

Bestimmung der von der EU als prioritär eingestuften polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Lebensmitteln

Determination of the EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in food

Katja ZIEGENHALS, W. JIRA und K. SPEER¹

¹ Institut für Lebensmittelchemie, TU Dresden

Zusammenfassung

Für die Bestimmung der EFSA-PAK wurde an der BfEL in Kulmbach eine Analysenmethode entwickelt. Die Probenvorbereitung zur PAK-Analytik besteht aus beschleunigter Lösungsmittel-extraktion (ASE), Gelpermeationschromatographie (GPC) und Nachreinigung an einer Mini-kieselgelsäule, sowie einer gaschromatographischen Trennung mit anschließender Identifizierung und Quantifizierung mit Hilfe eines Massenspektrometers. Als Massenspektrometer stehen der BfEL am Standort Kulmbach zurzeit ein niedrigauflösendes Quadrupol-Massenspektrometer und ein hochauflösendes Sektorfeldgerät zur Verfügung. Diese zwei verschiedenen Arten von Massenspektrometern unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Trennprinzipien und weisen neben einem unterschiedlichen Auflösungsvermögen auch unterschiedliche Empfindlichkeiten auf. Beide Geräte können erfolgreich für die PAK-Analytik in Lebensmitteln eingesetzt werden. Die entwickelte Analysenmethode eignet sich für Untersuchungen der PAK-Gehalte in unterschiedlichen Matrices, wie Fleischwaren, Gewürze, Rauchkondensate, Öle und Därme. Um die Untersuchungsergebnisse beider Gerätetypen in ihrer quantitativen Aussage vergleichen zu können, wurden Proben aus dem EU-Ringversuch „PAK in Speiseölen“ und Gewürzproben von Bärlauch mittels GC/HRMS und GC/MSD gemessen. Mit den beiden Massenspektrometern konnten annähernd gleiche Ergebnisse erzielt werden.

Summary

At the BfEL Kulmbach an analytical method for the determination of the EFSA-PAH was developed. The clean-up steps in this method include accelerated solvent extraction (ASE), size exclusion chromatography (SEC) and chromatography on a small silica gel column. Afterwards the PAH compounds are separated by gas chromatography and detected and quantified with the help of a mass spectrometer. At the BfEL Kulmbach at present a low resolution quadrupol mass spectrometer and a high resolution magnetic sector mass spectrometer are available. These two different types of mass spectrometers differ in their principles of separation and show a different resolution and different sensitivities. Both mass spectrometers can be successfully used for the analysis of PAH in food. The developed analytical method is suitable for the determination of PAH contents in different matrices like meat products, spices, liquid smokes, edible oils and casings. In order to compare the analytical results of both mass spectrometers samples of the EU interlaboratory comparison 'PAH in edible oils' and spice samples of wood garlic were measured by GC/HRMS and GC/MSD. With both mass spectrometers comparable results were obtained.

Schlüsselwörter SCF-PAK – GC/MS – HRMS - MSD – Verordnung (EG) Nr. 208/2005

Key Words SCF-PAH – GC/MS – HRMS – MSD – Commission Regulation (EC) No 208/2005

Einleitung

Zu den Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) gehören bis zu 250 verschiedene Verbindungen, die zwei oder mehr kondensierte aromatische Kohlenstoffringe aufweisen. Einige von ihnen besitzen krebserrregende Eigenschaften. Sie entstehen hauptsächlich bei pyrolytischen Prozessen, insbesondere bei der Verbrennung von organischen Materialien bei Mangel an Sauerstoff. Auch andere lebensmittelverarbeitende Prozesse, wie z. B. Erhitzen, Trocknen oder Räuchern, können zum Eintrag von PAK führen.

Die bekannteste karzinogene PAK-Verbindung ist das Benzo[a]pyren (BaP),

welches bislang als Leitsubstanz verwendet wird.

Die Kommission empfiehlt eine genauere Ermittlung der Mengen von 15 als prioritär eingestuft PAK-Verbindungen, um die Eignung von Benzo[a]pyren als Marker überprüfen zu können. Von großer Bedeutung ist insbesondere das DIP, das in jüngster Zeit im Fokus des Interesses steht. Toxikologische Untersuchungen weisen darauf hin, dass Dibenzo[a,l]pyren, ein höheres kanzerogenes Potential besitzen könnte als Benzo[a]pyren (HIGGINBOTHAM *et al.*, 1993). Die EFSA empfiehlt zudem, das vom Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives (JECFA) als besonders relevant eingeschätzte Benzo[c]fluoren analytisch zu erfassen.

Tab. 1: Liste der 16 EFSA-PAK (15 SCF-PAK + 1 JECFA-PAK)

Benzo[a]-anthracen		BaA	Cyclopenta-(c,d)pyren		CPP
Benzo[a]-pyren		BaP	Dibenzo-[a,e]pyren		DeP
Benzo[b]-fluoranthen		BbF	Dibenzo-[a,h]pyren		DhP
Benzo(ghi)-perylen		BgP	Dibenzo-[a,i]pyren		DiP
Benzo[j]-fluoranthen		BjF	Dibenzo-[a,l]pyren		DIP
Benzo[k]-fluoranthen		BkF	Dibenzo(a,h)-anthracen		DhA
Benzo[c]-fluoren		BcF	Indeno(1,2,3-cd)pyren		IcP
Chrysen		CHR	5-Methyl-chrysen		5MC

Die 15 SCF-PAK und das BcF werden im Folgenden als EFSA-PAK bezeichnet und sind in Tabelle 1 dargestellt.

Rechtliche Grundlagen

Vor April 2005 regelte die Aromenverordnung die Gehalte an Benzo[a]pyren in geräucherten Fleischerzeugnissen. Bis zu diesem Zeitpunkt durfte in mit frischem Rauch geräucherten Fleischerzeugnissen bis zu 1 µg BaP/kg FM (§ 3, Abs. 3) enthalten sein. Des Weiteren durfte die zugeführte BaP-Menge durch Raucharomen in geräucherten Fleischerzeugnissen einen Wert von 0,03 µg BaP/kg FM (§ 2, Abs. 4) nicht überschreiten.

Seit dem 1. April 2005 ist die Verordnung EG-Nr. 208/2005 vom 4. Februar 2005 in Kraft. Sie legt unter anderem einen Höchstgehalt für Benzo[a]pyren in geräuchertem Fleisch und Fleischerzeugnissen von 5 µg/kg fest. Diese neuen Höchstgehalte führen zu einer Erhöhung der Benzo[a]pyren-Höchstgehalte für geräucherte Fleischerzeugnisse um einen Faktor 5 für Produkte, die mit frisch entwickeltem Rauch geräuchert wurden. Für Erzeugnisse, die mit Raucharomen behandelt wurden, wurde der Höchstgehalt um einen Faktor von ca. 167 erhöht.

Zusätzlich trat mit der Aromenverordnung vom 15.05.2006 ein neuer Grenzwert in Kraft. Laut dieser Neufassung der Aromenverordnung § 2, Abs. 4 dürfen Lebensmittel, denen durch Aromen mehr als 0,03 µg BaP/kg zugeführt wurden, gewerbsmäßig nicht in den Verkehr gebracht werden.

Entwicklung der Methode für die 16 EFSA-PAK

Beschleunigte Lösungsmittlextraktion

4-6 g homogenisierte Probe wird mit gleichen Teilen Trockenmaterial (poly(acrylic acid), partial sodium salt-graft-poly(ethylene oxide)) vermischt und in eine 33 ml Zelle, in der sich am Boden ein Glasfaser-Filter befindet, gefüllt. Dazu werden 50 µl von einem Quantifizierungs-

standard gegeben, der fluoridierte und isotope-markierte PAK-Verbindungen (5-Fluorbenzo[c]fluoren, Benzo[a]anthracen-¹³C₆, Chrysen-¹³C₆, 5-Methylchrysen-d₃, Benzo[b]fluoranthren-¹³C₆, Benzo[k]fluoranthren-¹³C₆, Benzo[a]pyren-¹³C₄, Benzo[g,h,i]perylen-¹³C₁₂, Dibenz[a,h]anthracen-d₁₄, Indeno(1,2,3-cd)pyren-d₁₂, Dibenz[a,e]pyren-¹³C₆, Dibenz[a,i]pyren-¹³C₁₂ und 13-Fluordibenz[a,l]pyren in Isooctan) beinhaltet. Die Extraktion wird mit einer ASE200 von Dionex (Sunnyvale, USA) durchgeführt. Als Extraktionsmittel wird n-Hexan verwendet. In der ersten Phase herrschen in der Zelle eine Temperatur von 100 °C und ein Druck von 100 bar. Diese Phase dauert 10 min. Danach werden die Zelle und die Leitungen mit 60 % des Volumens der Zelle gespült. Im Anschluss folgt eine zweite statische Phase mit den gleichen Bedingungen wie in der ersten Phase. Danach wird wieder gespült und 120 s mit Stickstoff die Lösungsmittelreste entfernt. Das Lösungsmittel des Extraktes wird im Stickstoffstrom bei 40 °C im Wasserbad abgedampft.

Gelpermeationschromatographie

Der getrocknete ASE-Extrakt wird in 4,5 ml Cyclohexan/Ethylacetat (50:50, v/v) gelöst und durch einen Teflon-Filter mit einer Porengröße von 1 µm filtriert. Die GPC-Säule (ID 25 mm) ist gefüllt mit einem Polystyrolgel (Bio-Beads SX3, Füllhöhe 42 cm). Die Proben eluieren bei einer Flussrate von 5 ml/min mit Cyclohexan/Ethylacetat (50:50 v/v). Verworfen werden die ersten 36 min. Die folgenden 29 min werden gesammelt. Im Anschluss wird die Probe am Rotationsverdampfer bis auf ein Volumen von ca. 1 ml eingengt und vorsichtig im Stickstoffstrom getrocknet.

Festphasenextraktion

Das trockene GPC-Eluat wird in 1 ml Cyclohexan gelöst und auf eine konditionierte Kieselgel-Kartusche (Supelclean LC-Si 6 ml (1 g)) überführt. Nach dem Spülen mit 1 ml Cyclohexan werden die PAK mit 10 ml Cyclohexan eluiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Eluat im Stickstoffstrom getrocknet.

Dieser Reinigungsschritt kann auch automatisiert durchgeführt werden mit einer modifizierten ASPEC Xli (KLEINHENZ *et al.*, 2006). Dieses System wurde zusätzlich mit Teflon-Schläuchen, Teflon-Trichtern und einem einsetzbaren Rack ausgestattet. Kieselgel, 12 h bei 550 °C getrocknet, wird mit 15 % Wasser aktiviert und dient als Festphasenmaterial. Davon werden 1 g in kommerziell erhältliche 8 ml SPE-Säulchen (ID 12 mm) eingefüllt. Die Säulen werden wie bei der manuellen Durchführung mit 3 ml Cyclohexan konditioniert und die Proben werden mit 10 ml eluiert.

Vorbereitung für die GC/MS-Analyse

Das trockene Eluat der Festphasenextraktion wird in 1 ml Isooctan gelöst und mit 50 µl eines PAK-Wiederfindungsstandards (Benzo[a]anthracen-d₁₂ und Benzo[a]pyren-d₁₂ in Isooctan) versetzt. Die Probe wird vorsichtig im Stickstoffstrom auf ein Volumen von etwa 50 µl eingengt. Blindwerte werden für jede Probensequenz simultan mitgeführt durch Einsatz von Trockenmittel anstatt von Probenmaterial. Gewürze werden nach derselben Methode aufgearbeitet. Hier beträgt die Einwaage jedoch nur 1-1,5 g. Alle Lösungsmittel werden mit Reinheitsgrad „für die Rückstandsanalyse“ verwendet.

GC/MS-Analyse

GC/HRMS-Analyse der PAK wird durchgeführt an einem HP 5890 II Gaschromatograph mit einem split/splitless Injektor. Im Gaschromatograph befindet sich eine VF-17ms Kapillarsäule (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) von VARIAN (Darmstadt, Germany). Als Trägergas dient Helium bei einem konstanten Druck von 27 psi. Die Injekortemperatur beträgt 300 °C. Injiziert wird jeweils 1 µl. Das Ofenprogramm beginnt bei 50 °C. Nach 1 Minute wird mit 25 °C/min auf 280 °C geheizt. Im Anschluss wird mit 1 °C/min auf 330 °C geheizt und diese Temperatur 30 min gehalten. Zur Quantifizierung dient ein VG Autospec (Waters, Manchester, UK), welches im EI bei 35 eV betrieben wird. Die Transferline-Temperatur und die Temperatur der Ionenquelle wurden bei 280 °C und 250 °C gehalten. Die Auflösung des Massenspektrometers

wird auf 10000 eingestellt (10 % Tal Definition). Die Messung erfolgt im SIR-Modus mit 4 Fenstern.

Für die **GC/MSD**-Analyse wird ein Agilent 7890 Gaschromatograph mit einem Agilent 5975 inert Massenselektiven Detektor gekoppelt. Als Trennsäule wird eine VF-17ms Kapillarsäule (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) von VARIAN (Darmstadt, Germany) verwendet. Helium mit einer Flussrate von 1 ml/min im konstanten Fluss-Modus wird als Trägergas genutzt. Bei einer Injekortemperatur von 325 °C wird jeweils 1 µl injiziert. Der Injektor wird im pulsed splitless-Modus betrieben. Das Ofenprogramm startet bei 50 °C und verbleibt eine Minute bei dieser Temperatur. Im Folgenden wird mit 30 °C/min auf 280 °C geheizt und anschließend mit 1 °C/min auf 340 °C. Am Ende wird mit 1,5 °C/min auf 350 °C geheizt und diese Temperatur 2 min gehalten. Das Massenspektrometer wird im SIM-Modus betrieben mit Elektronenstoßionisation bei 70 eV. Die Temperaturzonen der Ionenquelle und des Quadrupol betragen 300 und 150 °C. Die Transferleitung hat eine Temperatur von 310 °C.

Massenspektrometrie

Für die Analyse der PAK eignen sich mehrere Arten von Massenseparatoren. Im Folgenden werden zwei Massenspektrometer näher erläutert.

Quadrupol-Massenspektrometer (niedrigauflösendes MS)

Zunächst werden die Ionen ab der Quelle durch ein Potential beschleunigt und in den Raum zwischen vier Metallstäben, die als Elektroden dienen, gelenkt. Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe sind elektrisch miteinander verbunden, wobei ein Paar an den positiven und ein Paar an den negativen Pol einer variablen Gleichspannungsquelle angeschlossen ist. Zusätzlich werden variable Hochfrequenz-Wechselspannungspotentiale an jedem Paar angelegt. Diese Spannungspotentiale sind um 180° phasenverschoben. Dies führt dazu, dass sich Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis je nach Stärke der anliegenden elektrischen

Felder auf stabilen oder instabilen Flugbahnen bewegen. Durch Variation der Parameter können nacheinander Ionen mit unterschiedlichen Masse-Ladungs-Verhältnissen den Quadrupol auf stabilen Bahnen verlassen und gelangen zum Detektor (Abb. 1).

Der Quadrupol ist ein sehr kompaktes und robustes Gerät mit kurzen Scanzeiten, besitzt aber ein begrenztes Auflösungsvermögen (Einheitsauflösung) und ist für die PAK-Analytik ca. um den Faktor 2 unempfindlicher als das von uns genutzte Sektorfeld-Massenspektrometer.

Sektorfeld-Massenspektrometer (hochauflösendes MS)

Bei einem Sektorfeldgerät werden die Ionen im elektrischen Feld beschleunigt und im magnetischen Feld auf Grund ihres m/z -Verhältnisses unterschiedlich stark abgelenkt. Je nach Ablenkung können nur bestimmte Ionen den Ausgangsspalt passieren.

Eine Doppelfokussierung wird durch Kombination elektrostatischer und magnetischer Felder erreicht. Das elektrostatische Feld führt zu einer Energiefokussierung und somit zu einer Verbesserung der Auflösung. Der Aufbau eines Sektorfeld-MS (doppelfokussierendes MS) ist in Abbildung 2 dargestellt.

Diese Geräte zeichnen sich durch eine sehr hohe Empfindlichkeit aus, sind jedoch teuer in ihrer Anschaffung und Wartung.

Beide Massenspektrometer sind über einen großen Bereich linear (1/5-1000 $\mu\text{g/l}$), wobei der MSD etwas bessere Werte für die Regression erzielt. Die *Linearität* für beide Massenspektrometer ist in den folgenden Abbildungen 3 und 4 stellvertretend für BaA, BaP und DIP dargestellt.

Da die Empfindlichkeit für beide angewendeten Massenseparatoren unterschiedlich ist, ergeben sich auch verschiedene Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, die wie folgt definiert sind:

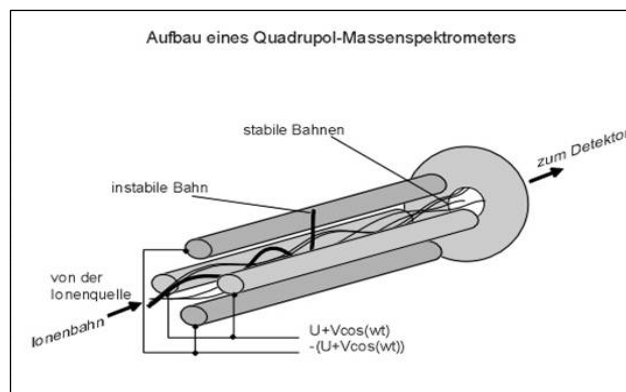


Abb. 1: Quadrupol-MS

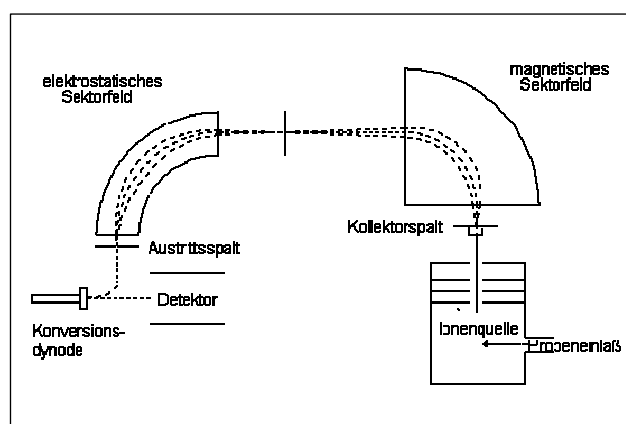


Abb. 2: Sektorfeld-MS

Nachweisgrenze (LOD – limit of detection)

kleinste Konzentration eines Analyten in einer Probe, die qualitativ noch erfasst werden kann

Bestimmungsgrenze (LOQ – limit of quantification)

kleinste Konzentration eines Analyten in einer Probe, die quantitativ bestimmt werden kann (3 x LOD)

Die Empfindlichkeit der PAK-Messungen bei den von uns genutzten Systemen steigt vom MSD zum HRMS etwa um den Faktor 2. Da einzelne PAK leichter bzw. empfindlicher zu detektieren sind als andere, wurden die PAK in zwei Gruppen eingeteilt:

1. BcF, BaA, CHR, CPP, 5MC, BbF, BkF, BjF, BaP, BgP
2. DhA, IcP, DIP, DeP, DiP, DhP

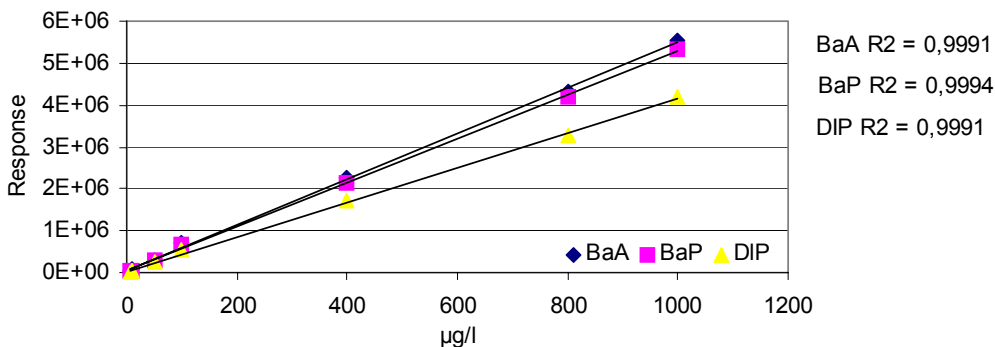


Abb. 3: Linearität des MSD (Bereich 5-1000 µg/l)

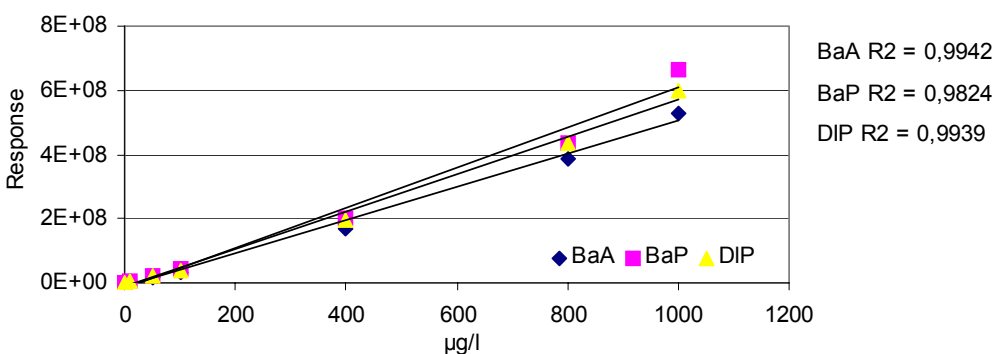


Abb. 4: Linearität des HRMS (Bereich 1-1000 µg/l)

Als Beispiel für den LOD in Fleischwaren, die mit dem HRMS gemessen werden, wurden folgende Werte ermittelt: 0,003 µg/kg (Gruppe 1) und 0,01 µg/kg (Gruppe 2). Da bei Gewürzen eine geringere Einwaage verwendet wird, liegt demzufolge auch der LOD höher (siehe Tab. 2). Betrachtet man die Nachweis- und Be-

stimmungsgrenzen im Hinblick auf den in der Neufassung der Aromenverordnung verankerten Höchstgehalt von 0,03 µg/kg, so lässt sich feststellen, dass die LRMS-Analysen von PAK in Gewürzen und zum Teil auch in Fleischwaren an der Grenze des LOQ durchgeführt werden.

Tab. 2: LOD und LOQ der verschiedenen PAK in Gewürzen und Fleischwaren [µg/kg]

	Gewürze (Einwaage 1-1,5 g)			
	MSD		HRMS	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Gruppe 1	0,02	0,06	0,01	0,03
Gruppe 2	0,06	0,18	0,03	0,09
	Fleischwaren (Einwaage 5 g)			
	MSD		HRMS	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Gruppe 1	0,01	0,03	0,003	0,01
Gruppe 2	0,02	0,06	0,01	0,03

Anwendung beider Massenspektrometer

Um beide Massenspektrometer miteinander zu vergleichen, wurden Proben aus dem vom Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) in Geel (Belgien) durchgeführten EU-Ringversuch „PAK in Speiseölen“ mit beiden Massenseparatoren gemessen. Die Untersuchungen von drei gespikten und einem kontaminierten Pflanzenöl aus dem Ringversuch ergaben sehr gute Übereinstimmungen mit den tatsächlichen Konzentrationen, wobei mit den beiden Massenspektrometern annähernd gleiche Ergebnisse erzielt werden konnten. Stellvertretend hierfür sind die ermittelten Werte von gespiktem Sonnenblumenöl in Tabelle 3 aufgeführt.

Des Weiteren wurden Realproben von 3 Bärlauch-Gewürzen an beiden Geräten analysiert. Auch hier konnten übereinstimmende Werte erzielt werden (Abb. 5).

Tab. 3: Vergleich von HRMS und MSD bei dotiertem Sonnenblumenöl [µg/kg]

	Material1: dotiertes Sonnenblumenöl		
	HRMS	MSD	zugesezte Konz.
Benzo[a]anthracen	0,9	0,8	0,9
Benzo[a]pyren	1,0	0,8	0,8
Benzo[b]fluoranthen	6,3	6,3	6,3
Benzo[c]fluoren	1,6	1,4	1,4
Benzo[ghi]perylen	8,6	9,2	8,9
Benzo[j]fluoranthen	2,8	2,7	2,5
Benzo[k]fluoranthen	1,0	0,7	0,8
Chrysen	1,1	1,0	1,1
Cyclopenta[cd]pyren	7,1	8,2	6,2
Dibenzo[a,e]pyren	2,0	1,6	1,6
Dibenzo[a,h]anthracen	1,3	1,0	1,0
Dibenzo[a,h]pyren	1,1	1,7	0,8
Dibenzo[a,i]pyren	1,0	0,6	0,6
Dibenzo[a,l]pyren	7,3	7,0	7,0
Indeno[123cd]pyren	1,9	1,6	1,7
5-Methylchrysen	1,0	0,7	0,9

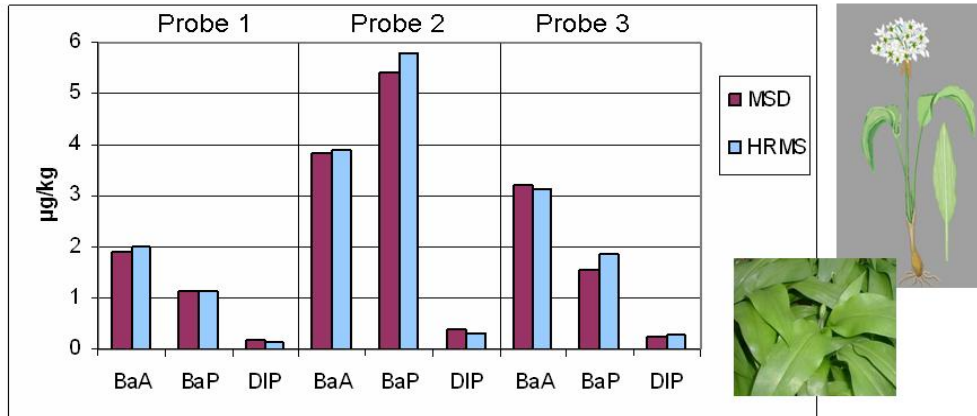


Abb. 5: Vergleich beider GC/MS-Systeme anhand von Bärlauchproben

Ausblick

Mit Hilfe der entwickelten Analysenmethode ist es möglich, alle EFSA-PAK zu analysieren. Dies ist für mehrere Matrices möglich. Für die massenselektive Detektion stehen mehrere Gerätetypen zur Verfügung. Diese Massenseparatoren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Trennprinzipien. Ihre Vor- und Nachteile sind

durch ihre Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen und Kosten charakterisiert.

Dass sowohl das hochauflösende GC/MS-System als auch der niedrigauflösende massenselektive Detektor für die PAK-Analytik in Lebensmitteln geeignet sind, wurde durch Vergleichsmessungen an beiden Geräten sichergestellt. Dafür wurden Speiseöle (3 gespikte Öle und 1

natives Öl) aus einem EU-Ringversuch sowie Gewürzproben an beiden Systemen injiziert und die Daten ausgewertet. Dieser Vergleich soll mit Hilfe von an der BfEL Kulmbach hergestellten PAK-Referenzmaterialien von Fleischerzeugnissen fortgesetzt werden. Dieser Test liefert gleichzeitig Aussagen über Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode.

Betrachtet man die BaP-Höchstmenge von 0,03 µg/kg FM in Lebensmitteln, die durch die Neufassung der Aromenverordnung festgelegt wurde, im Hinblick auf die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von BaP in Fleischerzeugnissen und Gewürzen, lässt sich erkennen, dass die Bestimmungsgrenzen und der Höchstgehalt sehr eng beieinander liegen. Dies könnte des Weiteren die Aussage, ob ein Lebensmittel verkehrsfähig ist, deutlich erschweren, zumindest wenn der Gehalt verschiedener Lebensmittel ohne Zusatz an Raucharomen einen Wert von 0,03 µg BaP/kg FM bereits übersteigt.

Literatur

Empfehlung der Kommission vom 4. Februar 2005 über die genauere Ermittlung der Mengen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in bestimmten Lebensmitteln

Higginbotham, S., Ramakrishna, N., Johanson, S., Rogan, E., Cavalieri, E., 1993: Tumor-initiating activity and carcinogenicity of dibenzo [a,l]pyrene versus 7,12-dimethylbenz[a]anthracene and benzo[a]pyrene at low-doses in mouse skin. *Carcinogenesis* 14, 875-878

Summary and Conclusion of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Sixty-Fourth meeting, Rome, 8-17 February 2005, JECFA/64/SC

Verordnung (EG) Nr. 2065/2003 über Raucharomen zur tatsächlichen oder beabsichtigten Anwendung in oder auf Lebensmitteln

Verordnung (EG) Nr. 208/2005 der Kommission vom 4. Februar 2005 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 466/2001 im Hinblick auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

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* Volume 50, Issue 4-5, April 2006, S. 362-367