Gensler, M. (2007) Mitteilungsblatt der Fleischforschung Kulmbach 46, Nr. 176, 85-92

Polybromierte Diphenylether (PBDE) in tierischen Lebensmitteln – Methode und Ergebnisse

Polybrominated diphenyl ether (PBDE) in animal food – Method and results

M. GENSLER

Zusammenfassung

Aufgrund strenger Flammschutzvorschriften für Gegenstände des täglichen Gebrauches werden PBDE eingesetzt und gelangen dadurch auch in Umwelt und Lebensmittel, wo sie sich aufgrund ihrer Persistenz anreichern, so dass in der Folge auch eine Kontamination des Menschen erfolgt. Es ist somit notwendig, diese Schadstoffe analytisch erfassen zu können. Deshalb wird eine Methode zur Bestimmung der PBDE in tierischen Lebensmitteln sowie deren Evaluierung vorgestellt. Die Methode besteht aus Probenextraktion, einem Clean up und der gaschromatographisch/massenspektrometrischen Analyse mit Isotopenverdünnungstechnik. Des Weiteren werden mittels der Methode analysierte PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen in Fisch, Rind, Huhn und Ei präsentiert.

Summary

There exist strict guidelines with respect to flame retardation for consumer goods, the reason why PBDE are applied. From there they are transferred to environment and food, where they accumulate as a consequence of their persistence. Subsequently contamination of man also happens. It is therefore absolutely necessary to have methods available for the determination of these contaminants in different matrices. A method for analysis of PBDE in animal food and its evaluation are presented. The method consists of sample extraction, clean up process and GC/MS-analysis with isotope dilution technique. Additionally, PBDE-congener concentrations and distribution for fish, cattle, chicken and egg are presented.

Schlüsselwörter	PBDE – GC/MS – HRMS – Lebensmittel – Flammschutzmittel
Key Words	PBDE – GC/MS – HRMS – food – flame retardants

Einleitung

Viele Staaten haben für Güter des täglichen Gebrauchs strenge Flammschutzvorschriften erlassen. Polybromierte Diphenylether werden deshalb – als eine dominierende Gruppe der Flammschutzmittel – in einer Vielzahl solcher Produkte, zum Beispiel in Computern, Fernsehgeräten, Polstermöbeln und Textilien, mit Gewichtsanteilen bis zu 30 % verwendet (HALE *et al*., 2002). Der Einsatz von PBDE ist von 1970 ausgehend bis in die Gegenwart kontinuierlich angestiegen, und der derzeitige Verbrauch liegt weltweit bei ca. 70 000 t jährlich (Bromine Science and Environmental Forum, 2003).

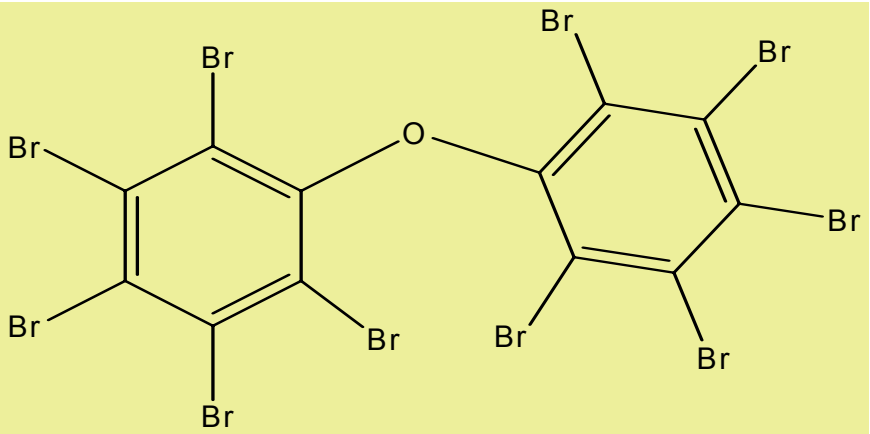
In der Industrie werden PBDE in Form dreier Produkte eingesetzt (ALAEE *et al*., 2003). Das Penta-Produkt besteht aus BDE 47, 99, 100, 153 und 154 (HALE *et al*., 2001; SJÖDIN *et al*., 1998), das Octa-Produkt aus verschiedenen hexa- bis nonabromierten Kongeneren und das Deka-Produkt nahezu ausschließlich aus dem dekabromierten Kongener, BDE 209 (ALAEE *et al*., 2003). Gemäß EG-Richtlinie 76/769/EEC (24. Novelle/2003/11/EC) vom 06. Februar 2003 ist in Europa die Verwendung und der Handel mit dem Penta- und Octa-Gemisch wie auch mit Produkten, die diese Stoffe enthalten, verboten. Somit wird zurzeit nahezu ausschließlich das Deka-Produkt verwendet.

Von den PBDE (Abb. 1) existieren theoretisch 209 Kongenere, die zur Unterscheidung entsprechend der Bromanzahl fortlaufend nummeriert werden. Relevant bezüglich Toxizität und Vorkommen in der Umwelt bzw. Nahrungskette sind vor allem 8 Kongenere – BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 und 209 –, auf die auch ein geplantes EU-Monitoring fokussiert (Scientific panel on contaminants in the food chain, 2006).

Durch Herstellung, Verarbeitung und Gebrauch der mit PBDE behandelten Gegenstände sowie durch Müllverbrennung und -endlagerung gelangen die PBDE in die Umwelt. Aufgrund ihrer Lipophilie und Persistenz reichern sie sich in der Nahrungskette an, wodurch auch eine Kontamination des Menschen möglich wird. Im Gegensatz zu Dioxinen und PCB, wo Anwendungsverbote und geeignete Maßnahmen zur Vermeidung eine allmähliche Absenkung der Gehalte bewirken, geht der Trend bei den PBDE-Gehalten kontinuierlich nach oben. Aufgrund der langen Halbwertszeiten, v. a. der niederbromierten Kongenere, wird diese Stoffgruppe auch noch für Jahrzehnte Probleme bereiten.

PBDE zeigen bei Aufnahme neurotoxische Wirkungen, welche zum Beispiel mit Hyperaktivität oder mit Defiziten im Lernverhalten einhergehen (ERIKSSON *et al.*, 2001; ERIKSSON, VIBERG, FISCHER *et al.*, 2002; ERIKSSON, VIBERG, JAKOBSSON *et al.*, 2002). Desweiteren treten sie in Interaktion mit dem Schilddrüsenhormonsystem (MCDONALD, 2002; ZHOU *et al.*, 2001). Aufgrund dieser nachgewiesenen Wirkungen auf die Gesundheit des Menschen und einer durch ihre Ähnlichkeit zu den PCB vermuteten, kanzerogenen oder mutagenen Wirkung (DE WINTER-SORKINA *et al.*, 2006), stellen diese Kontaminanten ein erhebliches Gefahrenpotenzial für den Menschen dar, welches nur – bedingt durch die lange Verweilzeit von Jahren im menschlichen Körper (GEYER *et al.*, 2004) – durch Minimierung ihrer Aufnahme vermieden werden kann.

Die Hauptbelastungsquelle des Menschen bezüglich der PBDE stellen Nahrungsmittel dar (SALOMON, 2005; WEBSTER *et al.*, 2005), wobei die Belastung tierischer Lebensmittel am höchsten ist. Es ist daher dringend notwendig, eine Analytik zu etablieren, welche die sichere Bestimmung der PBDE-Gehalte in Lebensmitteln ermöglicht. Es wird eine Methode vorgestellt und evaluiert, welche die Bestimmung der genannten Kongenere in verschiedenen Lebensmitteln erlaubt. Des Weiteren werden PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen in verschiedenen tierischen Lebensmitteln präsentiert.



209 Kongenere	
Mono	3
Di	12
Tri	24
Tetra	42
Penta	46
Hexa	42
Hepta	24
Octa	12
Nona	3
Deca	1

Abb. 1: Chemische Struktur von BDE 209 und Anzahl der Kongenere bei den einzelnen Bromierungsgraden

Darstellung der Methode

Die Methode (Abb. 2) besteht aus Probenextraktion, Clean up und der gaschromatographischen/massenspektrometrischen (GC/MS)-Bestimmung mittels Isotopenverdünnungsanalyse. Die Probenextraktion erfolgt nach Lyophilisation durch beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE). Der Rückstand aus der ASE wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) aufgereinigt (v. a. Eliminierung des Fettes). Das Eluat aus dem GPC-Schritt wird über eine Florisilsäule von störenden polaren Substanzen befreit und dieser Endextrakt zur GC/MS-Bestimmung eingesetzt. Die massenspektrometrische Analyse erfolgt mittels Hochauflösung (HRMS) und Anwendung der Isotopenverdünnungsmethode, bei der isotopenmarkierte Analoga der Analyten als interne Standards zur Identifizierung und Quantifizierung eingesetzt werden.

Methodenevaluierung

Bei der Methodenevaluierung wurden die verwendeten Massenspuren in den verschiedenen Matrices überprüft. Die Kriterien der entsprechenden EU-Richtlinien (2002/657/EG und SANCO/10232/2006) sind erfüllt. Die Linearität über die gesamte Analysenmethode wurde durch Aufarbeitung einzelner, mit unterschiedlichen Mengen der einzelnen Kongenere gespikter Lachsproben evaluiert, dabei wurde das Flächenverhältnis von markiertem Kongener zu nativem Kongener zum entsprechenden Konzentrationsverhältnis in Beziehung gesetzt. Abbildung 3 zeigt dies für BDE 183. Die Bestimmtheitsmaße R^2 der entsprechenden Regressionsgeraden für die übrigen Kongenere sind ebenfalls > 0,99, womit für alle Kongenere Linearität über einen Bereich von 4 Dekaden nachgewiesen wurde. Die Wiederholpräzision der Methode wurde durch mehrmalige Aufarbeitung verschiedener Realproben bestimmt. Die relativen Standardabweichungen lagen zwischen 3 und 16 %.

Die Nachweisgrenze (LOD) der Methode liegt bei 1 pg/g oder darunter, die Bestimmungsgrenze (LOQ) beim dreifachen Wert. Nur BDE 209 wird um den Faktor 100 unempfindlicher detektiert.

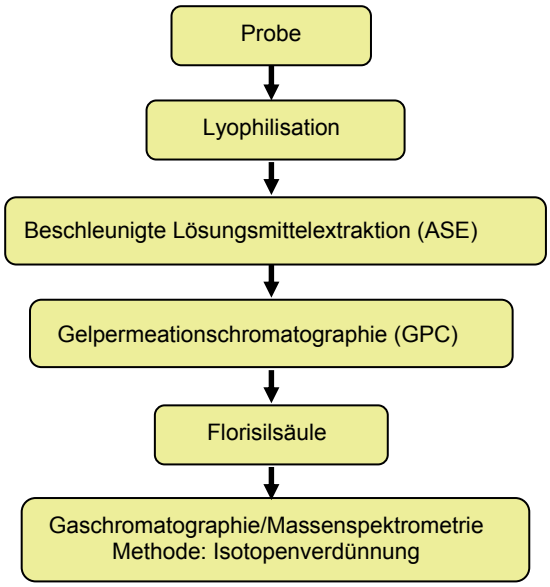


Abb. 2: Methode zur Bestimmung der PBDE in Lebensmitteln

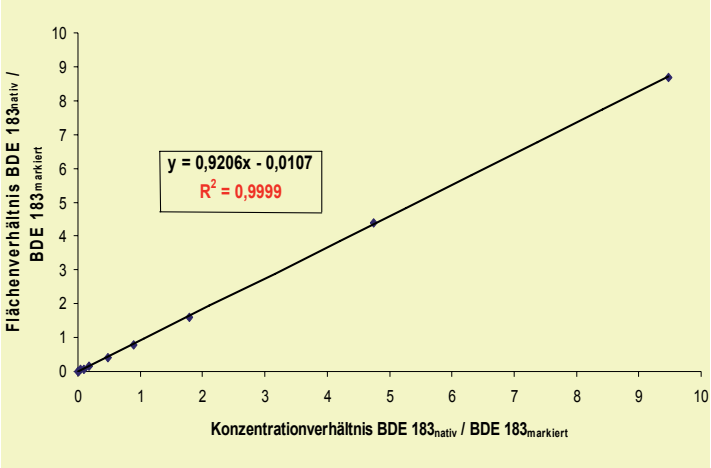


Abb. 3: Relation zwischen dem Konzentrationsverhältnis native Komponente/markierter Standard und dem entsprechenden Flächenverhältnis für BDE 183 in gespikten Realproben

Die Wiederfindung wurde durch Zusatz markierter Standards zu Realproben bestimmt. Sie lag für die einzelnen Kongenere (ohne BDE 209) in den verschiedenen Matrices zwischen 46 und 88 %. Die Vorgaben gemäß EG-Verordnung 2002/657/EG sind somit erfüllt. Zur Ermittlung der Blindwerte erfolgte die Aufarbeitung analog den Realproben, jedoch ohne Zugabe von Probenmatrix. Die Blindwerte wurden auf eine imaginäre Probenmenge von 10 g bezogen. Die Methodenblindwerte konnten im Jahr 2007 aufgrund verschiedener Maßnahmen (Thermische Behandlung verwendeter Gegenstände bei 300 °C für 3 Stunden, Modifikation von Hilfsmitteln oder deren Eliminierung aus dem Verfahren) kongenerspezifisch um den Faktor 5 bis 10 gegenüber dem Jahr 2006 reduziert werden (Tab. 1). Die jetzt vorliegenden Blindwertkonzentrationen lassen für die einzelnen Kongenere eine ausreichend empfindliche Bestimmung zu, ausgenommen BDE 209. Obwohl auch hier eine Blindwertreduktion um den Faktor 10 erfolgte, ist für eine ausreichend sensitive Bestimmung dieses Kongeners eine weitere Absenkung des Blindwertes um eine Größenordnung nötig. Um abschätzen zu können, welche Schritte der Methode in welchem Maße zum Blindwert beitragen, wurden diese im Einzelnen überprüft (Tab. 2). Aus dieser Untersuchung wurde zunächst deutlich, dass die finale Blindwertkonzentration eine Aufsummation aus den einzelnen Prozessen darstellt, wobei ASE- und GPC-Prozess die höchsten Einträge liefern. Und hier werden zukünftig Anstrengungen erfolgen, um eine weitere Absenkung des BDE 209-Blindwertes zu erreichen.

Die Methode wurde zum einen – wie dargestellt – durch Überprüfung charakteristischer Parameter evaluiert, zum anderen durch Analyse von im Ringversuch (HAUG und BECHER, 2006) zertifizierten Referenzmatrices (Fisch, Ei, Tab. 3). Die analysierten Werte lagen (Ausnahme BDE 154/Heilbutt) alle im Konsensusbereich, die prozentualen Abweichungen vom Konsensuswert zwischen 4 und 42 %. BDE 209 konnte in keiner der beiden Matrices bestimmt werden, aufgrund des zu hohen Methodenblindwertes. Die Auswertung des Ringversuchs zeigte jedoch, dass bei der Dekakongenerbestimmung laborübergreifend Probleme bestehen. Von 27 teilnehmenden Labors lieferten weniger als die Hälfte Werte, die im Konsensusbereich lagen.

Tab. 1: Methodenblindwerte der Jahre 2006 und 2007, bezogen auf 10 g Probenmenge

Kongener	Blindwerte [ppb]	
	Mittelwerte 2006 (n = 12)	Mittelwerte 2007 (n = 8)
BDE 28	0,009	0,001
BDE 47	0,046	0,010
BDE 100	0,007	0,0007
BDE 99	0,012	0,002
BDE 154	0,004	0,0002
BDE 153	0,004	0,0005
BDE 183	0,005	0,001
BDE 209	3,72	0,381

Tab. 2: Blindwerte einzelner Extraktions- und Clean up-Schritte, bezogen auf 10 g Probeneinwaage

Kongener	Blindwerte [ppb]				
	Rotations-verdampfer	Mikrofilter	ASE	GPC	Florisilsäule
BDE 28	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001
BDE 47	0,003-0,016	0,002-0,007	0,003	0,006-0,026	0,002-0,008
BDE 100	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	< 0,001
BDE 99	0,003	0,003	< 0,001	0,002	< 0,001
BDE 154	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
BDE 153	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001
BDE 183	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
BDE 209	0,022-0,097	0,022-0,049	0,132-0,392	0,150-0,500	0,047-0,081

Tab. 3: Konsensuswerte (KW) und -bereiche (KB) als auch mittels der Methode analysierte Werte (AW) für die zertifizierten Matrices Heilbutt und Eigelb

Kongener	KW[1)]		KB[1)]		AW (n = 2)		Abweichung KW-AW [%]	
	[ppb]							
	H	E	H	E	H	E	H	E
BDE 28	0,053	0,0014	0,035-0,071	0,0004-0,0024	0,040	0,0024	25	42
BDE 47	1,126	0,092	0,808-1,444	0,059-0,124	1,374	0,097	18	5
BDE 100	0,163	0,070	0,111-0,215	0,053-0,087	0,181	0,062	10	12
BDE 99	0,032	0,198	0,021-0,043	0,156-0,240	0,033	0,170	4	14
BDE 154	0,040	0,034	0,027-0,053	0,025-0,043	0,056	0,030	28	12
BDE 153	0,0065	0,057	0,0042-0,0088	0,043-0,071	0,0062	0,049	5	14
BDE 183	0,0009	0,004	0,0003-0,0014	0,0021-0,0059	0,0012	0,0027	27	33
BDE 209	0,015	0,130	0,003-0,027	0,052-0,208	n.d.[2)]	n.d.[2)]	-	-
Fettgehalt [%]	2,58	22,8	1,94-3,22	22,0-23,6	2,66	22,9	3	0,4

[1)] Bestimmung Konsensuswert: Medianwertermittlung aus Gesamtzahl der abgegebenen Werte. Eliminierung der Werte, welche über den zweifachen Medianwert liegen. Ermittlung des Medianwertes (= Konsensuswert) auf Basis der verbliebenen Werte. Der Konsensusbereich errechnet sich aus Konsensuswert ± Standard-abweichung (der verbliebenen Datenwerte)

[2)] Zu hoher Blindwert

Ein weiterer Faktor, der die Ergebnisunsicherheit bei der PBDE-Bestimmung indirekt beeinflusst, ist die Bestimmung des Fettgehalts der Probe, da bei tierischen Lebensmitteln die PBDE-Gehalte auf den Fettgehalt bezogen werden. Im genannten Ringversuch wurden auch Konsensuswerte und -bereiche für den Fettgehalt in den untersuchten Matrices bestimmt (Tab. 3). Es lagen weniger als 50 % der Werte aus den teilnehmenden Labors im Konsensusbereich. Die von uns bestimmten Werte lagen im Konsensusbereich.

Die dargestellte Methode wird durch aktive Teilnahme am Ringversuch 2007 weiter evaluiert. Hier wurden die PBDE-Gehalte in den Matrices Lachs, Huhn und Butter bestimmt.

Über die Methodenevaluierung wurde nachgewiesen, dass die entwickelte Methode für BDE 28 bis BDE 183 zuverlässig und mit ausreichender Empfindlichkeit arbeitet. Die BDE 209-Bestimmung muss weiter optimiert werden, v. a. hinsichtlich des Methodenblindwertes.

PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen in tierischen Lebensmitteln

Mit der dargestellten Methode wurden die PBDE-Gehalte in verschiedenen tierischen Lebensmitteln bestimmt. Alle analysierten Proben stammen aus einem am Institut für Chemie und Physik der BfEL, Standort Kulmbach laufenden Projekt zur Statuserhebung von Dioxin- und PCB-Gehalten in vom Tier stammenden Lebensmitteln aus Deutschland. In diesem Projekt wurde eine für Deutschland repräsentative Probenauswahl getroffen, die auch für die PBDE-Datenbasis genutzt wird. Die größte Zahl analysierter Proben liegt aktuell für Fisch (n = 25) vor. Die Proben stammen vorwiegend aus Ost- und Nordsee, dem atlantischen Ozean und dem Nordmeer. Es wurden sowohl Proben unterschiedlicher Fischarten aus der gleichen Region als auch Proben der gleichen Fischart aus unterschiedlichen Regionen im Zeitraum 06/2004 - 06/2005 gezogen. Für Rind, Geflügel und Eier wurden bis jetzt jeweils 3 Proben analysiert, in erster Linie um die Einsetzbarkeit der Methode zu demonstrieren.

Abbildung 4a zeigt, dass die PBDE-Belastung bei den untersuchten Fischarten variiert, besonders gering ist sie beim Kabeljau, der gleichzeitig einen erheblich geringen Fettgehalt als die anderen dargestellten Fischarten aufweist. Ursache für die fischartspezifischen Gehalte scheinen somit die unterschiedlichen Fettgehalte zu sein – erhöhte Kontamination bei höherem Fettgehalt. Die Kongenerenverteilung ist jedoch, unabhängig

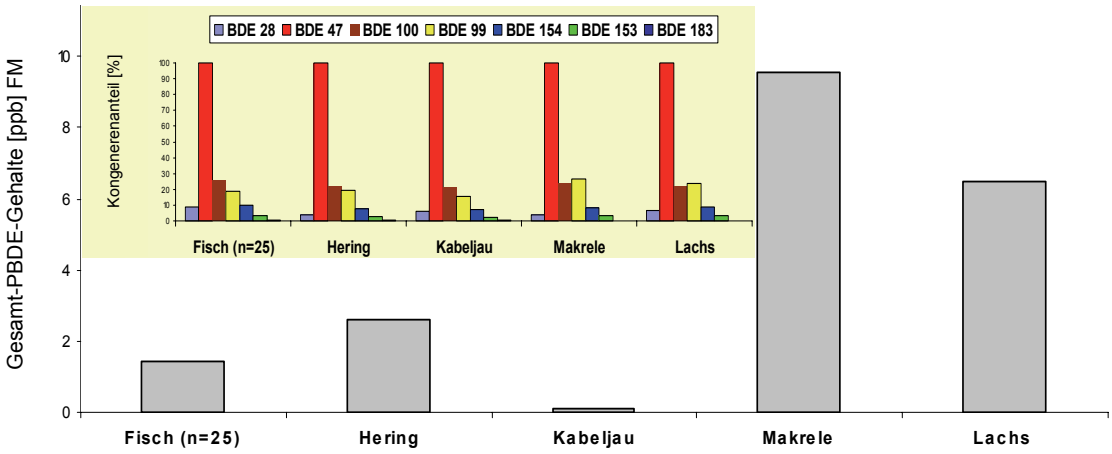


Abb. 4a: PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen über alle analysierten Fischproben und differenziert nach Fischarten

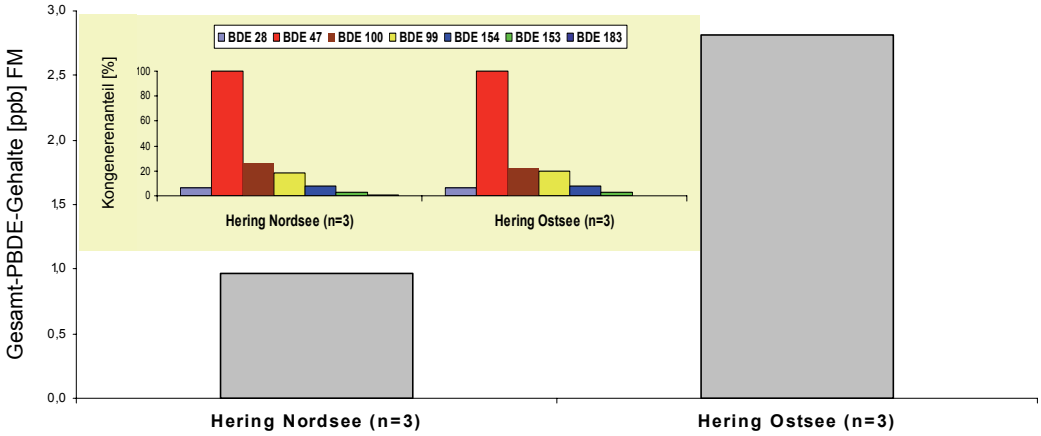


Abb. 4b: PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen in Hering, differenziert nach Herkunft

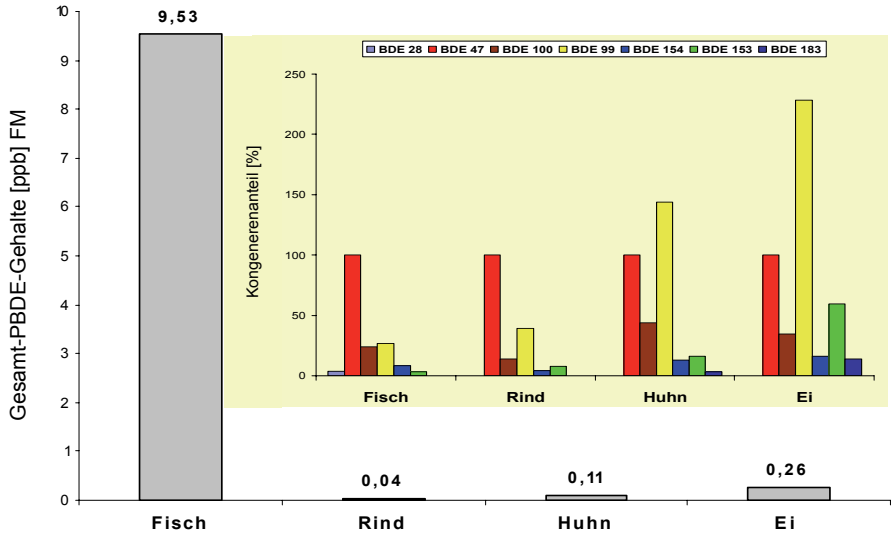


Abb. 5: PBDE-Gehalte und -kongenerenverteilungen in tierischen Lebensmitteln

von Fischart und PBDE-Gesamtkonzentration, nahezu identisch. Hauptkongener ist BDE 47, gefolgt von den Pentakongeneren BDE 99 und 100. Dieses Kongenerenmuster zeigen auch Heringe sowohl aus der Nord- als auch aus der Ostsee. Jedoch ist die PBDE-Belastung des Ostseeherings im Mittel um den Faktor 3 erhöht.

In Abbildung 5 sind die PBDE-Gehalte (bezogen auf Frischgewicht) und -kongenerenverteilungen von Fisch, Rind, Huhn und Ei gegenüber gestellt. Es wurden jeweils die Proben mit den höchsten Gehalten aus der jeweiligen Datenbasis ausgewählt, die für Fisch 25 und für Rind, Huhn und Ei jeweils drei Proben umfasst. Es wird deutlich, dass Fisch erheblich höher belastet ist als nicht aquatische tierische Lebensmittel. Das Kongenerenmuster verändert sich von Fisch zu den nicht aquatisch tierischen Lebensmitteln dahin gehend, dass Penta- und Hexakongenere von Rind über Huhn zu Ei relativ zu BDE 47 dominanter werden.

Ausblick

Mit der entwickelten Methode sind die Gehalte von BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 und 183 zuverlässig und mit ausreichender Empfindlichkeit in tierischen Lebensmitteln bestimmbar. Für das Dekakongener (BDE 209) muss die Nachweisempfindlichkeit der Methode verbessert werden, wofür in erster Linie eine Absenkung des Methodenblindwertes notwendig ist. Anstrengungen in diese Richtung werden zurzeit unternommen. Des Weiteren soll der Automatisierungsgrad der Methode erhöht werden.

Für das laufende EU-Monitoring müssen weitere Proben aus dem Bereich der nicht aquatisch tierischen Lebensmittel untersucht werden. Ziel ist es, jeweils 20 repräsentative Proben aus dem Probenpool des am Institut laufenden PCB- und Dioxinprojektes für Fleisch, Eier und Milch bzw. Milchprodukte zu untersuchen. Im Bereich Fleisch muss v. a. Schwein, welches beim Pro-Kopf-Verzehr in Deutschland dominiert, integriert werden. Bei den Eiproben soll aufgrund der vorhandenen Probeninformationen auch überprüft werden, ob und ggf. wie sich verschiedene Haltungsformen der Hühner (Käfig-, Freilandhaltung etc.) auf den PBDE-Gehalt und die Kongenerenverteilung auswirken. Von Interesse könnte auch sein, ob für die beiden Parameter Korrelationen zwischen Huhn und Ei bestehen. Schließlich soll das Projekt die geringe in der Literatur vorhandene Datenbasis für nicht aquatisch tierische Lebensmittel vergrößern und einen deutschen Beitrag zum EU-Monitoring liefern.

Danksagung

Das Projekt wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) finanziert.

Literatur

Alaee M., Arias P., Sjödin A., Bergman A. (2003): An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. Environ. Int. 29, 683-9

Bromine Science and Environmental Forum (2003): Total Market Demand. www.bsef.com

Eriksson P., Viberg H., Fischer C., Wallin M., Fredriksson A. (2002): A comparison on developmental neurotoxic effects of hexabromocyclododekane, 2,2', 4,4', 5,5'-hexabromodiphenylether (PBDE) and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB153). Organohalogen Compd. 57, 389-90

Eriksson P., Viberg H., Jakobsson E, Orn U., Fredriksson A. (2002): A brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: Uptake, retention, and induction of neuronbehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. Toxicol. Sci. 67, 98-103

Geyer H.J., Schramm K.-W., Darnerud P.O. et al. (2004): Terminal elimination half-lives of the brominated flame retardants TBBPA, HBCD, and lower brominated PBDEs in humans. Organohalogen Compd. 66, 3820-5

Hale R.C., La Guardia M.J., Harvey E.P., Gaylor M.O., Mainor T.M., Duff W.H (2001): Flame retardants – Persistent pollutants in land-applied sludges. Nature 412, 140-1

Hale C.H., La Guardia M.J., Harvey E, Minor T.M. (2002): Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to US environment. Chemosphere 46, 729-35

Haug L.S., Becher G. (2006): Interlaboratory Comparison on Dioxins in Food 2006. Seventh Round of an International Study. Norwegian Institute of Public Health, Oslo, Norway

McDonald T.A. (2002): A perspective on the potential health risks of PBDEs. Chemosphere 46, 745-55

Salomon M. (2005): Brominated flame retardants - status quo in risk discussion. Umweltmed Forsch Prax 10, 183-97

Scientific panel on contaminants in the food chain (2006): Advice of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the relevant chemical compounds in the group of brominated flame retardants for monitoring in feed and food (Question N° EFSA-Q-2005-244). The EFSA Journal 328, 1-4

Sjödin A., Jakobsson E., Kierkegaard A., Marsh G., Sellström U. (1998): Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a comercial product, Bromkal 70-5DE; J. Chromatogr. A, 822, 83-89

Webster T., Vieira V., Schecter A. (2005): Estimating human exposure to PBDE-47 via air, food and dust using Monte Carlo methods. Dioxin-Tagung Toronto, 505-8

De Winter-Sorkina R., Bakker M.I., Wolterink G., Zeilmaker M.J. (2006): Brominated flame retardants: occurrence, dietary intake and risk assessment. RIVM-report 3201000002/2006, 1-85

Zhou T., Ross D.G., De Vito M.J., Crofton K.M. (2001): Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. Toxicol. Sci. 61, 76-82

Dokument SANCO/10232/2006 vom 24.03. 2006: Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis

Entscheidung 2002/657/EG 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

Richtlinie (EG) 2003/11/EC vom 6. Februar 2003 zur Änderung der Richtlinie (EG) 76/769/ EEC im Hinblick auf Penta- und Octabromdiphenylether