	0,048	0,050				
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
D 73 [ppt]	1,371	1,297	1,461	1,582	1,823	1,768	1,652	1,365	0,955	0,938	1,022	1,083	0,954	1,044	1,275	1,209	0,994	0,891	0,891	0,967				
F 75 [ppt]	1,032	1,131	1,144	1,023	1,116	1,216	1,122	1,209	0,693	0,741	0,670	0,710	0,681	0,673	0,749	0,701	0,738	0,604	0,604	0,651				
F 83 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 118 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 130 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 131 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027	0,022	n.d.	n.d.	n.d.	0,012	n.d.	n.d.	0,010	0,013	0,009	0,015	n.d.	n.d.	n.d.				
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,050	0,054	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.				
Wiederfindung [%]	81	87	84	79	80	82	80	81	72	69	72	72	75	72	71	76	67	70	70	67				
PCB-TEQ* [ppt]	0,10	0,13	0,09	0,10	0,11	0,13	0,09	0,09	0,09	0,09	0,06	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,10	0,09	0,08	0,10				
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,28	0,12	0,09	0,10	0,11	0,07	0,06	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,07	0,20	0,05	0,08				
WHO-TEQ* [ppt]	0,38	0,25	0,19	0,19	0,22	0,19	0,15	0,19	0,14	0,14	0,11	0,12	0,11	0,12	0,12	0,12	0,17	0,28	0,13	0,18				

\* upper bound

### Anhang III

#### Messergebnisse der untersuchten Fettproben zur Untersuchung der Produktionsgeräte

Labor-Nummer	333K		334K		335K		336K		337K		338K		339K		340K	
	Ausgangsmaterial Gerät	Fett MS Food I	Fett MS Food I	Fett MS Food II	Fett MS Food II	Fett MS Food II	Fett MS Food II	Fett Dianerwerk I	Fett Dianerwerk I	Fett Dianerwerk II	Fett Dianerwerk II	Fett Dianerwerk I	Fett Dianerwerk I	Fett Dianerwerk II	Fett Dianerwerk II	Fett Dianerwerk II
PCB 28 [ppt]	74	74	74	79	94	160	92	160	92	82	195	82	85	115	195	82
PCB 52 [ppt]	50	51	51	64	75	96	201	96	201	85	115	201	167	276	276	167
PCB 101 [ppt]	120	117	117	134	174	213	1708	213	1708	637	794	4115	637	794	1104	637
PCB 138 [ppt]	492	487	487	497	685	641	5583	641	5583	776	1104	4285	520	584	584	520
PCB 153 [ppt]	616	655	655	677	503	483	4285	483	4285	87	73	81	87	73	73	87
PCB 180 [ppt]	372	396	396	423	51	82	81	82	81	87	73	81	87	73	73	87
Wiederfindung [%]	73	78	78	82	51	82	81	82	81	87	73	81	87	73	73	87
PCB 77 [ppt]	1,380	1,580	1,580	--	1,930	2,220	1,970	2,220	1,970	2,110	5,830	1,970	2,110	5,830	5,830	2,110
PCB 81 [ppt]	0,100	0,130	0,130	--	0,180	0,290	0,170	0,290	0,170	0,160	0,320	0,170	0,160	0,320	0,320	0,160
PCB 126 [ppt]	0,580	0,740	0,740	--	0,750	0,460	0,580	0,460	0,580	0,630	0,770	0,580	0,630	0,770	0,770	0,630
PCB 169 [ppt]	0,240	n.d.	n.d.	--	0,360	0,270	0,230	0,270	0,230	0,230	0,260	0,230	0,230	0,260	0,260	0,230
PCB 105 [ppt]	13,320	11,620	11,620	11,280	14,540	21,410	42,450	21,410	42,450	16,600	39,260	42,450	16,600	39,260	39,260	16,600
PCB 114 [ppt]	1,450	2,050	2,050	2,320	2,190	2,150	4,250	2,150	4,250	3,150	3,150	4,250	3,150	3,150	3,150	4,250
PCB 118 [ppt]	69,900	72,460	72,460	71,910	88,910	107,710	472,000	107,710	472,000	89,850	181,000	472,000	89,850	181,000	181,000	89,850
PCB 123 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,730	n.d.	n.d.	2,730	2,730	n.d.
PCB 156 [ppt]	43,940	43,280	43,280	47,400	57,760	55,470	445,370	55,470	445,370	57,900	79,740	445,370	57,900	79,740	79,740	57,900
PCB 157 [ppt]	5,900	6,420	6,420	6,610	7,780	7,740	44,320	7,740	44,320	6,990	8,990	44,320	6,990	8,990	8,990	6,990
PCB 167 [ppt]	14,180	18,960	18,960	16,480	16,180	21,640	308,790	21,640	308,790	23,720	40,190	308,790	23,720	40,190	40,190	23,720
PCB 189 [ppt]	6,640	7,670	7,670	8,390	8,910	9,410	114,200	9,410	114,200	8,650	9,390	114,200	8,650	9,390	9,390	8,650
Wiederfindung [%]	61	66	66	--	45	66	62	66	62	68	63	62	68	63	63	68
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	0,049	0,057	0,057	0,041	0,022	0,045	0,032	0,045	0,032	0,036	0,037	0,032	0,036	0,037	0,037	0,036
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	1,009	1,028	1,028	0,867	0,398	0,872	0,708	0,872	0,708	0,705	0,981	0,708	0,705	0,981	0,981	0,705
D 75 [ppt]	0,689	0,666	0,666	0,723	0,316	0,550	0,608	0,550	0,608	0,586	0,651	0,608	0,586	0,651	0,651	0,586
F 83 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,013	n.d.	n.d.	0,013	0,013	n.d.
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,012	0,014	0,014	0,018	n.d.	0,013	0,014	0,013	0,014	0,013	0,017	0,014	0,013	0,017	0,017	0,013
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Wiederfindung [%]	66	70	70	71	92	68	75	68	75	71	68	75	71	68	68	71
PCB-TEQ* [ppt]	0,10	0,11	0,11	--	0,12	0,10	0,37	0,10	0,37	0,11	0,15	0,37	0,11	0,15	0,15	0,11
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,06	0,07	0,07	0,06	0,04	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,05	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07
WHO-TEQ* [ppt]	0,16	0,18	0,18	--	0,17	0,18	0,45	0,18	0,45	0,18	0,20	0,45	0,18	0,20	0,20	0,18

\* upper bound



**Anhang IV**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze von der Gewürzfirma bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	34704	1805	25004	25104	35004	4705	5005	22905	22805	24505	21204	21304	1205	3205	24804	32904	1505	2505
Gewürzsorte	Macis Samen	Macis Samen	Majoran Blatt	Muskatnuss Samen	Muskatnuss Samen	Nelken Blüte	Nelke Blüte	Organo Blatt	Organo Blatt	Organo Blatt	Organo Blatt							
Gewürzart	Indonesien	Grenada	Deutschland	Ägypten	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Peru	Grenada	Indonesien	Madagaskar	Brasilien	Deutschland	Albanien	Deutschland	Deutschland
Herkunftsland	Indonesien	Grenada	Deutschland	Ägypten	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Peru	Grenada	Indonesien	Madagaskar	Brasilien	Deutschland	Albanien	Deutschland	Deutschland
PCB 28 [ppt]	316	155	121	241	62784	992	1630	1457	913	1986	50	103	--	90	400	1218	351	681
PCB 52 [ppt]	164	123	182	196	13895	314	409	420	314	730	59	86	--	103	166	219	148	228
PCB 101 [ppt]	81	125	159	163	7561	224	197	254	259	913	46	46	--	124	99	45	164	202
PCB 138 [ppt]	35	88	101	93	5662	188	160	195	1815	14	14	18	--	124	63	21	123	168
PCB 153 [ppt]	61	133	173	122	8445	264	222	281	2287	18	23	23	--	307	81	24	163	209
PCB 180 [ppt]	29	26	52	91	2801	75	61	71	72	2032	7	15	--	179	24	9	40	48
Wiederfindung [%]	74	88	79	87	104	48	65	75	72	81	72	64	--	57	79	78	73	36
PCB 77 [ppt]	2,340	2,650	4,860	55,560	2,090	5,220	4,450	6,400	5,680	164,260	--	0,910	1,030	7,720	6,720	6,010	6,030	2,420
PCB 81 [ppt]	0,050	0,050	0,220	15,150	0,100	0,140	0,210	0,190	0,130	8,030	--	0,130	0,030	0,240	0,290	0,370	0,330	0,230
PCB 126 [ppt]	0,350	0,240	0,620	27,650	0,280	0,700	0,590	42,270	24,130	92,690	--	n.d.	0,060	1,950	0,230	0,330	0,870	0,100
PCB 169 [ppt]	n.d.	n.d.	0,090	6,120	0,020	n.d.	0,050	0,060	0,050	3,110	--	0,010	0,010	0,050	0,080	0,070	0,070	n.d.
PCB 105 [ppt]	2,890	30,120	17,950	70,220	748,860	23,560	19,400	25,590	23,250	40,220	9,540	6,400	--	33,340	31,730	10,050	33,940	42,460
PCB 114 [ppt]	1,310	n.d.	1,260	26,420	14,380	1,900	1,660	1,550	2,790	46,440	n.d.	n.d.	--	3,630	1,410	1,670	4,350	4,110
PCB 118 [ppt]	29,650	47,520	57,210	127,750	252,730	83,780	70,800	86,690	89,300	804,370	12,170	18,210	--	102,650	88,670	20,070	94,640	121,740
PCB 123 [ppt]	4,510	n.d.	11,860	20,880	449,050	4,650	2,870	n.d.	n.d.	n.d.	1,000	1,770	--	2,620	2,930	1,840	1,440	4,420
PCB 156 [ppt]	1,650	4,970	9,160	41,600	421,120	11,180	8,890	12,400	12,400	173,360	n.d.	5,150	--	28,210	6,880	2,940	8,200	10,030
PCB 157 [ppt]	1,790	0,590	1,970	20,040	17,410	1,740	1,240	1,930	1,930	43,220	0,760	0,520	--	4,890	1,830	0,450	1,420	1,910
PCB 167 [ppt]	0,880	8,850	17,590	61,460	829,360	24,680	20,150	7,130	8,140	117,670	n.d.	n.d.	--	41,070	13,140	3,710	16,600	22,200
PCB 189 [ppt]	1,560	n.d.	1,120	20,640	28,740	1,100	0,820	1,350	1,140	31,140	n.d.	n.d.	--	4,490	0,460	0,340	0,600	0,900
Wiederfindung [%]	46	20	33	29	123	45	59	47	48	48	--	39	15	12	19	55	23	26
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,530	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,179	n.d.	0,010	n.d.	--	n.d.	0,010	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	0,010	1,460	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,492	n.d.	n.d.	0,030	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	0,010	0,450	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,318	n.d.	0,010	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	0,010	0,960	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,713	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	0,010	0,610	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,441	n.d.	n.d.	n.d.	--	0,020	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	n.d.	n.d.	0,590	3,520	0,620	n.d.	2,008	0,896	0,723	6,329	0,520	n.d.	0,660	0,540	0,170	n.d.	n.d.	n.d.
D 75 [ppt]	0,500	12,190	0,520	0,860	0,630	6,155	4,964	1,628	1,432	8,706	0,730	1,140	1,450	0,220	1,470	0,822	1,644	n.d.
F 83 [ppt]	0,050	n.d.	0,020	10,710	0,030	n.d.	n.d.	0,058	0,050	2,554	n.d.	n.d.	0,010	--	0,090	n.d.	n.d.	n.d.
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	0,070	12,560	0,020	n.d.	n.d.	0,028	0,028	1,646	n.d.	n.d.	n.d.	--	0,050	0,060	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	0,040	9,370	n.d.	n.d.	n.d.	0,041	0,030	1,783	0,010	n.d.	n.d.	--	0,060	0,030	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	n.d.	0,564	0,070	7,270	0,040	n.d.	0,107	0,100	0,087	1,038	0,010	0,010	0,010	--	0,014	0,060	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	0,040	6,800	0,020	n.d.	0,072	n.d.	n.d.	1,350	n.d.	n.d.	0,010	--	0,050	0,050	n.d.	n.d.
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,900	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,181	0,010	0,010	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	n.d.	n.d.	0,040	3,030	n.d.	n.d.	0,340	0,139	0,113	2,148	n.d.	n.d.	0,020	--	0,040	0,040	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	n.d.	0,453	0,050	7,700	0,080	0,506	0,340	0,139	0,113	2,148	n.d.	0,010	0,020	--	0,190	0,220	0,190	0,345
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	1,040	n.d.	n.d.	n.d.	0,298	0,151	0,826	n.d.	n.d.	0,070	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	n.d.	0,774	0,160	1,820	0,200	0,688	0,760	0,298	0,151	0,826	n.d.	n.d.	0,070	--	0,130	0,170	n.d.	0,873
Wiederfindung [%]	58	24	65	48	131	46	65	68	64	71	63	55	61	--	62	67	27	17
PCB-TEQ* [ppt]	0,04	0,04	0,08	2,90	0,64	0,09	0,08	4,25	2,43	9,57	--	0,01	--	0,23	0,04	0,04	0,11	0,04
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,17	1,25	0,08	10,50	0,06	0,83	0,66	0,16	0,13	2,49	0,04	0,48	0,05	--	0,09	0,08	0,78	1,45
WHO-TEQ* [ppt]	0,22	1,28	0,15	13,40	0,70	0,91	0,74	4,40	2,56	12,07	--	0,48	--	--	0,13	0,12	0,89	1,49

\* upper bound

**Anhang IV**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze von der Gewürzfirma bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	2705	5205	23005	32504	32604	32704	32804	35104	35204	35304	35404	2605	2405	1105	6005	22104	22204	22304	22404
Gewürzsorte	Oregano Blatt	Oregano Blatt	Oregano Blatt	Paprika Frucht	Petersilie Blatt	Petersilie Blatt	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (schwarz) Frucht									
Herkunftsland	Deutschland	Deutschland	Frankreich	Israel	Brasilien	Spanien	Ungarn	Spanien	Ungarn	Brasilien	Israel	Spanien	Brasilien	Deutschland	Deutschland	Malaysia	Vietnam	Indonesien	Brasilien
PCB 28 [ppt]	573	361	1102	94	76	659	81	72	97	68	81	59	348	378	655	72	63	67	62
PCB 52 [ppt]	175	189	457	108	105	182	70	47	69	70	91	46	82	88	190	136	65	78	106
PCB 101 [ppt]	181	154	286	84	68	46	44	31	39	63	75	61	48	39	114	78	42	42	60
PCB 138 [ppt]	171	112	161	47	33	36	29	24	19	65	45	53	39	26	75	13	21	12	14
PCB 153 [ppt]	241	168	217	52	40	53	40	34	29	83	58	79	73	9	114	23	34	20	23
PCB 180 [ppt]	60	40	45	16	16	42	21	13	10	34	15	19	16	9	34	5	16	5	5
Wiederfindung [%]	69	53	72	73	62	73	82	75	77	64	69	77	58	166	63	74	72	81	79
PCB 77 [ppt]	5,120	3,850	8,410	8,070	3,380	12,490	1,950	1,320	1,580	2,250	7,150	3,140	2,600	1,600	2,820	1,740	1,890	1,520	0,910
PCB 81 [ppt]	0,440	0,140	n.d.	0,490	0,130	0,570	0,160	0,070	0,110	0,080	0,340	0,110	0,050	0,100	0,100	n.d.	0,100	0,110	0,040
PCB 126 [ppt]	0,420	0,410	31,740	0,500	0,240	0,160	0,140	0,090	0,160	0,280	0,720	0,420	0,300	0,140	0,450	n.d.	0,240	0,040	0,050
PCB 169 [ppt]	0,140	n.d.	0,130	0,040	0,030	0,040	0,020	0,010	0,020	0,020	0,040	n.d.	n.d.	0,020	n.d.	0,030	0,040	0,030	0,020
PCB 105 [ppt]	27,490	28,910	43,910	22,030	11,570	7,320	7,960	5,810	4,960	8,220	16,760	6,140	8,660	4,340	9,840	9,400	10,100	5,230	6,790
PCB 114 [ppt]	1,610	3,610	0,350	0,920	0,320	0,190	0,460	0,140	0,270	0,220	0,610	0,340	0,530	0,570	0,690	1,740	1,110	1,740	0,430
PCB 118 [ppt]	98,030	82,140	106,060	54,880	32,310	19,130	20,390	16,380	14,830	28,310	44,360	27,060	25,850	13,910	35,980	22,800	18,750	14,150	16,190
PCB 123 [ppt]	1,130	3,500	n.d.	6,980	3,110	3,330	2,260	0,280	2,310	3,400	5,480	0,230	0,380	0,700	2,340	1,340	1,470	1,780	0,970
PCB 156 [ppt]	10,560	7,180	10,220	4,100	3,440	3,130	3,900	2,530	1,740	7,960	3,410	3,500	2,980	1,370	4,520	0,830	2,050	1,210	1,250
PCB 157 [ppt]	1,690	0,850	5,560	0,750	0,580	0,110	0,510	0,140	0,250	0,770	0,630	0,580	0,370	0,290	0,630	n.d.	0,220	0,220	n.d.
PCB 167 [ppt]	19,420	16,110	10,490	8,390	4,640	3,450	4,780	0,390	0,630	1,090	9,040	6,560	5,250	3,050	10,610	0,590	1,540	1,580	0,520
PCB 189 [ppt]	0,740	0,570	0,790	0,440	n.d.	0,190	0,750	0,570	0,460	0,790	n.d.	0,310	0,660	n.d.	0,330	n.d.	0,880	0,200	0,450
Wiederfindung [%]	19	47	59	57	53	60	62	59	65	55	59	23	21	119	57	23	32	28	32
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	0,019	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	n.d.	0,026	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	0,032	n.d.	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,039	n.d.	n.d.	n.d.						
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,038	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	n.d.	0,770	1,214	0,630	0,570	1,040	0,520	2,390	4,400	0,340	0,360	n.d.	n.d.	0,640	1,471	0,411	0,809	n.d.	0,640
D 75 [ppt]	1,320	1,473	5,616	8,400	0,800	2,490	1,390	3,100	0,280	0,240	0,640	9,342	23,886	1,440	15,232	34,700	76,800	n.d.	0,470
F 83 [ppt]	n.d.	0,098	0,029	0,030	n.d.	0,090	0,040	0,030	0,060	0,010	0,080	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	0,016	0,085	n.d.	n.d.
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	0,026	0,080	n.d.	0,040	n.d.	0,060	0,060	0,040	0,060	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027	0,086	0,070	n.d.
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	0,017	0,030	n.d.	0,050	n.d.	0,050	0,050	0,040	0,090	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	0,184	0,063	0,057	n.d.	n.d.	0,030	n.d.	0,020	0,060	0,060	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,019	0,067	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	0,035	0,020	n.d.	0,020	n.d.	0,030	0,030	0,030	0,050	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027	0,076	n.d.	0,010
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	0,018	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
F 130 [ppt]	n.d.	0,062	0,045	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	0,040	0,020	0,040	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	0,036	0,062	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,238	0,096	0,233	0,060	0,090	0,120	0,060	0,310	0,090	0,110	0,070	0,421	0,239	0,110	0,075	n.d.	0,485	n.d.	n.d.
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	0,039	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	0,409	0,140	n.d.	0,310	n.d.	0,860	0,120	0,250	0,100	2,146	n.d.	n.d.	n.d.	0,202	n.d.	n.d.	n.d.
Wiederfindung [%]	31	64	67	64	62	67	75	67	71	64	68	35	29	76	65	60	65	69	76
PCB-TEQ* [ppt]	0,06	0,06	3,20	0,06	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,08	0,05	0,04	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,01
Dioxin-TEQ* [ppt]	1,10	0,52	0,09	0,10	0,09	0,12	0,14	0,10	0,09	0,07	0,10	0,84	1,21	0,12	0,55	0,09	0,14	0,13	0,08
WHO-TEQ* [ppt]	1,16	0,58	3,29	0,16	0,12	0,14	0,16	0,12	0,11	0,11	0,18	0,89	1,25	0,14	0,60	0,10	0,17	0,14	0,08

\* upper bound

**Anhang IV**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze von der Gewürzfirma bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	35504	405	705	21604	21704	21804	21904	22004	33004	34904	805	905	1605	4205	4105
Gewürzsorte Gewürzart	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (schwarz) Frucht	Pfeffer (weiß) Frucht											
Herkunftsland	Vietnam	Brasilien	Indonesien	Indonesien	Vietnam	Brasilien	China	Malaysia	Indonesien	Indonesien	Indonesien	Indonesien	Brasilien	Indonesien	Indonesien
PCB 28 [ppt]	268	450	74	62	329	527	76	131	74	94	61	67	74	72	59
PCB 52 [ppt]	909	105	36	72	1249	225	66	102	109	76	42	51	60	49	46
PCB 101 [ppt]	2148	51	24	34	3927	114	28	59	53	38	31	29	50	34	38
PCB 138 [ppt]	3149	13	8	19	5424	92	15	10	18	18	10	10	39	53	53
PCB 153 [ppt]	3236	27	19	36	6812	136	18	41	19	25	26	22	55	55	72
PCB 180 [ppt]	741	5	5	14	2000	36	5	13	7	8	6	4	12	16	18
Wiederfindung [%]	74	75	81	64	82	77	77	85	73	61	80	82	73	72	69
PCB 77 [ppt]	8,340	0,900	0,740	1,190	--	4,170	--	2,100	1,010	1,710	1,000	0,850	1,010	1,000	1,390
PCB 81 [ppt]	0,470	0,020	0,040	0,110	--	0,250	--	n.d.	0,040	0,070	0,040	0,040	0,040	0,040	0,050
PCB 126 [ppt]	0,350	0,040	0,120	0,040	--	0,060	--	0,060	0,040	0,210	0,120	0,020	0,200	0,080	0,170
PCB 169 [ppt]	0,070	0,010	0,020	0,030	--	0,010	--	0,020	0,010	0,030	0,010	0,010	0,070	0,080	n.d.
PCB 105 [ppt]	163,200	3,460	2,240	3,780	291,220	23,070	3,210	7,930	3,860	2,160	3,540	2,970	5,400	3,980	4,530
PCB 114 [ppt]	3,480	0,530	0,170	0,860	12,440	1,900	0,150	0,280	0,450	0,450	0,140	0,310	0,410	0,390	0,390
PCB 118 [ppt]	1110,290	12,860	7,230	16,010	2126,810	64,270	8,960	24,420	15,720	13,190	10,150	8,820	17,330	13,840	18,330
PCB 123 [ppt]	86,690	0,480	0,170	0,240	229,050	6,980	0,400	3,020	0,190	1,000	0,500	0,320	0,790	0,750	0,310
PCB 156 [ppt]	216,410	0,770	0,740	1,720	523,290	7,580	1,110	2,400	1,300	1,100	0,960	0,950	2,550	2,800	3,070
PCB 157 [ppt]	32,520	0,070	0,090	0,350	66,440	0,960	0,190	0,360	0,920	0,350	0,220	0,180	0,280	0,280	0,350
PCB 167 [ppt]	451,580	1,440	1,320	2,130	833,150	11,520	0,440	4,360	0,920	2,590	1,900	1,410	3,800	4,360	5,170
PCB 189 [ppt]	11,470	n.d.	0,170	0,160	32,730	n.d.	n.d.	0,350	0,270	0,260	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Wiederfindung [%]	58	60	54	22	--	34	--	25	48	54	35	60	17	24	26
D 48 [ppt]	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	0,020	n.d.											
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,037	n.d.						
D 67 [ppt]	n.d.	0,010	0,010	n.d.											
D 70 [ppt]	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,033	0,026	n.d.						
D 73 [ppt]	0,730	0,320	0,650	0,400	n.d.	n.d.	0,266	0,408	0,940	0,940	0,570	0,420	8,773	n.d.	n.d.
D 75 [ppt]	0,800	0,190	21,920	4,938	5,094	3,086	4,647	22,763	5,270	5,740	2,750	6,810	27,054	6,025	11,721
F 83 [ppt]	0,060	n.d.	0,010	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.							
F 94 [ppt]	0,050	n.d.	0,020	n.d.											
F 114 [ppt]	0,040	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,025	n.d.						
F 118 [ppt]	0,060	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	0,012	0,024	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	0,210	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	0,020	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,024	n.d.						
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,070	0,030	0,010	0,019	0,088	n.d.	0,021	n.d.	0,030	0,030	0,010	n.d.	0,624	n.d.	n.d.
F 134 [ppt]	n.d.	0,010	0,010	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
F 135 [ppt]	0,070	n.d.	n.d.	0,177	n.d.	0,172	n.d.	n.d.	0,430	n.d.	n.d.	n.d.	1,377	n.d.	n.d.
Wiederfindung [%]	69	72	72	59	67	63	59	67	62	43	66	73	31	31	25
PCB-TEQ* [ppt]	0,30	0,01	0,01	0,01	--	0,02	--	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,06	0,03	0,04	0,07	0,05	0,05	0,07	0,08	0,12	0,14	0,04	0,05	1,20	0,93	0,81
WHO-TEQ* [ppt]	0,38	0,04	0,06	0,07	--	0,08	--	0,09	0,12	0,17	0,06	0,06	1,23	0,95	0,83

\* upper bound

**Anhang IV**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze von der Gewürzfirma bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	4805	5805	6205	3905	4905	33104	4005	2305	2805	1405	4405	22705
Gewürzsorte Gewürzart	Pfeffer (weiß) Frucht	Pfeffer (weiß) Frucht	Pfeffer (weiß) Frucht	Pfeffer (weiß) Frucht	Pfeffer (Brechware) Frucht	Pfeffer (Lightberries) Frucht	Pfeffer (Lightberries) Frucht	Piment Frucht	Piment Frucht	Schnittlauch Blatt	Schnittlauch Blatt	Schnittlauch Blatt
Herkunftsland	Indonesien	Indonesien	Vietnam	Indonesien	Vietnam	Indonesien	Indonesien	Jamaika	Guatemala	China	Peru	Peru
PCB 28 [ppt]	106	93	103	--	174	63	256	212	128	487	732	2816
PCB 52 [ppt]	99	66	81	--	450	64	110	111	68	228	211	918
PCB 101 [ppt]	62	49	52	--	1037	48	89	64	62	175	142	606
PCB 138 [ppt]	40	14	24	--	1591	18	42	46	46	130	179	557
PCB 153 [ppt]	53	27	35	--	1897	24	202	74	69	182	232	731
PCB 180 [ppt]	16	7	11	--	376	7	44	15	16	41	146	492
Wiederfindung [%]	72	56	52	--	50	60	28	72	72	74	47	78
PCB 77 [ppt]	0,790	0,730	0,890	1,610	3,070	3,310	6,000	3,500	2,000	6,450	16,610	42,280
PCB 81 [ppt]	n.d.	0,050	0,050	n.d.	0,140	0,320	n.d.	0,280	0,130	0,290	1,080	2,270
PCB 126 [ppt]	0,020	0,050	0,110	n.d.	0,110	0,330	0,940	0,630	0,200	0,110	3,470	92,480
PCB 169 [ppt]	0,010	0,020	0,020	n.d.	0,020	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,500	0,840
PCB 105 [ppt]	5,490	3,520	5,530	--	74,540	6,010	12,300	11,030	5,610	17,330	37,410	92,480
PCB 114 [ppt]	0,760	0,320	0,300	--	2,790	0,500	0,730	n.d.	0,630	3,090	1,240	11,990
PCB 118 [ppt]	18,070	13,200	16,160	--	587,160	20,250	38,990	39,940	24,700	67,450	79,550	245,790
PCB 123 [ppt]	0,870	0,490	0,600	--	32,010	2,740	0,290	0,900	0,300	1,030	0,630	n.d.
PCB 156 [ppt]	1,670	0,760	1,760	--	83,140	1,950	5,300	2,900	2,850	7,360	10,040	40,660
PCB 157 [ppt]	0,320	0,120	0,200	--	11,140	0,840	0,840	0,530	0,390	0,890	1,960	8,420
PCB 167 [ppt]	4,830	1,940	3,680	--	192,260	4,160	11,220	6,920	4,890	13,540	27,520	25,880
PCB 189 [ppt]	n.d.	0,240	0,150	--	4,230	0,230	n.d.	n.d.	0,270	0,550	3,550	7,400
Wiederfindung [%]	54	52	54	20	54	25	18	15	18	25	54	54
D 48 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,166
D 70 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 75 [ppt]	--	20,097	4,756	22,440	8,525	2,150	4,861	--	1,183	2,949	5,250	5,671
F 83 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	121,415	--	n.d.	n.d.	0,160	0,490
F 94 [ppt]	--	n.d.	0,061	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,357
F 114 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,241
F 118 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,271
F 121 [ppt]	--	0,029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,234
F 124 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,032
F 130 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,184
F 131 [ppt]	--	0,068	n.d.	n.d.	0,042	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,290	0,613
F 134 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,062
F 135 [ppt]	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	0,390
Wiederfindung [%]	--	59	58	29	64	55	23	--	26	32	56	62
PCB-TEQ* [ppt]	0,01	0,01	0,01	--	0,13	0,04	0,10	0,07	0,03	0,03	0,37	9,33
Dioxin-TEQ* [ppt]	--	0,29	0,26	0,65	0,39	0,12	0,97	--	1,32	1,22	0,90	0,41
WHO-TEQ* [ppt]	--	0,30	0,28	--	0,52	0,16	1,08	--	1,34	1,25	1,28	9,74

\* upper bound

**Anhang V**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze aus diversen Quellen (Markt, Metzgereien etc.) bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	Gewürzsorte Gewürzart	Anis Frucht	Bärlauch Blatt	Basilikum Blatt	Beifuß Blatt	Chilipekne Samen	Ingwer Wurzel	Knoblauch Wurzel	Knoblauch Wurzel	Knoblauch Wurzel	Kreuzkümmel Frucht	Muskatnuss Samen	Paprika Frucht	14306	14406	14506	14606	Pfeffer Frucht	Piment Frucht	
Zustand Herkunft	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Metzgerei	getrocknet Technologie	granuliert Technologie	frisch Salz	Extrakt Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	geräuchert Spanien	geräuchert Spanien	geräuchert Spanien	geräuchert Spanien	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie
PCB 28 [ppt]	70	335	204	277	103	96	209	1479	114	210	55	35	129	115	247					
PCB 52 [ppt]	824	354	264	264	153	87	238	401	194	109	38	25	96	215	221					
PCB 101 [ppt]	60	482	386	285	88	105	172	436	224	61	85	37	138	229	227					
PCB 138 [ppt]	21	128	104	161	55	41	42	222	81	52	103	45	95	48	125					
PCB 153 [ppt]	19	119	96	153	74	35	323	6	61	72	109	73	151	65	199					
PCB 180 [ppt]	5	25	27	49	46	10	16	37	56	27	56	28	47	13	66					
Wiederfindung [%]	87	90	83	80	86	91	87	78	75	81	81	80	77	66	78					
PCB 77 [ppt]	0,746	7,471	7,720	9,836	1,670	1,509	2,204	204,200	1,430	4,100	23,980	3,090	2,090	2,890	9,080					
PCB 81 [ppt]	0,097	2,825	3,943	6,644	0,500	1,322	0,286	7,650	0,070	1,170	1,420	n.d.	n.d.	0,130	0,480					
PCB 126 [ppt]	0,048	0,679	2,895	0,789	1,290	0,130	0,143	4,290	0,060	0,440	1,880	0,510	0,430	0,150	0,810					
PCB 169 [ppt]	n.d.	0,159	0,552	0,072	0,140	0,028	n.d.	0,670	n.d.	0,020	0,120	0,050	0,040	n.d.	0,070					
PCB 105 [ppt]	3,561	34,782	35,216	27,081	7,240	8,341	10,499	36,390	12,000	7,750	73,530	5,160	11,100	19,520	22,360					
PCB 114 [ppt]	0,386	4,808	3,425	2,014	0,260	0,874	4,430	4,300	1,090	0,930	7,560	0,430	1,260	2,190	1,660					
PCB 118 [ppt]	10,893	117,656	86,961	77,119	27,770	24,128	32,531	25,070	52,400	25,360	142,080	16,960	42,640	58,380	80,550					
PCB 123 [ppt]	0,667	5,774	9,695	4,978	6,990	1,512	1,846	0,760	50,060	3,710	3,450	0,130	6,860	56,890	1,330					
PCB 156 [ppt]	1,259	7,661	9,160	7,434	4,810	2,358	3,687	17,670	7,920	3,030	2,180	0,390	5,410	3,990	10,260					
PCB 157 [ppt]	0,290	0,954	4,248	1,703	0,760	0,646	0,835	1,040	0,830	0,550	2,200	0,550	0,670	1,140	1,710					
PCB 167 [ppt]	2,448	3,235	16,629	18,401	6,720	5,194	7,153	4,180	9,900	1,680	5,460	1,350	3,220	11,200	4,740					
PCB 189 [ppt]	n.d.	1,506	3,723	0,695	0,700	0,557	n.d.	0,330	1,770	0,410	0,890	0,370	0,500	0,880	1,040					
Wiederfindung [%]	45	50	36	47	57	29	46	1,258	38	16	20	12	18	33	30					
D 48 [ppt]	n.d.	0,020	0,070	0,010	n.d.	0,020	n.d.	0,010	0,020	0,041	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.					
D 54 [ppt]	0,020	n.d.	0,240	n.d.	0,030	0,020	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	n.d.	0,144	0,401	n.d.	n.d.					
D 66 [ppt]	0,010	n.d.	0,110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,030	n.d.					
D 67 [ppt]	0,010	0,020	0,140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,039	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,100					
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	0,060	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,030					
D 73 [ppt]	0,050	0,590	1,010	1,010	0,660	0,200	n.d.	0,220	n.d.	0,040	0,300	0,366	0,842	0,970	3,040					
D 75 [ppt]	0,070	0,410	0,190	0,710	0,330	0,530	0,140	0,230	n.d.	0,060	0,533	0,836	2,308	0,840	2,810					
F 83 [ppt]	n.d.	0,060	2,010	0,014	n.d.	0,050	n.d.	0,070	n.d.	0,010	0,427	0,106	0,107	0,090	0,060					
F 94 [ppt]	0,040	0,040	1,760	0,070	n.d.	0,020	n.d.	0,010	n.d.	0,109	0,114	0,084	0,068	0,040	0,030					
F 114 [ppt]	n.d.	0,060	1,170	0,070	0,010	0,030	0,070	0,030	n.d.	0,119	0,105	0,086	0,076	0,050	0,020					
F 118 [ppt]	0,010	0,040	0,990	0,070	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	0,030	0,050	0,055	0,055	0,051	0,020	0,040					
F 121 [ppt]	n.d.	0,100	1,090	0,080	n.d.	0,010	n.d.	0,020	n.d.	0,028	0,058	0,043	n.d.	0,040	0,070					
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	0,070	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020					
F 130 [ppt]	n.d.	0,040	0,620	0,010	n.d.	0,010	n.d.	0,010	n.d.	0,040	n.d.	0,035	n.d.	0,030	0,040					
F 131 [ppt]	0,020	0,270	1,380	0,210	0,030	0,100	0,020	0,010	n.d.	0,086	0,065	0,078	0,111	0,160	0,710					
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	0,150	n.d.	n.d.	0,010	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.					
F 135 [ppt]	n.d.	0,120	0,360	0,170	0,080	0,050	n.d.	n.d.	0,040	0,100	0,042	0,064	0,075	0,140	0,500					
Wiederfindung [%]	85	70	72	71	65	67	75	63	61	92	86	85	81	58	68					
PCB-TEQ* [ppt]	0,01	0,09	0,30	0,09	0,14	0,02	0,02	0,47	0,02	0,05	0,22	0,06	0,05	0,03	0,10					
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,05	0,13	1,52	0,11	0,06	0,07	0,13	0,06	0,08	0,22	0,20	0,26	0,52	0,09	0,11					
WHO-TEQ* [ppt]	0,05	0,23	1,82	0,21	0,20	0,09	0,16	0,54	0,11	0,27	0,42	0,31	0,58	0,12	0,21					

\* upper bound

**Anhang V**  
**Messergebnisse der untersuchten Gewürze aus diversen Quellen (Markt, Metzgereien etc.) bezogen auf gefriergetrocknetes Material**

Labor-Nummer	Rosmarin Blatt	Sellerie- Blatt	Sellerie- Wurzel	Senf Blatt	Vanillezucker Frucht	Wacholder- Frucht	Zimt Spross
Gewürzsorte Gewürzart	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Metzgerei	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie	getrocknet Technologie
Zustand							
Herkunft							
PCB 28 [ppt]	313	1882	106	72	90	166	211
PCB 52 [ppt]	425	709	102	102	306	132	307
PCB 101 [ppt]	529	677	50	104	127	154	288
PCB 138 [ppt]	69	313	17	43	19	59	135
PCB 153 [ppt]	64	340	25	41	24	56	195
PCB 180 [ppt]	18	50	10	10	7	18	73
Wiederfindung [%]	82	85	91	76	64	80	63
PCB 77 [ppt]	5,182	11,436	1,250	0,970	0,970	3,815	5,110
PCB 81 [ppt]	2,611	1,239	0,080	0,288	0,050	0,405	8,740
PCB 126 [ppt]	1,777	0,875	0,890	0,086	0,020	0,595	1,870
PCB 169 [ppt]	0,366	0,068	n.d.	n.d.	0,010	0,185	0,290
PCB 105 [ppt]	39,551	56,702	4,470	6,899	8,260	14,013	36,560
PCB 114 [ppt]	3,440	4,085	0,360	0,743	1,260	1,423	4,070
PCB 118 [ppt]	125,414	176,541	16,190	21,624	29,530	43,989	122,830
PCB 123 [ppt]	6,330	12,065	2,680	1,484	0,380	2,131	12,240
PCB 156 [ppt]	6,257	13,008	2,430	2,037	1,650	3,447	13,210
PCB 157 [ppt]	2,822	2,791	0,850	0,633	0,360	1,040	2,140
PCB 167 [ppt]	11,186	33,220	4,020	6,969	3,490	7,540	23,320
PCB 189 [ppt]	2,773	1,212	1,160	0,742	0,360	0,528	n.d.
Wiederfindung [%]	36	48	54	46	35	44	51
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,030	n.d.	--
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
D 73 [ppt]	0,600	n.d.	0,240	0,100	0,580	0,190	--
D 75 [ppt]	0,190	0,330	0,290	0,080	0,570	0,280	--
F 83 [ppt]	0,080	n.d.	0,010	n.d.	0,020	0,090	--
F 94 [ppt]	0,540	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,040	--
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,040	--
F 118 [ppt]	0,100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	--
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,030	--
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
F 130 [ppt]	0,050	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	--
F 131 [ppt]	0,190	n.d.	0,060	0,030	n.d.	0,080	--
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	0,080	n.d.	0,040	0,040	--
Wiederfindung [%]	94	61	60	63	50	60	--
PCB-TEQ* [ppt]	0,21	0,12	0,09	0,01	0,01	0,07	0,22
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,58	0,58	0,04	0,05	0,01	0,06	--
WHO-TEQ* [ppt]	0,79	0,70	0,14	0,07	0,08	0,13	--

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	34305	34405	33805	33905	27406	27506	27606	32006	34605*	34605*	34605*	34705	34505	15406	30606	30706	34005	34105	34205	15606	15706
Gewürzsorte	Bohnenkraut	Bohnenkraut	Majoran	Majoran	Majoran	Majoran	Majoran	Majoran	Oregano (getrocknet)	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian							
Zustand	getrocknet	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	frisch	getrocknet	getrocknet	getrocknet	getrocknet	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	frisch	getrocknet	frisch	frisch	getrocknet	getrocknet	frisch
Standort	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Erntejahr	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2005	2005	2005	2006	2006
PCB 28 [ppt]	54	69	81	62	65	254	72	83	73	64	61	155	1	---	---	109	76	123	58	56	
PCB 52 [ppt]	69	69	68	124	35	112	50	41	80	81	65	121	47	73	65	---	86	86	51	51	
PCB 101 [ppt]	120	121	124	305	72	243	110	74	195	187	159	145	74	137	120	141	101	123	65	89	
PCB 138 [ppt]	171	164	185	380	95	307	139	89	314	314	281	203	65	157	155	325	139	139	86	176	
PCB 153 [ppt]	196	182	216	441	124	406	167	107	453	374	321	265	92	189	210	354	191	205	113	189	
PCB 180 [ppt]	87	75	97	263	48	141	77	57	208	149	136	44	36	69	71	126	34	80	80	157	
Wiederfindung [%]	84	84	82	76	68	58	85	82	73	68	83	71	72	63	71	78	80	81	68	68	77
PCB 77 [ppt]	2,860	3,150	3,560	3,100	2,200	5,730	2,870	11,800	5,030	4,030	3,760	5,630	3,040	1,980	3,240	2,770	2,390	1,810	--	--	2,110
PCB 81 [ppt]	0,140	0,150	0,140	0,140	n.d.	0,350	0,290	2,010	0,260	0,210	0,240	0,290	0,150	0,140	0,150	0,200	0,160	0,160	--	--	0,160
PCB 126 [ppt]	0,350	0,340	0,430	0,450	0,520	1,280	0,820	5,220	0,670	0,680	0,750	0,580	0,500	0,240	0,520	0,480	0,330	0,280	--	--	0,370
PCB 169 [ppt]	0,100	0,060	0,060	0,050	0,080	0,230	0,140	1,010	0,070	0,090	0,090	0,050	0,060	0,040	0,050	0,060	0,040	0,050	--	--	0,060
PCB 105 [ppt]	13,180	14,930	13,610	18,570	8,120	24,670	13,790	28,700	23,890	21,790	18,650	24,860	6,120	17,710	15,200	18,030	14,210	15,150	11,870	11,870	14,230
PCB 114 [ppt]	1,510	1,740	1,360	1,880	0,850	2,800	1,190	8,240	2,610	2,660	1,110	1,990	0,620	2,750	1,800	1,990	n.d.	n.d.	1,100	1,100	1,330
PCB 118 [ppt]	48,950	50,350	51,630	100,640	30,230	97,830	43,990	61,320	96,680	82,770	70,980	71,300	26,610	68,050	54,560	69,170	45,560	51,330	41,990	41,990	51,670
PCB 125 [ppt]	8,470	10,850	14,850	14,850	0,670	1,680	0,430	4,080	15,870	12,830	3,260	n.d.	1,440	12,620	n.d.	12,500	7,820	7,540	1,970	1,970	1,080
PCB 156 [ppt]	14,020	11,090	15,240	45,550	8,400	19,450	10,220	11,960	26,200	24,810	24,810	6,830	25,920	21,630	10,370	16,970	5,130	6,820	8,940	8,940	24,410
PCB 157 [ppt]	2,290	1,880	2,220	5,330	1,760	3,290	2,270	3,970	3,690	3,270	3,770	1,070	4,280	2,710	1,540	2,640	0,870	1,350	1,130	1,130	2,670
PCB 167 [ppt]	8,500	6,670	7,550	21,250	5,210	12,990	6,210	10,400	16,180	13,750	14,690	9,360	2,570	6,110	5,860	14,210	5,690	7,460	4,880	4,880	13,540
PCB 189 [ppt]	1,880	n.d.	2,750	8,620	n.d.	3,320	1,780	3,930	3,710	n.d.	2,800	0,780	0,880	n.d.	1,570	2,100	n.d.	1,230	1,100	1,100	3,310
Wiederfindung [%]	59	54	61	57	60	30	23	40	46	46	56	53	43	36	32	60	58	59	--	--	63
D 48 [ppt]	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	0,062	0,035	0,025	0,046	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	0,080	0,040	n.d.	n.d.	0,050	0,212	0,087	0,130	0,067	0,048	0,058	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	0,062	n.d.	n.d.	n.d.	0,049	n.d.	0,068	0,181	0,036	0,044	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	0,069	n.d.	n.d.	n.d.	0,050	0,100	0,113	0,107	0,039	0,039	0,072	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,032	0,093	n.d.	n.d.	n.d.	0,051
D 73 [ppt]	1,752	0,763	0,880	n.d.	0,785	3,548	2,652	8,819	1,213	1,161	1,113	1,487	0,656	n.d.	0,582	1,562	1,273	0,811	0,365	0,365	0,739
D 75 [ppt]	3,060	1,035	1,315	1,216	1,841	8,420	4,921	8,008	5,680	2,246	1,647	1,765	1,615	0,770	1,392	3,198	1,997	325,856	1,035	1,035	1,057
F 83 [ppt]	0,073	0,067	0,039	n.d.	0,044	0,171	0,117	1,824	0,078	0,054	0,093	0,068	0,083	n.d.	0,121	0,071	0,082	0,046	0,184	0,184	0,065
F 94 [ppt]	n.d.	0,058	n.d.	n.d.	0,048	0,101	0,126	1,861	0,078	0,056	0,095	0,052	n.d.	n.d.	0,091	0,103	0,112	n.d.	0,108	0,108	0,035
F 114 [ppt]	0,084	0,072	0,040	n.d.	0,051	0,179	0,109	1,450	0,066	0,103	0,111	0,061	0,042	n.d.	0,105	0,104	n.d.	0,063	0,109	0,109	0,065
F 118 [ppt]	0,125	0,054	0,030	n.d.	0,072	0,217	0,175	1,598	0,088	0,086	0,101	0,079	0,085	n.d.	0,083	0,108	0,052	0,030	0,080	0,080	0,051
F 121 [ppt]	0,090	0,046	n.d.	n.d.	0,084	0,173	0,156	1,518	0,072	0,121	0,101	0,084	n.d.	n.d.	0,063	0,089	0,345	0,038	0,098	0,098	0,040
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,192	0,026	n.d.	0,026	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	0,130	0,040	n.d.	n.d.	0,050	0,177	0,167	7,706	0,062	0,062	0,087	0,060	0,060	n.d.	0,102	0,102	0,046	0,031	0,089	0,089	0,040
F 131 [ppt]	0,431	0,153	0,170	0,111	0,177	0,700	0,658	1,899	0,285	0,265	0,285	0,467	0,123	0,163	0,163	0,345	0,215	0,153	0,219	0,219	0,163
F 134 [ppt]	0,057	n.d.	0,023	n.d.	n.d.	n.d.	0,063	0,308	0,054	0,052	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	0,703	0,319	0,326	0,178	0,148	0,908	0,986	0,662	0,402	0,384	0,325	0,371	0,196	0,130	0,395	0,257	0,238	0,135	0,135	0,135	0,198
Wiederfindung [%]	83	78	73	76	73	60	76	72	61	63	81	67	75	72	57	68	67	66	60	60	73
PCB-TEQ* [ppt]	0,05	0,05	0,06	0,09	0,06	0,16	0,10	0,56	0,10	0,10	0,10	0,07	0,07	0,04	0,07	0,07	0,04	0,04	--	--	0,06
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,27	0,16	0,18	0,15	0,15	0,43	0,31	1,78	0,20	0,22	0,32	0,17	0,21	0,29	0,19	0,26	0,51	0,20	0,24	0,24	0,14
WHO-TEQ* [ppt]	0,32	0,21	0,24	0,24	0,21	0,58	0,40	2,33	0,30	0,32	0,42	0,24	0,28	0,33	0,26	0,33	0,55	0,24	--	--	0,20

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriertrocknetes Material

Labor-Nummer	15906	28806	28906	29206	29306	27806	27906	28206	35705	35805	35905	36005	36105	36205	15106	36205	15006	34905	35005	35105	
Gewürzsorte	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Petersilie	Petersilie	Petersilie	
Zustand	frisch	frisch	frisch	frisch	getrocknet	frisch	frisch	getrocknet	2-Acker	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	
Standort	1	1	1	1	1	1	1	1	2-Acker	2-Ernte	2-geschlitten	2-Blatt	2-Stengel	2	2	2	2	2	2	2	
Erntejahr	2006	2006	2006	2006	2006	2006	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2005	2005	2005	
PCB 28 [ppt]	59	53	99	73	94	70	111	215	298	482	980	917	379	344	88	109	319	421	444	444	
PCB 52 [ppt]	43	64	88	60	79	27	53	144	199	484	545	452	179	195	86	66	226	262	267	267	
PCB 101 [ppt]	76	282	257	136	143	54	125	204	289	336	984	751	289	327	127	135	101	371	482	429	
PCB 138 [ppt]	103	440	310	230	176	67	144	270	226	170	660	492	213	306	318	66	264	400	271	271	
PCB 153 [ppt]	128	608	390	265	239	95	201	342	346	236	1090	845	362	464	310	244	95	377	647	467	
PCB 180 [ppt]	105	356	---	106	---	38	83	101	90	93	237	165	70	123	509	85	61	135	109	109	
Wiederfindung [%]	70	62	67	67	75	78	76	39	81	73	82	79	77	46	72	53	73	75	75	71	
PCB 77 [ppt]	2,710	4,350	2,740	4,950	5,340	1,960	2,850	5,880	7,510	13,190	16,160	14,120	12,540	8,600	3,740	2,890	5,860	8,690	7,870	7,870	
PCB 81 [ppt]	0,990	0,270	0,190	0,350	0,260	0,110	0,160	0,290	0,480	0,860	0,950	0,810	0,340	0,490	0,200	0,210	0,370	0,470	0,390	0,390	
PCB 126 [ppt]	0,410	0,690	0,710	0,470	0,810	0,380	0,510	0,550	0,780	0,850	1,060	1,280	1,140	1,090	0,850	0,290	0,960	1,060	0,950	0,950	
PCB 169 [ppt]	0,080	0,100	0,140	0,070	0,070	0,050	0,080	0,080	0,050	0,060	0,070	0,070	0,070	0,080	0,070	0,050	0,060	0,120	0,050	0,050	
PCB 105 [ppt]	10,120	15,360	38,580	26,490	13,310	6,160	12,890	23,030	26,750	30,270	72,150	57,550	24,170	31,040	18,210	19,390	23,880	37,600	27,620	27,620	
PCB 114 [ppt]	1,260	1,990	2,070	1,470	1,880	n.d.	1,610	2,850	3,030	n.d.	6,710	7,320	3,360	2,920	1,650	0,750	1,690	2,570	2,750	2,750	
PCB 118 [ppt]	36,300	94,980	126,060	81,320	53,980	23,130	48,130	110,630	96,290	122,040	331,440	257,710	108,270	121,050	69,250	29,980	93,670	152,180	115,200	115,200	
PCB 123 [ppt]	0,560	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,470	0,670	1,900	18,430	47,650	37,590	37,590	17,590	18,750	9,100	11,030	17,590	22,870	23,440	23,440	
PCB 156 [ppt]	14,340	42,080	---	31,210	19,260	5,770	10,820	19,260	13,700	17,150	38,550	26,820	11,460	16,480	63,540	7,510	13,610	22,270	14,790	14,790	
PCB 157 [ppt]	1,830	4,760	---	6,070	---	1,070	2,040	2,880	1,750	n.d.	4,500	3,470	1,770	2,200	1,150	1,770	1,770	2,990	2,620	2,620	
PCB 167 [ppt]	6,600	25,320	12,470	12,550	6,610	3,490	9,990	10,470	9,430	n.d.	24,210	18,030	8,750	11,590	30,800	4,660	29,520	57,100	38,470	38,470	
PCB 189 [ppt]	2,810	9,350	---	2,780	---	1,220	2,000	1,560	1,200	n.d.	2,670	2,080	0,910	1,520	11,630	1,240	0,980	2,090	1,380	1,380	
Wiederfindung [%]	50	58	64	56	64	56	30	28	61	66	64	66	63	42	72	46	71	67	59	59	
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	0,051	n.d.	n.d.	n.d.	0,159	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	n.d.	n.d.	
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	0,033	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,039	0,048	0,055	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,029	0,029	0,033	
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	0,036	n.d.	n.d.	0,087	0,104	n.d.	0,029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,023	0,025	0,013	
D 73 [ppt]	0,636	0,961	0,933	0,271	0,694	0,901	1,298	0,840	0,595	1,015	0,557	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,378	0,476	0,429	
D 75 [ppt]	0,895	1,257	1,364	0,686	1,035	1,161	2,233	1,646	1,507	1,383	1,089	1,496	1,286	1,564	1,725	0,704	0,718	1,066	0,878	0,878	
F 83 [ppt]	0,032	0,051	0,059	0,039	0,070	0,061	0,092	0,138	0,062	0,085	0,115	0,177	0,049	0,124	0,077	0,025	0,094	0,103	0,069	0,069	
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	0,039	n.d.	0,048	0,052	0,064	0,090	0,042	0,089	0,065	n.d.	n.d.	0,124	n.d.	0,015	0,052	0,045	0,035	0,035	
F 114 [ppt]	n.d.	0,079	0,057	0,023	0,045	0,043	0,071	0,088	0,046	0,095	0,079	0,082	0,087	0,083	0,067	0,062	0,055	0,063	0,044	0,044	
F 118 [ppt]	n.d.	0,127	0,050	n.d.	0,046	0,046	0,085	0,059	0,033	0,062	0,058	0,080	0,044	0,096	0,088	0,029	0,039	0,056	0,035	0,035	
F 121 [ppt]	0,037	0,088	0,041	n.d.	0,024	0,057	0,107	0,044	0,035	0,075	0,062	0,055	0,039	0,060	n.d.	0,016	0,040	0,044	0,031	0,031	
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,010	0,010	0,011	
F 130 [ppt]	0,034	0,059	0,037	0,025	0,024	0,072	0,090	0,073	n.d.	0,044	0,059	0,050	0,028	0,056	0,045	n.d.	0,040	0,041	0,035	0,035	
F 131 [ppt]	0,098	0,217	0,197	0,127	0,115	0,112	0,310	0,156	0,105	0,160	0,149	0,209	0,116	0,221	0,115	0,049	n.d.	0,106	0,143	0,096	
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,012	0,012	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	0,016	0,014	
F 135 [ppt]	0,118	0,158	0,179	0,076	0,085	0,129	0,357	0,271	0,172	0,249	0,169	0,283	0,192	0,262	0,122	0,051	0,130	0,179	0,089	0,089	
Wiederfindung [%]	62	57	60	61	67	78	76	33	78	81	86	69	79	53	69	49	72	76	69	69	
PCB-TEQ* [ppt]	0,06	0,11	0,21	0,08	0,21	0,05	0,07	0,08	0,10	0,09	0,18	0,18	0,14	0,14	0,12	0,04	0,12	0,14	0,12	0,12	
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,15	0,24	0,14	0,11	0,13	0,23	0,33	0,28	0,14	0,20	0,18	0,33	0,19	0,33	0,15	0,06	0,23	0,10	0,08	0,08	
WHO-TEQ* [ppt]	0,20	0,34	0,35	0,18	0,33	0,27	0,40	0,36	0,25	0,30	0,36	0,51	0,33	0,47	0,29	0,27	0,22	0,24	0,20	0,20	

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	35205	34805	22406	22706	22806	22906	35305	35405	35505	35605	12506	14906	14706	14806	13306	38005	36405	12906	23206	23306
Gewürzsorte	Petersilie	Petersilie	Petersilie	Petersilie	Petersilie	Petersilie	Schnittlauch	Schnittlauch	Sellerie	Sellerie	Winterhecke	Winterhecke	Winterhecke	Winterhecke	Bärlauch	Bohnenkraut	Liebstock	Liebstock	Liebstock	Liebstock
Zustand	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	frisch	frisch	getrocknet	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch
Standort	2	2	2	2-Blatt	2-Blatt	2-Stengel	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
Erntejahr	2005	2005	2006	2006	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2006	2006	2005	2005	2006	2006	2006
PCB 28 [ppt]	109	597	95	---	---	---	29	29	110	115	375	110	98	31	95	71	197	156	---	262
PCB 52 [ppt]	136	427	82	119	24	47	30	30	127	136	303	96	93	38	73	81	168	109	---	113
PCB 101 [ppt]	227	775	139	151	41	81	65	65	156	190	476	149	136	48	174	170	383	172	---	148
PCB 138 [ppt]	234	482	141	175	118	117	118	131	143	122	130	80	130	80	143	204	327	157	---	215
PCB 153 [ppt]	285	682	195	215	49	145	140	162	168	585	585	221	178	86	195	262	490	189	---	226
PCB 180 [ppt]	78	188	72	136.39	22	104	40	44	52	187	187	138	107	127	106	108	132	78	---	---
Wiederfindung [%]	76	83	80	55	81	75	86	86	75	85	74	77	75	76	78.5	74	73	76	---	75
PCB 77 [ppt]	5,630	11,260	4,750	3,840	4,470	1,050	3,500	3,500	3,610	4,670	7,150	4,580	2,850	1,870	3,630	2,290	9,450	6,630	10,240	10,280
PCB 81 [ppt]	0,240	0,610	0,170	0,230	0,210	n.d.	0,100	0,100	0,160	0,230	0,350	0,230	0,150	0,090	0,240	0,080	0,380	0,370	0,390	0,370
PCB 126 [ppt]	0,940	0,940	0,590	0,470	0,730	0,090	0,670	0,670	0,620	0,640	0,790	0,770	0,360	0,300	0,580	0,670	0,990	1,020	1,740	1,110
PCB 169 [ppt]	0,040	0,060	0,070	0,040	n.d.	n.d.	0,040	0,040	0,050	0,050	0,080	0,070	0,050	0,060	0,050	0,090	0,080	0,060	0,100	0,130
PCB 105 [ppt]	21,530	47,950	15,200	15,370	4,240	9,310	9,570	10,890	13,230	13,230	33,920	15,450	12,290	7,010	16,780	16,440	28,630	19,630	---	27,910
PCB 114 [ppt]	2,080	5,510	1,080	1,350	0,320	0,600	2,070	4,110	1,680	1,780	4,110	1,500	1,400	0,540	2,330	2,160	2,330	2,160	---	2,410
PCB 118 [ppt]	70,510	217,240	55,660	59,710	14,530	39,440	32,990	45,900	53,710	59,660	160,850	59,660	50,600	22,280	59,960	55,530	109,680	67,360	---	n.d.
PCB 123 [ppt]	15,420	35,100	n.d.	n.d.	0,950	n.d.	5,970	9,970	11,540	11,330	21,890	8,500	7,070	3,020	24,450	14,690	24,450	0,480	---	n.d.
PCB 156 [ppt]	11,180	26,880	10,740	12,720	2,870	15,900	5,160	7,000	7,550	13,870	25,550	17,780	13,970	17,030	12,000	19,890	10,720	---	---	---
PCB 157 [ppt]	1,890	3,970	1,580	1,950	0,570	2,160	0,890	1,010	1,260	1,260	3,180	2,290	1,780	2,140	2,900	2,470	1,880	---	---	---
PCB 167 [ppt]	24,960	49,390	5,370	6,270	1,540	7,290	4,330	14,890	14,160	14,590	14,590	9,510	6,940	8,120	9,050	33,930	41,190	9,640	---	19,930
PCB 189 [ppt]	0,990	2,170	1,740	2,620	0,560	1,820	0,670	1,120	1,030	1,120	3,430	2,840	3,770	5,260	3,720	2,000	2,300	1,290	---	n.d.
Wiederfindung [%]	69	70	45	43	33	47	65	65	71	68	69	58	70	69	79	64	65	50	39	49
D 48 [ppt]	n.d.	0,006	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
D 67 [ppt]	n.d.	0,045	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,011	0,032	n.d.	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	0,045	0,035	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	0,021	n.d.	0,021	n.d.	n.d.	n.d.	0,030	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	0,361	0,729	0,300	0,226	0,291	0,128	n.d.	n.d.	0,322	0,618	0,652	0,436	0,465	0,601	n.d.	0,854	0,838	0,627	0,643	0,643
D 75 [ppt]	0,623	1,852	0,454	0,434	0,718	0,251	0,226	0,226	0,652	1,741	0,990	0,529	0,700	1,061	n.d.	1,607	1,222	1,586	1,308	1,022
F 83 [ppt]	0,052	0,099	0,037	0,026	0,046	n.d.	0,021	0,021	0,067	0,089	0,047	0,039	0,027	0,021	n.d.	0,090	0,092	0,138	0,059	0,057
F 94 [ppt]	0,028	0,105	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	0,016	n.d.	0,044	0,038	0,025	n.d.	n.d.	n.d.	0,047	0,041	0,062	0,039	0,039
F 114 [ppt]	0,032	0,049	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,017	0,017	n.d.	0,042	0,033	0,033	0,028	0,038	n.d.	0,070	0,049	0,071	0,055	0,039
F 118 [ppt]	0,025	0,059	0,015	n.d.	n.d.	0,009	0,019	0,019	0,029	0,032	0,201	0,054	0,078	0,048	n.d.	0,075	0,053	n.d.	n.d.	0,053
F 121 [ppt]	0,024	0,048	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,023	0,028	0,035	0,015	n.d.	n.d.	n.d.	0,062	0,036	0,045	0,050	0,034
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	0,013	0,013	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.						
F 130 [ppt]	0,024	0,051	0,017	n.d.	n.d.	n.d.	0,013	0,013	0,020	0,030	0,021	0,021	n.d.	0,038	0,069	0,042	0,055	0,045	0,045	
F 131 [ppt]	0,067	0,142	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,031	0,031	0,096	0,065	0,065	0,066	0,064	0,079	0,246	0,154	0,194	0,142	0,138	
F 134 [ppt]	0,013	0,017	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,018	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,033	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	0,076	0,157	0,044	0,024	0,059	0,022	0,041	0,041	0,096	0,125	0,130	0,042	0,086	0,111	n.d.	0,410	0,216	0,147	0,206	
Wiederfindung [%]	80	77	77	68	51	73	68	68	70	77	79	73	86	80	75	70	68	70	69	62
PCB-TEQ* [ppt]	0,11	0,14	0,07	0,06	0,08	0,02	0,08	0,08	0,07	0,08	0,12	0,10	0,05	0,04	0,07	0,09	0,13	0,12	---	0,23
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,07	0,10	0,09	0,07	0,15	0,06	0,06	0,06	0,05	0,08	0,16	0,08	0,09	0,10	1,51	0,13	0,14	0,24	0,23	0,14
WHO-TEQ* [ppt]	0,18	0,25	0,16	0,14	0,22	0,09	0,14	0,14	0,13	0,16	0,27	0,18	0,14	0,14	1,58	0,22	0,27	0,36	---	0,37

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	36305	36905	37005	37105	37205	13006	23606	23706	37505	36705	36805	36505	13206	24006	24106	37305	37405	37605
Gewürzsorte	Maprian	Petersilie	Petersilie	Pfefferminze	Pfefferminze	Pfefferminze	Pfefferminze	Schnittlauch	Schnittsalz	Schnittsalz	Schnittsalz	Thymian	Thymian	Thymian	Thymian	Winterhecke	Winterhecke	Zitronenmelisse
Zustand	frisch	frisch	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	getrocknet	frisch	frisch	frisch	getrocknet	frisch	getrocknet	frisch
Standort	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Erntejahr	2005	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2005	2005	2005
PCB 28 [ppt]	57	125	333	84	85	125	107	400	293	111	209	317	193	126	782	123	2335	57
PCB 52 [ppt]	57	104	220	83	93	101	69	175	262	123	167	110	147	70	170	71	679	35
PCB 101 [ppt]	108	477	146	173	241	243	257	533	157	157	221	162	328	176	167	99	326	148
PCB 138 [ppt]	135	155	377	118	399	204	300	280	416	112	221	196	465	215	186	108	266	242
PCB 153 [ppt]	160	189	485	169	450	256	367	378	535	151	285	256	257	271	222	137	346	289
PCB 180 [ppt]	57	52	142	63	247	129	168	200	147	49	116	99	331	117	82	67	141	96
Wiederfindung [%]	77	79	79	80	73	83,5	74	70	79	78	85	82	75,5	74	75	83	78	73
PCB 77 [ppt]	2,770	4,290	8,840	3,340	5,640	7,740	8,160	15,970	10,690	5,570	12,040	5,280	10,400	4,740	5,610	7,720	36,180	2,940
PCB 81 [ppt]	0,140	0,210	0,420	0,120	0,280	0,260	0,430	0,680	0,510	0,300	0,580	0,350	0,650	0,190	0,350	0,410	2,240	0,190
PCB 126 [ppt]	0,650	0,730	1,350	0,440	0,900	0,610	0,860	0,960	1,690	0,680	0,950	0,980	2,440	1,060	0,960	0,820	1,530	0,560
PCB 169 [ppt]	0,060	0,040	0,090	0,030	0,050	0,080	0,060	0,060	0,130	0,040	0,050	0,080	0,240	0,090	0,090	0,060	0,140	0,050
PCB 105 [ppt]	11,420	14,190	33,360	14,470	22,600	20,930	32,820	47,040	42,310	12,080	36,370	18,360	48,240	22,220	18,800	12,080	33,370	18,470
PCB 114 [ppt]	1,390	1,660	4,040	1,480	5,940	2,090	1,760	4,610	4,860	1,580	3,970	n.d.	4,710	n.d.	2,090	1,390	3,940	2,240
PCB 118 [ppt]	38,570	50,630	129,320	50,830	80,820	81,060	112,250	133,750	166,350	44,440	98,000	64,430	158,190	78,490	72,650	38,540	104,250	56,340
PCB 123 [ppt]	10,160	10,180	29,580	8,670	19,080	n.d.	1,470	4,720	31,960	8,720	17,490	14,260	18,770	2,170	1,430	8,330	20,600	14,810
PCB 156 [ppt]	8,770	7,520	22,190	8,560	33,460	18,760	23,360	25,130	22,400	6,600	16,560	13,570	47,130	14,140	11,420	9,060	18,350	15,200
PCB 157 [ppt]	1,220	1,320	3,160	1,160	4,470	2,920	3,580	4,940	3,580	1,310	2,620	3,300	7,300	2,510	1,960	1,350	2,880	3,140
PCB 167 [ppt]	18,000	18,530	48,140	15,820	50,690	15,210	11,050	12,760	43,280	13,460	28,180	27,670	33,310	9,670	6,600	17,410	40,430	32,160
PCB 189 [ppt]	1,730	0,770	1,870	0,960	5,920	2,740	3,480	4,520	1,970	1,200	1,970	3,130	8,760	2,590	1,840	2,120	2,790	1,370
Wiederfindung [%]	64	72	64	71	71	48	66	48	72	64	63	69	52	54	67	73	70	76
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,998	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	0,429	0,357	--	0,670	n.d.	1,346	n.d.	0,802	0,529	0,019	0,607	0,836	--	0,529	0,375	0,249	0,411	0,726
D 75 [ppt]	0,882	0,785	--	1,274	1,948	2,402	0,809	1,766	1,106	1,342	1,411	1,547	--	1,446	0,671	0,616	0,667	1,733
F 83 [ppt]	0,032	0,040	--	0,036	0,077	0,206	n.d.	n.d.	0,030	0,037	0,059	0,079	2,411	0,046	n.d.	0,026	0,155	0,043
F 94 [ppt]	0,021	n.d.	--	0,028	n.d.	0,100	n.d.	n.d.	0,023	0,015	0,026	n.d.	n.d.	0,025	n.d.	n.d.	0,037	0,035
F 114 [ppt]	0,023	0,028	--	0,027	n.d.	0,107	n.d.	n.d.	0,022	0,019	0,030	0,062	n.d.	0,037	n.d.	n.d.	0,087	n.d.
F 118 [ppt]	0,049	0,035	--	0,028	n.d.	0,147	n.d.	n.d.	0,024	0,034	0,026	0,082	--	0,074	0,039	0,018	0,049	0,080
F 121 [ppt]	0,019	0,018	--	0,021	n.d.	0,101	n.d.	n.d.	0,018	0,019	0,029	0,054	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,045	0,038
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	0,033	0,018	--	0,016	0,060	0,105	n.d.	0,092	0,018	0,016	0,025	0,035	n.d.	n.d.	n.d.	0,018	0,023	0,036
F 131 [ppt]	0,097	0,055	--	0,058	0,167	0,533	0,142	0,059	0,059	0,072	0,087	0,199	--	0,160	0,081	0,058	0,136	0,159
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	0,285	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	0,128	0,111	--	0,070	0,303	0,536	0,264	0,102	0,080	0,103	0,090	0,285	--	0,299	0,109	0,100	0,123	0,290
Wiederfindung [%]	73	76	--	77	66	61	60	56	77	73	74	79	39	61	66	73	72	71
PCB-TEQ* [ppt]	0,08	0,09	0,17	0,06	0,09	0,09	0,12	0,13	0,21	0,08	0,12	0,12	0,30	0,13	0,08	0,10	0,19	0,08
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,08	0,09	--	0,10	0,26	0,37	0,25	0,19	0,07	0,05	0,09	0,17	--	0,27	0,17	0,11	0,14	0,11
WHO-TEQ* [ppt]	0,16	0,18	--	0,16	0,35	0,46	0,37	0,32	0,28	0,13	0,22	0,29	--	0,40	0,24	0,20	0,33	0,19

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	37705	37805	37905	13106	23406	23506	29705	29805	24406	29905	24306	30005	24506	30105	24606	30205	30305	30405	24706
Gewürzsorte	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Bärlauch	Beifuß	Beifuß	Comfrey	Comfrey	Currykraut	Currykraut	Estragon	Estragon	Knolauch	Lorbeer	Oregano	Oregano
Zustand	frisch	frisch	getrocknet	frisch	frisch	getrocknet	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch
Standort	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Erntejahr	2005	2005	2005	2006	2006	2006	2005	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2005	2005	2006
PCB 28 [ppt]	33	--	71	221	105	249	688	72	86	220	54	98	150	105	101	318	350	118	75
PCB 52 [ppt]	32	--	47	137	49	107	619	87	76	197	46	147	100	138	94	300	311	136	52
PCB 101 [ppt]	91	--	186	310	184	254	609	107	118	181	93	224	224	197	155	338	371	131	92
PCB 138 [ppt]	101	--	217	425	178	206	545	81	130	155	99	315	369	207	159	222	383	112	107
PCB 153 [ppt]	128	--	290	541	225	234	668	114	193	226	131	380	375	246	201	312	535	128	141
PCB 180 [ppt]	53	--	149	327	147	120	205	26	64	65	35	122	180	61	74	80	136	42	55
Wiederfindung [%]	69	--	72	78	76,5	79	59	81	71	80	77	85	71	78	76	84	87	87	74
PCB 77 [ppt]	1,830	--	3,590	7,240	4,000	6,740	16,970	3,240	5,540	5,690	3,210	9,210	12,490	4,970	7,360	4,370	13,220	2,680	4,090
PCB 81 [ppt]	0,120	--	n.d.	0,460	0,190	0,380	0,820	0,170	0,220	0,250	0,160	0,280	0,220	0,210	0,260	0,230	0,600	0,100	0,220
PCB 126 [ppt]	0,330	--	0,610	0,970	0,640	0,660	2,970	0,440	1,030	0,600	0,580	2,250	2,740	1,090	1,270	0,720	2,500	0,460	0,790
PCB 169 [ppt]	0,050	--	n.d.	0,150	n.d.	0,070	0,400	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	0,110	n.d.	0,060	0,110	0,200	0,110	0,050	0,050
PCB 105 [ppt]	9,680	--	14,620	36,650	18,730	26,310	48,250	9,500	15,800	27,720	13,000	26,000	41,900	16,800	23,240	17,820	45,640	11,450	12,120
PCB 114 [ppt]	1,800	--	1,430	3,660	1,430	2,920	5,030	1,660	3,310	3,400	3,180	3,180	n.d.	2,090	2,190	2,030	4,160	1,910	1,580
PCB 118 [ppt]	29,430	--	51,230	152,510	60,070	86,090	229,800	33,180	51,200	64,630	43,170	92,540	113,960	71,240	75,930	101,850	176,620	45,920	42,740
PCB 123 [ppt]	6,620	--	12,450	0,650	1,040	1,610	18,580	2,540	0,880	12,100	n.d.	21,180	1,600	12,440	1,410	15,880	15,020	6,520	n.d.
PCB 156 [ppt]	7,490	--	19,580	48,590	18,680	18,790	34,060	3,860	7,800	11,090	5,650	12,550	23,460	10,180	11,980	12,910	28,110	5,800	9,240
PCB 157 [ppt]	1,490	--	2,760	6,520	3,520	2,230	8,050	2,030	1,440	2,030	0,630	3,710	3,710	2,710	2,290	2,290	3,190	0,660	1,200
PCB 167 [ppt]	13,650	--	32,030	31,240	9,870	10,520	44,660	2,330	5,670	4,150	3,940	10,170	16,170	8,110	7,130	11,420	19,300	4,290	6,810
PCB 189 [ppt]	1,260	--	3,340	10,440	3,820	2,400	2,020	n.d.	0,980	1,350	0,460	1,060	1,610	0,750	1,040	1,060	1,260	0,610	0,750
Wiederfindung [%]	72	--	71	56	66	56	46	52	52	58	63	58	56	60	53	64	69	63	61
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,059	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,179	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	0,713	n.d.	0,827	1,867	0,396	0,514	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 75 [ppt]	1,084	n.d.	1,926	3,820	0,797	1,037	65,005	3,469	0,312	5,236	0,240	0,504	0,416	0,919	0,369	6,069	12,338	1,084	
F 83 [ppt]	0,015	n.d.	0,035	0,174	n.d.	0,013	n.d.	0,013	n.d.	n.d.	n.d.	0,045	n.d.	0,094	0,040	0,056	n.d.	n.d.	0,543
F 94 [ppt]	6,620	n.d.	n.d.	0,104	n.d.	0,027	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,113	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	0,027	n.d.	0,029	0,213	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	0,022	n.d.	0,037	n.d.	n.d.	0,043	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	0,018	n.d.	0,023	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,085	n.d.	0,106	0,721	0,129	0,098	2,612	0,075	n.d.	0,242	n.d.	0,048	n.d.	0,035	n.d.	0,236	0,208	0,163	
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	0,111	n.d.	0,162	0,926	0,190	0,123	n.d.	0,239	n.d.	0,623	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,542	n.d.	n.d.	n.d.
Wiederfindung [%]	77	71	76	64	76	72	51	63	62	73	66	74	67	68	69	68	63	61	62
PCB-TEQ* [ppt]	0,04	--	0,08	0,15	0,08	0,09	0,36	0,05	0,12	0,08	0,07	0,25	0,31	0,13	0,15	0,10	0,29	0,06	0,09
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,10	0,15	0,19	0,48	0,19	0,14	7,35	0,10	0,10	0,61	0,13	0,26	0,25	0,31	0,09	0,52	1,34	0,50	0,16
WHO-TEQ* [ppt]	0,14	--	0,27	0,63	0,28	0,24	7,70	0,15	0,22	0,69	0,20	0,51	0,56	0,44	0,24	0,62	1,63	0,56	0,25

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	30505	30605	24806	30705	24906	30805	25006	30905	25106	31005	25206	28205	26606	28505	27905	28805	26006	28605	29105
Gewürzsorte	Rosmarin	Salbei	Salbei	Schnittlauch	Schnittlauch	Thymian	Thymian	Waldmeister	Waldmeister	Zitronenmelisse	Zitronenmelisse	Baldrian	Baldrian	Balauch	Beifuß	Comfrey	Comfrey	Currykraut	Estragon
Zustand	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch
Standort	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5
Erntejahr	2005	2006	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2006	2005	2004	2005	2006	2005	2005
PCB 28 [ppt]	120	100	115	142	176	145	169	302	182	1687	106	626	309	385	224	142	50	373	170
PCB 52 [ppt]	157	127	--	124	116	156	137	397	139	910	36	474	167	1733	158	164	50	738	157
PCB 101 [ppt]	294	160	178	139	173	220	228	835	189	1465	218	578	410	8638	128	166	166	275	294
PCB 138 [ppt]	292	187	168	136	192	248	281	670	391	1093	120	335	362	5150	253	217	228	726	312
PCB 153 [ppt]	402	231	238	181	255	330	342	902	405	1560	158	409	545	8037	310	2407	338	373	404
PCB 180 [ppt]	143	69	84	59	102	142	138	219	379	393	63	129	189	1257	103	118	118	84	135
Wiederfindung [%]	73	89	70	83	72	83	69	87	71	79	74	87	71	73	90	86	86	94	65
PCB 77 [ppt]	10,150	3,610	4,090	4,420	7,530	8,840	9,060	5,040	5,230	31,520	2,260	8,570	13,840	18,500	7,850	26,730	6,290	9,140	8,650
PCB 81 [ppt]	0,460	0,240	0,240	0,170	0,390	0,390	0,400	0,270	n.d.	1,960	n.d.	n.d.	0,230	0,480	n.d.	1,580	0,220	0,350	n.d.
PCB 126 [ppt]	2,510	0,720	0,780	1,600	1,800	2,170	1,840	0,750	1,310	1,200	0,710	24,140	3,820	4,910	15,420	8,800	1,630	1,820	8,980
PCB 169 [ppt]	0,120	0,040	0,070	0,080	0,160	0,190	n.d.	0,230	n.d.	0,080	0,030	n.d.	0,130	0,360	0,040	0,040	n.d.	0,080	0,060
PCB 105 [ppt]	26,950	16,800	18,450	11,960	22,270	27,610	31,010	35,880	32,580	142,110	15,560	163,320	29,490	131,780	50,230	188,290	12,900	49,780	22,660
PCB 114 [ppt]	3,440	1,400	n.d.	1,940	n.d.	2,870	n.d.	1,990	n.d.	13,290	n.d.	9,440	4,130	8,040	3,710	17,280	1,150	4,220	1,400
PCB 118 [ppt]	105,710	59,240	70,240	53,420	77,030	94,600	114,250	197,970	100,880	558,830	48,680	297,290	148,490	1404,530	117,320	697,420	60,460	193,870	101,010
PCB 123 [ppt]	15,980	10,260	1,350	9,880	n.d.	19,010	n.d.	47,710	37,690	90,040	1,210	18,070	1,720	296,900	n.d.	97,860	n.d.	n.d.	17,680
PCB 156 [ppt]	20,070	9,090	10,740	6,890	17,950	19,430	22,420	35,610	37,690	63,900	8,830	18,070	3,390	129,150	12,750	129,150	12,070	14,960	17,860
PCB 157 [ppt]	3,040	1,540	1,800	1,820	2,150	2,150	2,150	4,800	4,950	9,460	2,000	4,040	3,390	26,140	2,530	13,470	1,860	3,270	3,120
PCB 167 [ppt]	12,020	7,650	7,560	5,350	9,690	12,150	14,310	19,600	27,700	34,800	6,970	16,860	18,310	156,790	8,830	213,450	9,850	8,050	13,300
PCB 189 [ppt]	1,900	1,070	1,530	1,000	2,860	2,430	2,040	3,290	9,790	5,390	1,120	1,600	1,700	11,510	1,260	9,710	1,850	0,730	1,300
Wiederfindung [%]	53	61	61	64	61	54	56	58	56	50	61	64	48	60	59	51	73	54	43
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,028	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	0,470	1,484	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,500	0,686	n.d.	n.d.	n.d.	0,558	n.d.	n.d.
D 75 [ppt]	0,628	1,445	0,418	1,520	0,533	3,304	0,940	6,162	0,865	4,562	0,401	6,695	1,633	15,603	1,639	0,470	1,164	150,034	1,701
F 83 [ppt]	0,135	0,055	n.d.	n.d.	n.d.	0,231	n.d.	n.d.	n.d.	0,242	0,026	n.d.	n.d.	0,129	0,036	0,150	0,040	n.d.	0,101
F 94 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,017	n.d.	n.d.	n.d.	0,029
F 114 [ppt]	0,057	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	0,120	0,011	n.d.	0,032
F 118 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,169	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,052	n.d.	n.d.	n.d.	0,030
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,109	n.d.	0,048	n.d.	n.d.	0,028	n.d.	0,010	n.d.	0,015
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	0,022	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,048	n.d.	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,048	0,099	0,062	0,106	n.d.	0,311	0,115	0,322	n.d.	0,350	n.d.	0,048	0,178	0,417	0,088	0,160	0,083	0,114	0,036
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,270	n.d.	n.d.	n.d.	0,147
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	0,063	0,236	n.d.	n.d.	0,107	n.d.	n.d.	0,545	n.d.	0,778	0,276	0,833	0,156	0,251	0,190	0,730	0,218
Wiederfindung [%]	67	69	65	70	66	60	63	77	62	62	68	61	58	68	60	69	73	66	48
PCB-TEQ* [ppt]	0,28	0,09	0,09	0,10	0,18	0,25	0,21	0,13	0,17	0,25	0,08	2,48	0,42	0,81	1,57	1,07	0,18	0,22	0,92
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,16	0,34	0,11	0,42	0,36	0,77	0,29	2,20	0,56	1,57	0,10	0,16	0,26	0,71	0,08	0,41	0,15	2,90	0,11
WHO-TEQ* [ppt]	0,45	0,42	0,20	0,53	0,54	1,01	0,50	2,33	0,73	1,82	0,18	2,64	0,68	1,52	1,65	1,47	0,33	3,12	1,03

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	Heiligenkraut frisch 5 2004	Heiligenkraut frisch 5 2005	27505	28305	26106	29605	Oregano frisch 5 2004	Oregano frisch 5 2005	28405	26706	14206	29405	Pfefferminze frisch 5 2005	27805	Pfefferminze frisch 5 2006	26806	Pimpinelle frisch 5 2005	28005	29305	Rosmarin frisch 5 2004	28705	Salbei frisch 5 2006	26206	Salbei frisch 5 2005	29205	Schnittlauch frisch 5 (Nachbar) 2006	14106	
PCB 28 [ppt]	859	709	709	203	115	125	575	131	167	112	172	167	216	--	410	90	545	216	715	9230	9,230	99	227	207	207	198		
PCB 52 [ppt]	1016	759	759	177	115	160	742	121	147	78	133	147	161	--	256	87	655	87	884	3,990	105	105	105	105	180			
PCB 101 [ppt]	1360	259	259	300	300	170	1039	181	185	178	173	185	216	--	340	123	1356	123	1361	0,990	199	340	340	340	295			
PCB 138 [ppt]	2793	93	93	192	284	138	1183	131	183	260	157	178	178	--	304	122	1676	122	181	189,380	370	370	370	370	217			
PCB 153 [ppt]	3329	114	114	245	383	190	1395	172	253	360	194	253	184	--	349	152	2357	152	2878	14,370	217	400	400	400	282			
PCB 180 [ppt]	2005	38	38	77	140	65	716	56	83	155	76	83	64	--	117	51	969	51	1290	103,090	180	180	180	180	112			
Wiederfindung [%]	85	64	64	83	86	74	83	80	83	76	76	83	88	--	90	84	81	84	80	79	79	79	79	76	78			
PCB 77 [ppt]	50,510	9,320	9,320	7,490	12,070	3,260	23,420	2,640	2,640	6,210	5,180	--	3,200	5,710	7,550	--	--	--	32,530	3,990	0,770	9,230	9,230	9,230	7,770	7,880		
PCB 81 [ppt]	2,000	n.d.	n.d.	n.d.	0,300	n.d.	0,840	n.d.	0,840	0,180	0,220	--	n.d.	0,170	n.d.	--	--	--	0,990	0,990	0,400	0,400	0,400	0,400	n.d.	0,420		
PCB 126 [ppt]	5,900	74,910	74,910	93,990	3,060	9,820	4,460	17,070	17,070	1,540	1,020	--	41,340	0,940	40,160	--	--	--	5,400	5,400	2,490	2,490	2,490	2,490	66,160	1,510		
PCB 169 [ppt]	0,370	n.d.	n.d.	0,050	0,160	0,040	n.d.	0,020	0,020	0,120	0,090	--	0,040	0,080	n.d.	--	--	--	n.d.	n.d.	0,070	0,120	0,120	0,120	0,120	0,160		
PCB 105 [ppt]	236,360	14,670	14,670	43,290	20,520	12,900	108,710	17,460	18,080	18,910	16,310	18,080	43,460	--	96,730	11,700	184,070	11,700	189,380	14,370	23,890	23,890	23,890	23,890	26,450	23,160		
PCB 114 [ppt]	6,670	1,130	1,130	n.d.	n.d.	1,300	4,270	0,880	0,880	n.d.	0,910	1,350	3,550	--	4,950	1,710	28,820	1,710	11,950	2,630	0,970	n.d.	n.d.	n.d.	2,630	2,720		
PCB 118 [ppt]	873,640	72,150	72,150	111,240	83,050	55,270	435,000	60,080	60,080	90,770	61,800	73,810	107,860	--	192,330	41,560	731,210	41,560	768,810	67,590	105,100	105,100	105,100	105,100	103,090	92,210		
PCB 123 [ppt]	123,530	1,120	1,120	n.d.	n.d.	n.d.	3,190	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	16,210	5,600	84,680	5,600	132,990	13,290	13,290	13,290	13,290	13,290	n.d.	n.d.		
PCB 156 [ppt]	330,360	0,630	0,630	12,990	17,410	9,000	117,570	7,340	7,340	17,240	11,970	14,440	9,310	--	16,210	7,470	171,430	7,470	213,650	10,960	21,300	21,300	21,300	19,460	15,060			
PCB 157 [ppt]	40,960	1,220	1,220	1,960	4,100	1,510	13,650	1,190	1,190	3,080	2,170	2,440	1,840	--	4,040	1,490	18,010	1,490	21,340	3,880	2,570	3,060	3,060	3,060	2,860	2,660		
PCB 167 [ppt]	391,200	3,840	3,840	8,300	13,630	6,600	62,660	6,460	6,460	13,680	9,250	8,100	6,090	--	14,240	4,620	284,120	4,620	7,750	7,750	15,030	15,030	15,030	15,030	13,270	5,000		
PCB 189 [ppt]	30,420	n.d.	n.d.	n.d.	4,510	0,700	4,740	0,810	0,810	2,520	1,500	1,750	0,850	--	1,880	0,690	13,230	0,690	14,010	14,010	n.d.	60	60	60	2,130	1,270		
Wiederfindung [%]	48	53	53	43	53	53	52	54	54	61	51	--	56	59	60	--	--	--	51	61	61	60	60	47	50			
D 48 [ppt]	0,050	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,030	0,020	0,020	0,094	n.d.	0,040	0,040	0,040	0,143	0,012	0,010	0,012	0,020	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
D 54 [ppt]	0,590	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,050	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,228	n.d.	n.d.	n.d.	0,100	0,100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,053	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,050	0,032	0,032	n.d.	n.d.	0,043	0,060	0,060	0,183	n.d.	n.d.	n.d.	0,080	0,080	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,087	n.d.		
D 73 [ppt]	1,760	1,203	1,203	--	n.d.	n.d.	2,570	0,801	0,801	0,670	n.d.	n.d.	1,704	1,704	2,962	0,316	1,170	1,330	1,330	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,697		
D 75 [ppt]	0,740	2,732	2,732	--	0,686	2,098	1,200	1,410	1,410	0,974	8,379	4,451	5,148	5,148	3,782	1,195	0,880	0,910	0,910	7,799	3,174	3,174	3,174	1,569	10,508			
F 83 [ppt]	0,080	0,096	0,096	--	0,090	0,080	0,110	0,034	0,034	n.d.	n.d.	0,043	0,022	0,022	0,064	0,018	0,210	0,210	0,210	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,053	n.d.		
F 94 [ppt]	0,110	n.d.	n.d.	--	n.d.	0,015	0,050	0,027	0,027	n.d.	n.d.	n.d.	0,022	n.d.	n.d.	n.d.	0,040	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
F 114 [ppt]	0,190	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	0,090	0,014	0,014	n.d.	n.d.	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	0,016	0,030	0,030	0,030	0,090	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,027	n.d.		
F 118 [ppt]	2,520	n.d.	n.d.	--	n.d.	0,018	0,030	n.d.	0,024	n.d.	n.d.	0,024	0,047	n.d.	n.d.	0,010	0,070	0,070	0,070	0,070	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,040	n.d.		
F 121 [ppt]	0,330	n.d.	n.d.	--	n.d.	0,016	0,050	n.d.	0,020	n.d.	n.d.	0,020	0,039	n.d.	n.d.	0,009	0,090	0,090	0,090	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,021	n.d.		
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 130 [ppt]	1,130	0,245	0,245	--	0,138	0,117	0,050	0,019	0,019	0,227	n.d.	0,182	0,296	0,296	0,071	0,091	0,240	0,240	0,410	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.		
F 131 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,104	0,227	n.d.	0,182	0,296	0,296	0,071	0,091	0,240	0,240	0,410	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	n.d.		
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,244	n.d.	0,310	0,407	0,407	0,797	0,197	0,040	0,040	0,300	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,106	n.d.	n.d.		
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	--	0,103	0,259	0,400	0,244	0,244	n.d.	n.d.	0,310	0,407	0,407	0,797	0,197	0,040	0,040	0,300	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,106	n.d.	n.d.		
Wiederfindung [%]	77	72	72	--	67	63	65	60	60	64	66	70	58	58	67	68	62	62	65	65	69	72	72	64	64	65		
PCB-TEQ* [ppt]	0,92	7,50	7,50	9,42	0,33	1,00	0,57	1,72	1,72	0,18	0,12	--	4,16	--	4,06	--	4,06	--	0,77	0,10	0,28	0,28	0,28	0,28	6,64	0,18		
Dioxin-TEQ* [ppt]	1,10	0,30	0,30	--	0,21	0,08	0,20	0,07	0,07	0,55	1,93	0,14	0,14	0,14	0,51	0,05	0,11	0,11	0,13	0,25	0,94	0,19	0,19	0,19	0,10	1,08		
WHO-TEQ* [ppt]	2,02	7,80	7,80	--	0,54	1,07	0,77	1,79	1,79	0,73	2,05	--	4,30	--	4,17	--	4,17	--	1,01	1,04	0,47	0,47	0,47	0,47	6,74	1,26		

\* upper bound

**Anhang VI**  
Messergebnisse der untersuchten Gewürze (etc.) von den verschiedenen Standorten bezogen auf gefriergetrocknetes Material

Labor-Nummer	28905	26406	26506	29005	27605	26306	28105	25906	29505	25806	Labor-Nummer	25306	25406	25506	25606	25706	27106
Gewürzsorte	Thymian frisch 5	Thymian frisch 5	Thymian II frisch 5	Waldmeister frisch 5	Weinraute frisch 5	Weinraute frisch 5	Ysop frisch 5	Ysop frisch 5	Zitronenmelisse frisch 5	Zitronenmelisse frisch 5	Gewürzsorte	Gras Trafo 5	Gras Trafo-100m 5	Gras Trafo-200m 5	Gras Trafo-400m* 5	Gras Trafo-500m 5	Schmieröl Schmieröl 5
Zustand	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	Zustand	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch	frisch
Standort	2004	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2006	2005	2006	Standort	2006	2006	2006	2006	2006	2006
Erntejahr	2004	2006	2006	2005	2005	2005	2005	2006	2005	2006	Erntejahr	2006	2006	2006	2006	2006	2006
PCB 28 [ppt]	684	161	79	278	101	105	242	67	191	191	PCB 28 [ppt]	126	99	72	66	64	1932
PCB 52 [ppt]	924	180	67	257	81	67	126	43	160	106	PCB 52 [ppt]	130	104	73	58	61	1702
PCB 101 [ppt]	1317	232	212	269	110	179	217	155	225	325	PCB 101 [ppt]	571	1258	291	168	175	3157
PCB 138 [ppt]	884	251	186	239	108	304	175	327	231	323	PCB 138 [ppt]	1217	2006	505	294	217	3669
PCB 153 [ppt]	1095	325	229	292	132	336	253	433	291	401	PCB 153 [ppt]	1550	3128	693	379	309	3695
PCB 180 [ppt]	499	122	96	111	40	170	76	187	122	173	PCB 180 [ppt]	591	599	362	167	114	--
Wiederfindung [%]	82	80	56	76	87	73	93	80	88	83	Wiederfindung [%]	87	85	81	87	85	84
PCB 77 [ppt]	16,080	3,560	5,350	3,180	2,720	11,170	3,250	6,810	7,370	4,120	PCB 77 [ppt]	41,750	34,400	12,490	8,360	6,520	93,020
PCB 81 [ppt]	0,610	0,200	0,230	n.d.	n.d.	0,380	n.d.	n.d.	n.d.	0,270	PCB 81 [ppt]	1,190	0,360	0,270	0,260	0,220	9,670
PCB 126 [ppt]	3,690	36,150	1,890	19,820	10,070	2,970	13,910	1,480	505,250	1,530	PCB 126 [ppt]	9,440	10,620	5,110	2,600	2,100	17,600
PCB 169 [ppt]	n.d.	0,060	0,090	n.d.	0,020	0,180	n.d.	0,120	0,220	0,080	PCB 169 [ppt]	0,460	0,370	0,370	0,140	0,100	2,510
PCB 105 [ppt]	89,660	21,250	14,940	28,100	10,710	18,750	53,750	21,470	15,930	18,290	PCB 105 [ppt]	107,340	56,710	25,130	18,400	17,000	827,960
PCB 114 [ppt]	5,460	1,170	1,670	4,410	0,830	n.d.	3,660	2,170	2,260	2,110	PCB 114 [ppt]	9,730	4,300	1,890	2,120	1,190	96,280
PCB 118 [ppt]	389,060	82,000	73,510	94,890	38,610	81,800	114,890	100,910	66,280	75,820	PCB 118 [ppt]	362,870	480,120	120,550	82,210	73,570	2185,770
PCB 123 [ppt]	3,010	n.d.	0,690	n.d.	n.d.	1,030	n.d.	n.d.	0,550	n.d.	PCB 123 [ppt]	1,610	1,400	0,750	0,600	n.d.	n.d.
PCB 156 [ppt]	81,240	17,350	15,080	16,450	4,960	15,620	9,680	21,620	14,530	18,600	PCB 156 [ppt]	74,770	68,360	30,640	16,220	13,160	--
PCB 157 [ppt]	8,750	2,950	2,340	2,860	3,470	3,470	1,690	4,050	2,660	3,510	PCB 157 [ppt]	13,230	10,320	6,110	3,160	2,070	--
PCB 167 [ppt]	26,860	11,830	8,480	10,840	3,570	12,640	8,740	23,150	10,950	20,730	PCB 167 [ppt]	77,090	87,380	27,900	18,660	13,270	270,650
PCB 189 [ppt]	2,900	1,640	2,080	1,460	0,420	1,670	0,830	3,760	1,540	2,160	PCB 189 [ppt]	5,950	3,650	3,930	1,940	0,990	--
Wiederfindung [%]	52	49	22	76	61	53	61	72	29	67	Wiederfindung [%]	69	69	77	66	67	16
D 48 [ppt]	0,040	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,042	0,025	--	n.d.	n.d.	D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,838
D 54 [ppt]	0,060	0,025	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,076	n.d.	n.d.	D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	0,035	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,049	0,108	n.d.	n.d.	D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	0,057	n.d.	n.d.	0,014	n.d.	0,038	0,108	n.d.	n.d.	D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	2,070	0,044	0,060	n.d.	0,014	n.d.	0,018	0,062	n.d.	n.d.	D 73 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,313
D 75 [ppt]	1,520	1,778	1,416	1,979	0,435	0,826	0,604	1,339	n.d.	1,549	D 75 [ppt]	0,748	n.d.	0,339	n.d.	n.d.	36,416
F 83 [ppt]	0,090	0,074	0,065	0,147	0,953	0,570	1,985	1,595	4,543	3,351	F 83 [ppt]	1,410	0,608	0,419	0,676	0,457	98,359
F 94 [ppt]	n.d.	0,026	n.d.	n.d.	n.d.	0,078	0,018	0,043	0,061	n.d.	F 94 [ppt]	0,081	0,048	0,043	n.d.	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	0,070	0,051	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,008	n.d.	n.d.	n.d.	F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	0,100	0,040	n.d.	0,109	0,020	n.d.	0,011	n.d.	n.d.	n.d.	F 118 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,432
F 121 [ppt]	n.d.	0,043	n.d.	0,088	0,013	n.d.	0,042	n.d.	n.d.	n.d.	F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,899
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,001
F 130 [ppt]	0,270	0,020	n.d.	n.d.	n.d.	0,086	0,007	0,235	n.d.	0,358	F 130 [ppt]	0,103	0,058	0,065	0,058	n.d.	1,070
F 131 [ppt]	0,270	0,201	0,142	0,325	0,060	n.d.	0,129	0,235	0,130	n.d.	F 131 [ppt]	0,103	0,058	0,065	0,058	n.d.	9,714
F 134 [ppt]	0,520	0,384	0,175	0,676	0,137	n.d.	n.d.	0,108	n.d.	0,397	F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	0,520	0,384	0,175	0,676	0,137	n.d.	0,172	0,108	n.d.	0,397	F 135 [ppt]	0,090	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,998
Wiederfindung [%]	64	58	45	63	70	71	65	70	34	69	Wiederfindung [%]	76	74	73	70	65	53
PCB-TEQ* [ppt]	0,51	3,64	0,14	2,01	1,02	0,32	1,42	0,18	50,55	0,18	PCB-TEQ* [ppt]	1,05	1,17	0,55	0,28	0,23	2,27
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,21	0,12	0,23	0,53	0,05	0,30	0,09	0,28	0,90	0,20	Dioxin-TEQ* [ppt]	0,21	0,15	0,14	0,18	0,42	6,72
WHO-TEQ* [ppt]	0,72	3,76	0,37	2,54	1,07	0,62	1,51	0,45	51,45	0,38	WHO-TEQ* [ppt]	1,26	1,32	0,69	0,46	0,65	8,99

\* upper bound

### Anhang VII Messergebnisse der analysierten Proben zur Untersuchung von Extrakten

Labor-Nummer	25304	25204	3305	39205	39305	33204	40405	40505	40605	40705	33405	38305	39405	39505	40005	40105	40205	40305
Gewürzsorte Zustand	Macis	Paprika	Paprika	Pf W gem.	Pf W gem.	Pfeffer	Pfeffer	Pfeffer	Pfeifer	Pfeffer	Coriander	Ingwer	Ingwer	Ingwer	Ingwer	Ingwer	Ingwer	Ingwer
Standort	Extrakt Samen	Extrakt Frucht	Extrakt Frucht	Rohware Frucht	Rückstand Frucht	Extrakt Frucht	Rohware Frucht	Rückstand Frucht	Extrakt Frucht	Öl Frucht	Extrakt Frucht	Rohextrakt Wurzel	Extraktion/Ag Wurzel	Rückstand Wurzel	Rohware Wurzel	Rückstand Wurzel	Extrakte Wurzel	Öl Wurzel
Erntejahr	--	1921 1202 973	1081 603 1001	1279 210 770	22 21 19	519 399 427	253 189 129	149 105 207	1397 1015 --	189 124 128	1573 848 668	-- -- --	40 45 24	19 21 16	104 46 30	45 28 22	496 324 244	303 234 236
Wiederfindung [%]	--	57	64	79	90	68	67	43	270	33	159	--	15	5	9	12	--	--
PCB 28 [ppt]	--	1921	1081	1279	22	519	253	149	1397	189	1573	--	40	19	104	45	496	303
PCB 52 [ppt]	--	1202	603	210	21	399	189	105	1015	124	848	--	45	21	46	28	324	234
PCB 101 [ppt]	--	973	1001	770	19	427	129	207	--	128	668	--	24	16	30	22	244	236
PCB 138 [ppt]	--	789	844	45	10	159	111	122	755	62	302	--	31	12	17	19	202	280
PCB 153 [ppt]	--	642	981	50	15	197	133	196	799	88	389	--	14	23	25	296	429	280
PCB 180 [ppt]	--	212	314	16	6	68	46	43	270	33	159	--	15	9	12	--	--	--
Wiederfindung [%]	--	57	64	79	90	68	67	43	270	33	159	--	15	5	9	12	--	--
PCB 77 [ppt]	--	75,435	64,050	4,560	0,380	20,980	11,185	1,990	70,800	2,300	20,480	5,410	1,390	0,310	0,775	0,595	8,545	6,745
PCB 81 [ppt]	--	16,130	6,300	0,310	n.d.	1,190	0,435	0,150	3,570	n.d.	0,890	1,190	0,080	n.d.	0,040	0,040	0,545	0,490
PCB 126 [ppt]	--	21,040	7,560	0,450	n.d.	3,050	1,340	0,090	9,920	n.d.	1,560	1,190	0,090	n.d.	0,080	0,090	0,890	0,885
PCB 169 [ppt]	--	2,100	1,080	n.d.	n.d.	0,140	0,040	n.d.	0,305	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,020	0,020	0,090	n.d.
PCB 105 [ppt]	--	95,755	121,050	11,370	1,660	43,890	34,315	12,600	373,890	11,280	64,490	--	3,130	1,610	3,120	2,640	55,150	48,770
PCB 114 [ppt]	--	170,805	n.d.	n.d.	n.d.	14,180	n.d.	2,280	n.d.	n.d.	n.d.	--	4,000	0,310	0,675	0,310	n.d.	n.d.
PCB 118 [ppt]	--	302,585	465,780	34,310	7,260	127,680	94,675	51,915	583,140	35,630	207,640	--	10,830	6,360	10,820	9,595	108,480	97,560
PCB 123 [ppt]	--	15,820	62,480	0,850	0,810	23,850	11,240	15,240	32,730	1,580	36,770	--	1,930	0,960	1,340	1,165	115,960	98,860
PCB 156 [ppt]	--	32,325	71,160	3,830	1,250	31,770	10,535	6,270	81,250	5,990	23,100	--	2,040	0,740	1,370	1,750	--	--
PCB 157 [ppt]	--	6,200	18,410	0,830	n.d.	3,150	1,900	0,770	13,660	n.d.	n.d.	--	0,380	0,110	0,210	0,210	--	--
PCB 167 [ppt]	--	64,530	114,330	5,350	1,720	26,390	18,305	19,650	118,345	6,400	45,760	--	1,420	0,520	0,690	0,925	7,990	14,185
PCB 189 [ppt]	--	6,760	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,540	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	--	0,350	0,200	0,260	0,345	59	70
Wiederfindung [%]	--	9	33	47	67	18	33	61	9	59	59	67	70	63	69	76,5	59	--
D 48 [ppt]	0,020	4,789	0,694	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,928	n.d.	n.d.	n.d.	0,007	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	0,160	4,734	0,786	--	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	0,090	1,800	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	0,600	1,781	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	0,330	4,480	n.d.	--	n.d.	0,664	n.d.	n.d.	1,302	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	4,554	30,054	15,682	--	n.d.	22,486	3,489	0,245	24,211	n.d.	17,615	3,644	n.d.	0,416	0,362	6,158	3,942	
D 75 [ppt]	55,560	141,589	351,603	--	0,758	1119,595	157,097	0,825	1541,103	9,854	95,455	9,148	0,783	0,355	0,582	33,724	44,981	
F 83 [ppt]	0,060	36,963	6,937	--	n.d.	0,104	0,056	n.d.	0,244	n.d.	0,204	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,096	0,096	0,073
F 94 [ppt]	0,140	16,868	3,444	--	n.d.	n.d.	0,058	n.d.	0,408	n.d.	0,310	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	0,120	16,836	3,444	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,408	n.d.	0,310	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	0,530	7,595	2,738	--	--	0,444	0,072	n.d.	0,212	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,014	0,294	0,156	
F 121 [ppt]	0,710	6,893	1,544	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,065	n.d.	0,008	n.d.	0,119	0,094	
F 124 [ppt]	n.d.	1,398	0,585	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,056	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 130 [ppt]	0,760	5,676	1,207	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,056	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
F 131 [ppt]	17,740	13,601	7,127	--	n.d.	0,517	0,221	n.d.	1,046	n.d.	n.d.	0,025	n.d.	0,020	0,025	0,389	0,241	
F 134 [ppt]	0,340	1,530	n.d.	--	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	8,890	27,249	24,934	--	n.d.	1,567	0,268	n.d.	2,214	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,030	n.d.	0,444	0,357	
Wiederfindung [%]	42	34	58	--	73	60	64	59	48	70	68	73	73	67	81	66	75	75
PCB-TEQ* [ppt]	--	2,28	0,89	0,05	0,00	0,34	0,16	0,02	1,15	0,01	0,20	--	0,01	0,00	0,01	0,27	0,23	
Dioxin-TEQ* [ppt]	0,79	25,60	5,15	--	0,28	1,13	0,33	0,09	1,72	0,42	1,26	1,28	0,09	0,08	0,05	0,65	0,44	
WHO-TEQ* [ppt]	--	27,88	6,03	--	0,28	1,48	0,48	0,10	2,87	0,43	1,46	--	0,10	0,08	0,06	0,95	0,67	

\* upper bound

**Anhang VII**  
Messergebnisse der analysierten Proben zur Untersuchung von Extrakten

Labor-Nummer	38905	39105	39005	25304	1705	5905	33705	38605	31506	31606	31706	31806	31906
Gewürzsorte	Macis	Macis	Macis	Macis	Macis	Macis	Macis	Macis	Rosmarin Rohware	Stabilolon	Stabilolon	Stabilolon	Stabilolon
Zustand													
Standort	Rohware	Rückstand	Extrakt	Extrakt roh	Oleoin-Zukauf	Extrakt roh	Extrakt roh	Extrakt roh	Kräuter	Extrakt	Extrakt	Extrakt	Extrakt
Erntejahr	Samen	Samen	Samen	Samen	Samen	Samen	Samen	Samen	Blatt	Extrakt	Extrakt	Extrakt	Extrakt
PCB 28 [ppt]	36	46	149	303	275	322	1	486	427	294	340	488	356
PCB 52 [ppt]	68	86	363	436	478	485	481	171	171	234	244	374	407
PCB 101 [ppt]	67	87	481	379	462	432	462	552	171	408	428	684	704
PCB 138 [ppt]	82	108	545	508	649	649	572	151	151	367	425	690	682
PCB 153 [ppt]	120	156	806	667	832	832	808	1053	208	547	570	934	886
PCB 180 [ppt]	--	70	--	--	--	--	--	--	87	224	243	375	369
Wiederfindung [%]	33	32	34	41	40	32	33	36	70	82	53	43	48
PCB 77 [ppt]	1,550	1,630	9,150	10,750	8,030	12,160	10,850	12,000	5,505	7,750	9,485	25,335	24,580
PCB 81 [ppt]	0,100	0,120	0,440	0,520	0,410	0,410	0,850	1,170	0,410	1,150	1,005	1,765	1,275
PCB 126 [ppt]	0,185	0,245	0,810	0,960	1,490	1,590	5,430	1,620	1,540	1,010	1,175	5,000	3,860
PCB 169 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,155	0,365	0,185	0,670	0,415
PCB 105 [ppt]	7,985	9,385	54,290	49,970	40,670	54,870	54,630	56,720	17,020	33,595	41,905	84,205	105,080
PCB 114 [ppt]	3,380	2,300	23,560	16,350	7,970	17,630	10,470	9,560	1,880	4,695	4,415	10,700	15,000
PCB 118 [ppt]	31,145	39,430	220,950	177,480	168,270	217,420	222,240	274,650	63,290	144,320	170,630	282,480	330,800
PCB 123 [ppt]	38,500	43,520	n.d.	202,190	8,130	259,070	n.d.	303,470	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PCB 156 [ppt]	n-d	10,050	--	--	n.d.	n.d.	--	--	9,875	27,110	32,855	37,015	35,540
PCB 157 [ppt]	--	1,390	--	22,260	--	--	--	--	2,225	4,205	4,770	7,980	8,795
PCB 167 [ppt]	4,725	5,420	31,060	20,370	21,570	28,740	31,100	41,210	6,645	15,845	14,995	21,050	22,395
PCB 189 [ppt]	--	1,310	--	--	--	--	--	--	1,745	6,205	6,090	7,870	n.d.
Wiederfindung [%]	33,5	34	30	33	43	33	34	33	36	43	46	22	27
D 48 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 54 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 66 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 67 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 70 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D 73 [ppt]	1,399	14,267	6,272	40,529	12,612	8,785	10,051	6,701	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,721
D 75 [ppt]	2,683	72,400	9,236	475,094	55,966	22,078	27,959	10,777	0,774	17,682	5,238	3,052	2,601
F 83 [ppt]	0,835	0,124	0,280	n.d.	0,647	n.d.	0,263	0,473	0,076	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 94 [ppt]	0,219	n.d.	n.d.	n.d.	0,213	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 114 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 118 [ppt]	0,047	n.d.	n.d.	0,193	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,050	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 121 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,248	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 124 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 130 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	0,272	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F 131 [ppt]	0,074	0,142	n.d.	3,343	0,735	0,510	0,410	0,344	0,077	0,316	0,480	n.d.	0,165
F 134 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	7,022	0,793	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,274	1,242	n.d.	n.d.
F 135 [ppt]	n.d.	n.d.	n.d.	49	38	34	36	35	66	65	66	37	39
Wiederfindung [%]	31	29	29	49	38	34	36	35	66	65	66	37	39
PCB-TEQ* [ppt]	0,12	0,09	0,24	0,25	0,27	0,31	0,72	0,35	0,17	0,14	0,16	0,57	0,47
Dioxin-TEQ* [ppt]	1,11	0,42	1,28	1,19	1,48	1,59	1,08	0,96	0,19	0,95	0,94	1,08	0,66
WHO-TEQ* [ppt]	1,23	0,51	1,52	1,43	1,75	1,90	1,80	1,31	0,37	1,09	1,10	1,65	1,13

\* upper bound