

Eviran raskasmetallianalyysit, erityisesti arseenin määrittäminen

Riskinarviointiseminaari 6.11.2015



Eviran raskasmetallitutkimukset

- Eviran kemian ja toksikologian tutkimusyksikössä tutkitaan raskasmetalleja elintarvikkeiden lisäksi myös rehuista ja lannoitteista
- Lyijy, kadmium, arseeni ja elohopea tärkeimmät
- Valvontaohjelmien yhteydessä, projekteja ja tilaustutkimuksia

Elintarvikkeet

- EU on asettanut enimmäispitoisuusrajat lyijylle, kadmiumille, elohopealle ja epäorgaaniselle arseenille (komission asetusten 1881/2006, 629/2008, 488/2014 ja 2015/1005, 2015/1006)
- Eläimistä saatavissa elintarvikkeissa kadmiumia, lyijyä, arseenia on yleensä vain vähän, reilusti alle sallitun enimmäispitoisuusrajan
- Riistaeläinten sisäelimissä on kohonneita kadmiumpitoisuuksia.
- Kaloissa voi olla elohopeaa yli sallitun rajan, viljelty kala jää alle enimmäispitoisuusrajan.

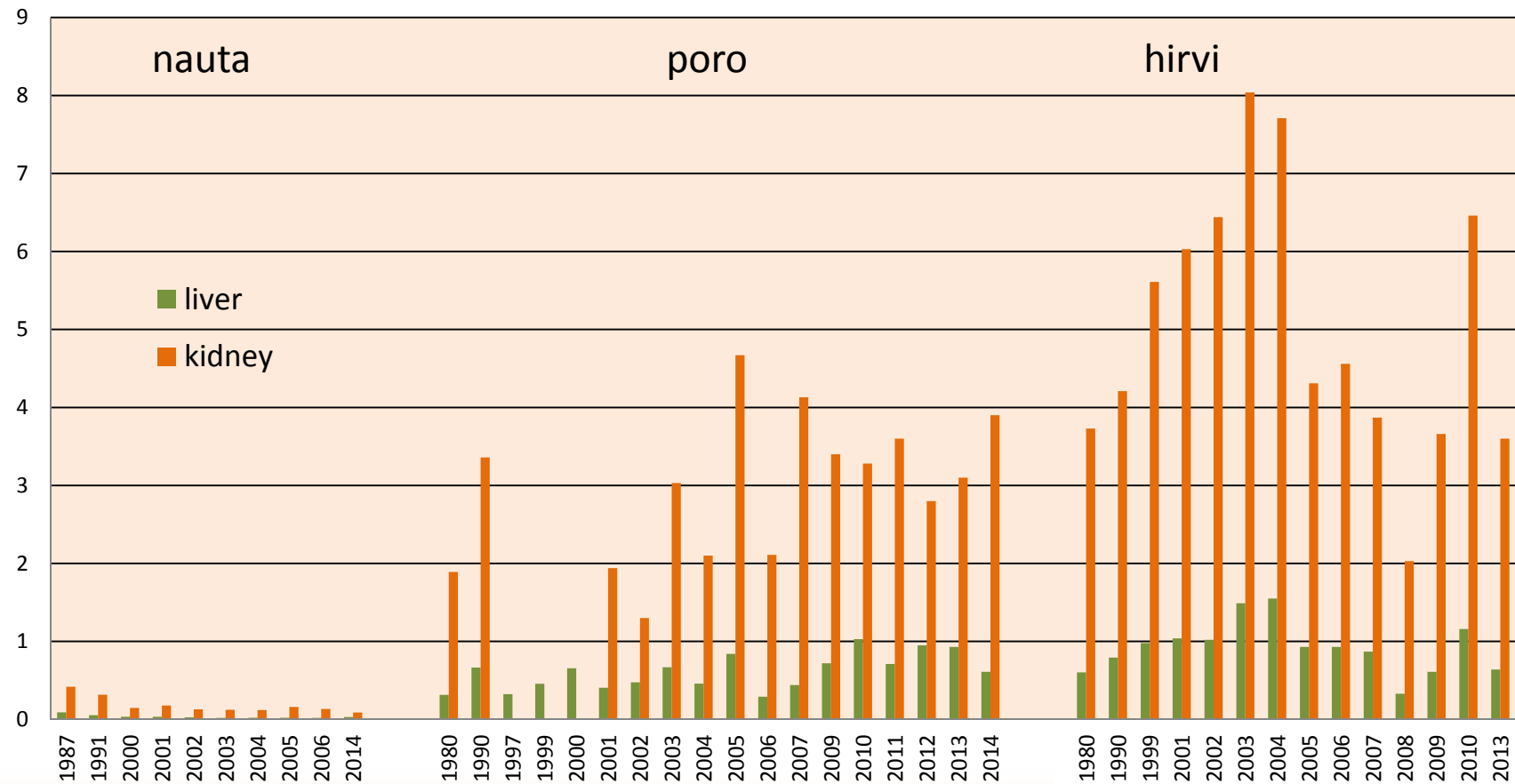
Rehut ja lannoitteet

- Teollisesti valmistettujen täysrehujen ja lannoitevalmisteiden haitallisten metallien (sisältää raskasmetallit) sallituissa määrissä on harvoin ylityksiä < 1-2 prosenttia.
- Tuhkalannoitteille ja muille maanviljelyksessä käytettäville sivutuotteille (esim. maanparannusaineille) sekä rehu- ja lannoiteraaka-aineille joutuu usein antamaan huomautuksia ja käyttörajoituksia.
- **Evira.fi** sivuilta löytyvät lannoite- ja rehuvalvonnan tuotevalvonnan analyysitulokset.

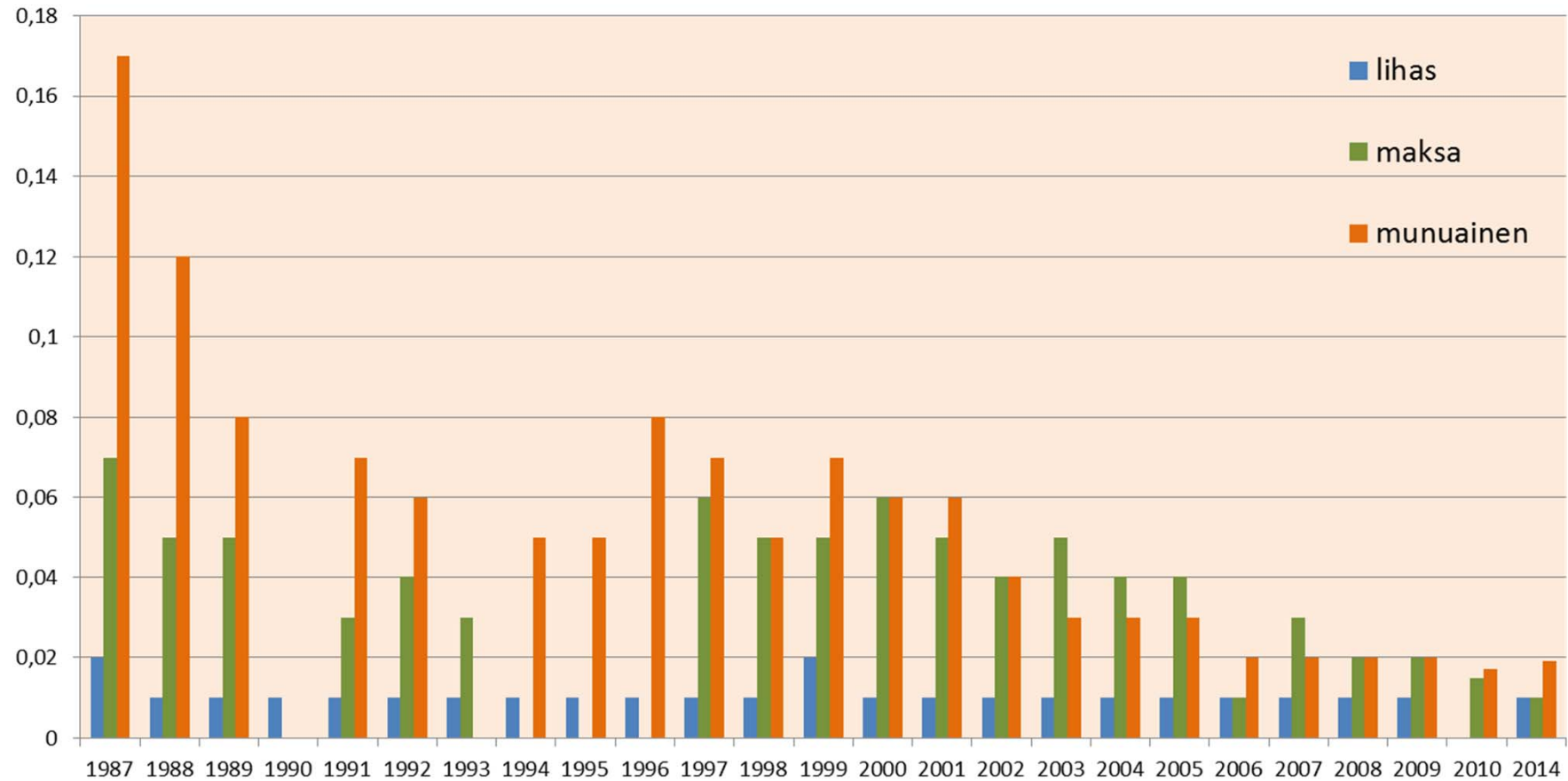
Määrittymenetelmät

- Elohopea määritetään elohopea –analysointorilla
 - ei esikäsittelyä, määrittysraja 1 µg/kg
- Muut alkuaineet ICP-MS-tekniikalla
 - näytteiden hajotus mikroaaltouunilla typpihapolla
 - määrittysraja As, Pb, Cd 10 µg/kg
- Vuoteen 2011 saakka käytettiin AAS-tekniikkaa

Naudan, poron ja hirven kadmiumpitoisuus mg/kg tp



Naudan lyijypitoisuus mg/kg tp



Arseeni

- International Agency for Research on Cancer (IARC) on luokitellut arseenin I-luokan karsinogeeniksi vuonna 1987
- Arseenialtistuminen on yhteydessä mm. lisääntyneeseen iho-, virtsarakko-, munuais-, keuhko-, maksasyöpäriskiin
- Arseenin aiheuttama syöpä kehittyy pitkäaikaisen altistumisen myötä

Arseeni

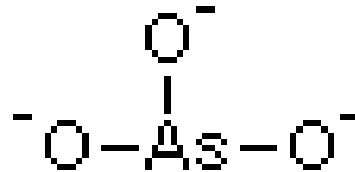
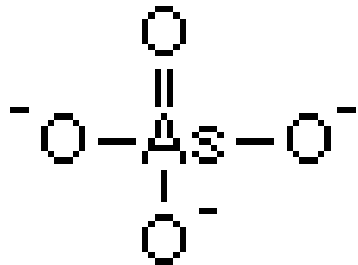
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives eli JECFA on asettanut epäorgaanisen arseenin $BMDL_{0,5}$ -arvoksi 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ruumiinpainoa kohden vuorokaudessa = saantiarvo, joka lisää keuhkosyövän esiintymisriskiä 0,5%.

Spesiaatio

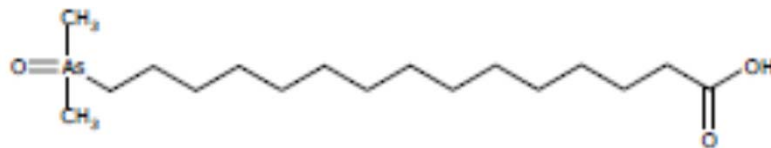
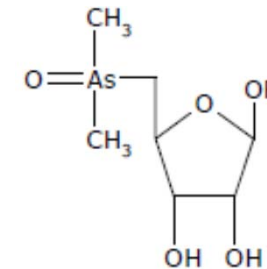
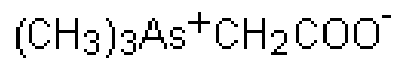
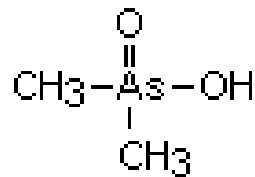
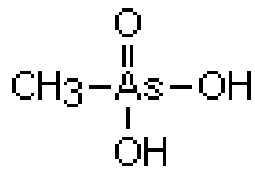
- Perinteisesti on mitattu ainoastaan eri alkuaineiden kokonaispitoisuuksia, jolloin näytteen haitallisuudesta saadaan vain vähän tietoa.
- Toksikologian kannalta entistä tärkeämmäksi on muodostumassa alkuaineiden eri spesieksien tunteminen ja niiden pitoisuuksien määrittäminen

Arseeniyhdisteet

- Arseenilla on kaksi epäorgaanista yhdistettä ja lukuisia orgaanisia yhdisteitä



- Epäorgaaniset arseeniyhdisteet, vasemmalla arsenaatti As V ja oikealla arseniitti As III
- Epäorgaanisista arseeniyhdisteistä toksisempi on kolmenarvoinen arseniitti



- Orgaanisia arseeniyhdisteitä, ylhäällä vasemmalta oikealle monometyyliarsonihappo (MMA), dimetyyliarsonihappo (DMA), trimetyyliarseenioksidi (TMAO), tetrametyyliarsonium-ioni (TMA⁺), keskellä arsenobetaiini, arsenokoliini, arsenosokerin perusrakenne ja alimmaisena arsenolipidin perusrakenne

Arseeni elintarvikkeissa

- Elintarvikkeen arseenipitoisuus ja arseeniyhdisteet riippuvat elintarvikkeesta, kasvuolosuhteista ja prosessoinnista
- Kokonaisarseeninä mitattuna eniten arseenia on kala- ja äyriäisruoissa, levää sisältävissä elintarvikkeissa ja ravintolisissä sekä riisissä ja riisituotteissa, viljassa, viljatuotteissa, porakaivovedessä
- Kala- ja äyriäisruoissa arseeni on pääasiassa orgaanisena arseenina
- Riisissä ja riisituotteissa on havaittu olevan merkittäviä määriä epäorgaanista arseenia (75-90 %)

Arseenin sallitut enimmäispitoisuusrajat

- Juomaveden kokonaisarseenille 10 µg/l (STM 461/2000 ja 401/2001)
- Komission asetus 2015/1006 (25.6.2015):

Muutetaan asetuksen (EY) N:o 1881/2006 liite seuraavasti:

1) Lisätään 3.4 alajakson (Epäorgaaniset tinayhdisteet) jälkeen alajakso seuraavasti:

"3.5	Arseeni (epäorgaaninen) ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾	
3.5.1	Kiehauttamaton (non-parboiled) hiottu riisi (kiillotettu tai valkoinen riisi)	0,20
3.5.2	Kiehausettu (parboiled) riisi ja esikuorittu riisi	0,25
3.5.3	Riisivohvelit, riisivohvelikeksit, riisikeksit ja riisikakut	0,30
3.5.4	Riisi, joka on tarkoitettu imeväisille ja pikkulapsille tarkoitettujen elintarvikkeiden valmistukseen ⁽³⁾	0,10"

2) Lisätään loppuviitteet ⁽⁵⁰⁾ ja ⁽⁵¹⁾ seuraavasti:

⁽⁵⁰⁾ As(III):n ja As(V):n summa

⁽⁵¹⁾ Riisi, esikuorittu riisi, hiottu riisi ja kiehausettu (parboiled) riisi sellaisena kuin se on määritelty Codex-standardissa 198–1995".

Arseenispesieksien määrittäminen

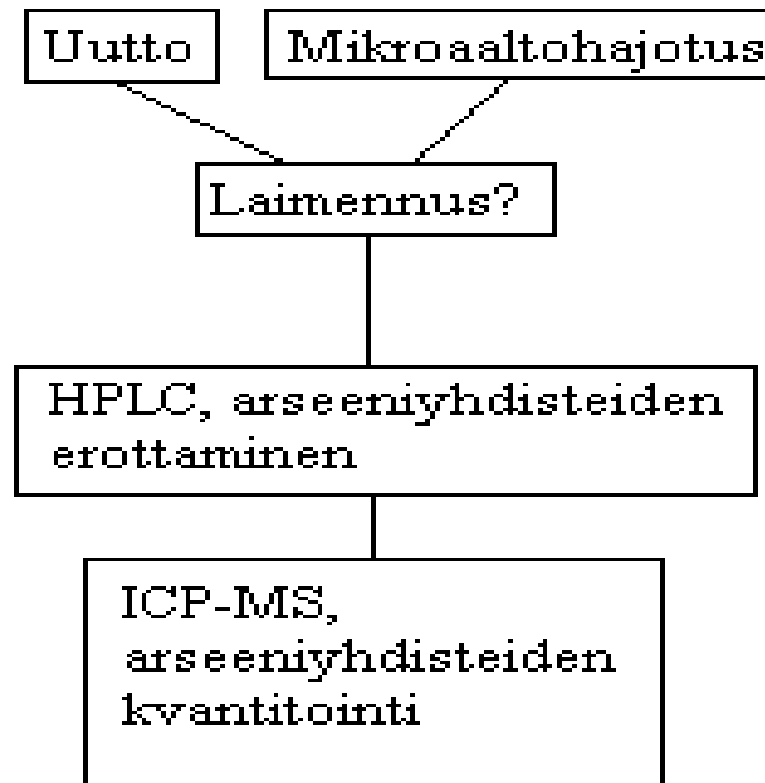
- Määrittämisessä käytetään korkean erotuskyvyn nestekromatografian ja induktiivisesti kytketyn plasma – massaspektrometrin yhdistelmää (HPLC-ICP-MS)
- Menetelmä mahdollistaa arseenin kemiallisten olomuotojen tunnistamisen ja kvantitoinnin erillisinä yhdisteinä

Laitteisto



Riskinarviointiseminaari 6.11.2015

Menetelmän periaate



Arseenispesieksien määrittäminen

- Näytteet uutetaan typpihapolla käyttäen mikroaaltomärkäpolttolaitetta
- HPLC-kolonne on anioninvaihtokolonne, 250 x 4,6 mm, käytetään esikolonna
- Liikkuvana faasina on ammoniumkarbonaatti, jonka pH on 8,9
- Ajo on gradientti, jossa ammoniumkarbonaatin moolisuus vaihtelee 10 millimoolin ja 50 millimoolin välillä

Määritysraja

- Evirassa määritysmenetelmät riisin, lasten ruokien ja kalan lihan epäorgaanisen arseenin määrittämiseksi
- Määritysraja 0,04 mg/kg, mittausepävarmuus riisille $\pm 25\%$ ja muille $\pm 20\%$

Arseenipitoisuuksia elintarvikkeissa

Riisin arseeni

- Kokonaisarseenipitoisuus 0,10- 0,84 mg/kg, keskiarvo 0,22 mg/kg
- Epäorgaaninen arseeni 0,10-0,29 mg/kg, keskiarvo 0,13 mg/kg
- Keitinveteen jää 42-79 % epäorgaanisesta arseenista

Lasten ruoat

- Riisipohjaisissa lastenruoissa kokonaisarseeni <0,04-0,29 mg/kg ja epäorgaaninen <0,04- 0,21 mg/kg. Neljästä näytteestä kymmenestä löytyi mitattavia pitoisuuksia epäorgaanista arseenia.
- Lastenruoissa sekä kokonais- että epäorgaaninen arseeni alle määrittämissä rajan (<0,04 mg/kg)

Kirjoloihen kokonaisarseeni 0,12-1,7 mg/kg tp (2013-2014)

KIITOS!