

Implementierung einer LC-ICP-MS Methode zur Bestimmung von Arsenspezies in Reis

Dr. Caroline Indorf

Intertek Food Services, Bremen



Definition chemische Spezies:

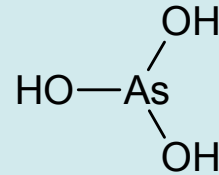
Gleiches Element in verschiedenen

- Oxidationszuständen
- Isotopenkompositionen
- Komplexen
- oder anderen molekularen Strukturen

Definition Elementspeziation (IUPAC):

Ein analytischer Prozess zur Identifizierung und/oder Quantifizierung von einer oder mehreren individuellen chemischen Spezies in einer Probe

Beispiele Arsenspezies:

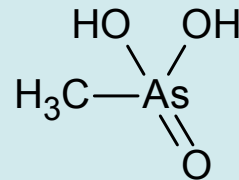
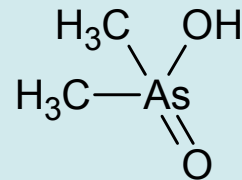
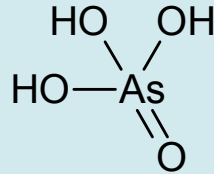


Anorganisches Arsen:

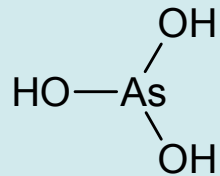
- As(III), As (V)

Organisches Arsen:

- DMA, MMA
- Arsenobetain
- Arsenocholin
- Arsenolipide
- Arsenzucker



Toxikologie Arsenspezies:



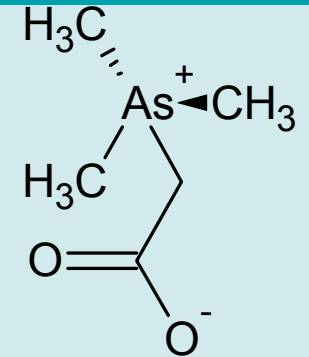
As (III) As (V)

DMA (?)

MMA (?)

Arsenzucker (?)

Arsenolipide (?)



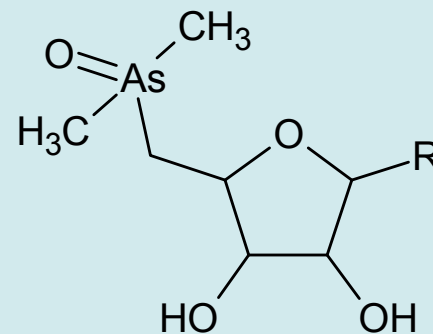
Arsenobetain

Arsenocholin

HOCH
TOXISCH



NICHT
TOXISCH



Arsenspezies in Reis:

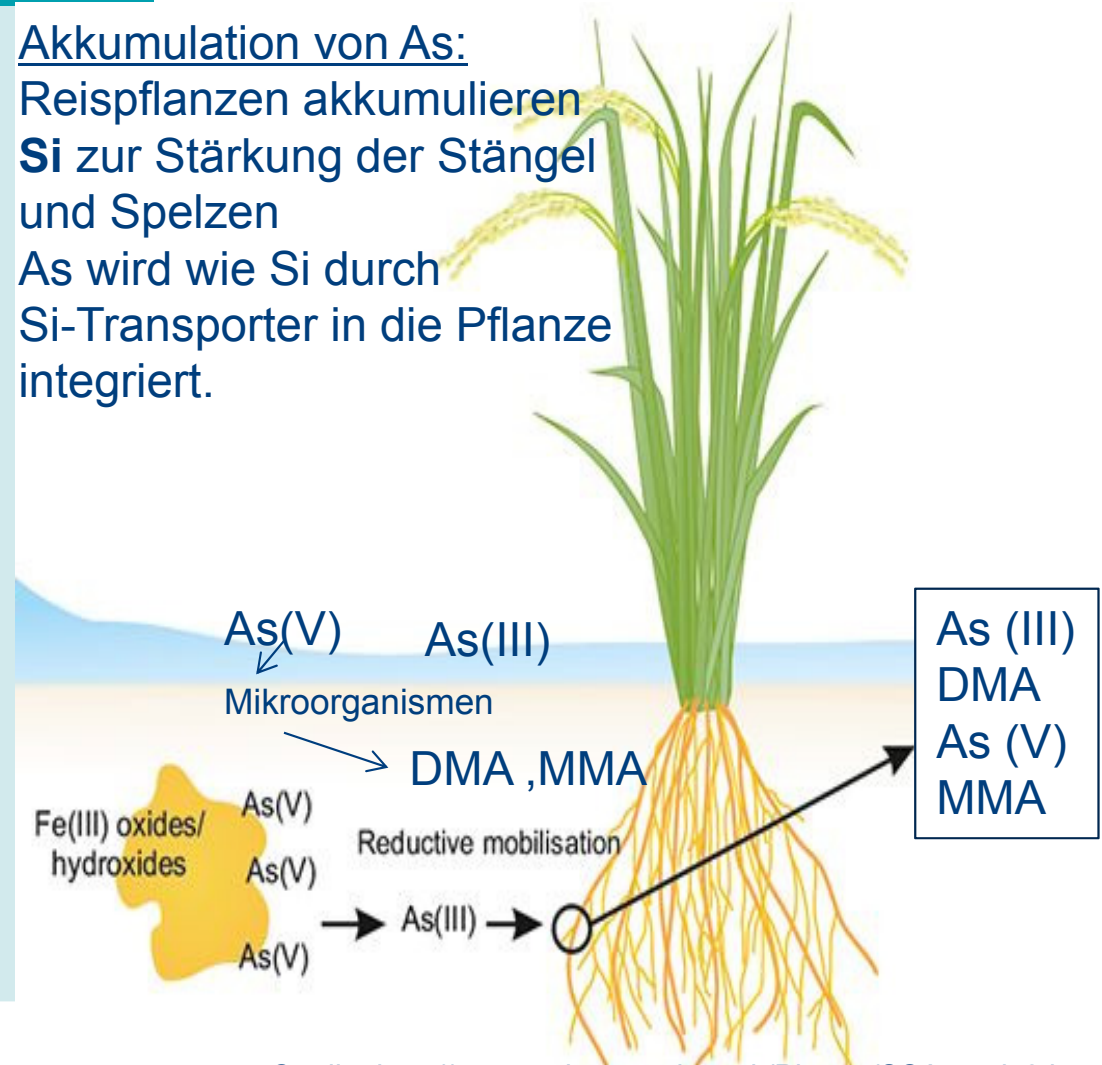
Anorganisches Arsen (iAs):

- aus dem Boden (Eisenoxiden)
- aus dem zur Wässerung der Reis-pflanze eingesetzten Wasser

Organisches As:

- durch Mikroorganismen methyliertes iAs.

Akkumulation von As:
Reispflanzen akkumulieren **Si** zur Stärkung der Stängel und Spelzen
As wird wie Si durch Si-Transporter in die Pflanze integriert.



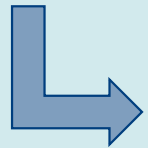
Quelle: <http://www.rothamsted.ac.uk/Photos/SSArsenic2.jpg>

Rechtliche Grundlagen:

- **EU:** Kein Grenzwert für Arsen in Lebensmitteln
- **CHINA:** Grenzwert von 0,15 ppm iAs (As(III) + As (V)) in Reis
- Vorschlag **Codex Alimentarius** (2012): 0,2 ppm iAs (polierter Reis)
0,3 ppm iAs (Rohreis)
- **EFSA** (2009): wissenschaftliches Gutachten zu Arsen in
Lebensmitteln: Diskussion Grenzwert As,
PTWI von 15 µg As / kg KG (WHO/FAO) nicht mehr
sachgemäß

Bestimmung von Arsenspezies:

1. Trennung von anorganischem und organischem Arsen mittels Extraktion



a) iAs wird mit 0.07 molarer HCl aus dem Reis extrahiert

→ Messung anorganisches Arsen

b) Aufschluss ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) → Messung Gesamtarsen

2. Chromatographische Trennung der Arsenspezies mittels LC-ICP-MS



Aufschluss → direkte Messung Arsenspezies

Bestimmung von Arsenspezies:

1. Trennung von anorganischem und organischem Arsen mittels Extraktion



- Vorteile:**
- Keine Anschaffungskosten HPLC
- Nachteile:**
- indirekte Bestimmung (Verlust der Genauigkeit)
 - keine Differenzierung zwischen den einzelnen Arsenspezies
 - 2 Aufschlüsse und 2 ICP Messungen notwendig

2. Chromatographische Trennung der Arsenspezies mittels LC-ICP-MS



- Vorteile:**
- direkte Bestimmung (hohe Genauigkeit)
 - Differenzierung zwischen den Arsenspezies möglich
- Nachteile:**
- Anschaffungskosten HPLC

Extraktion der Arsenspezies:

1) Methanol/Wasser:

2) Enzyme (z.B. Amylase):



Geringe Extraktionsausbeute

3) HCl: wirkt reduzierend ($\text{As}^{\text{V}} \rightarrow \text{As}^{\text{III}}$)

4) HNO_3 : Konzentrationen ab 0,28 M unterbinden Reduktion

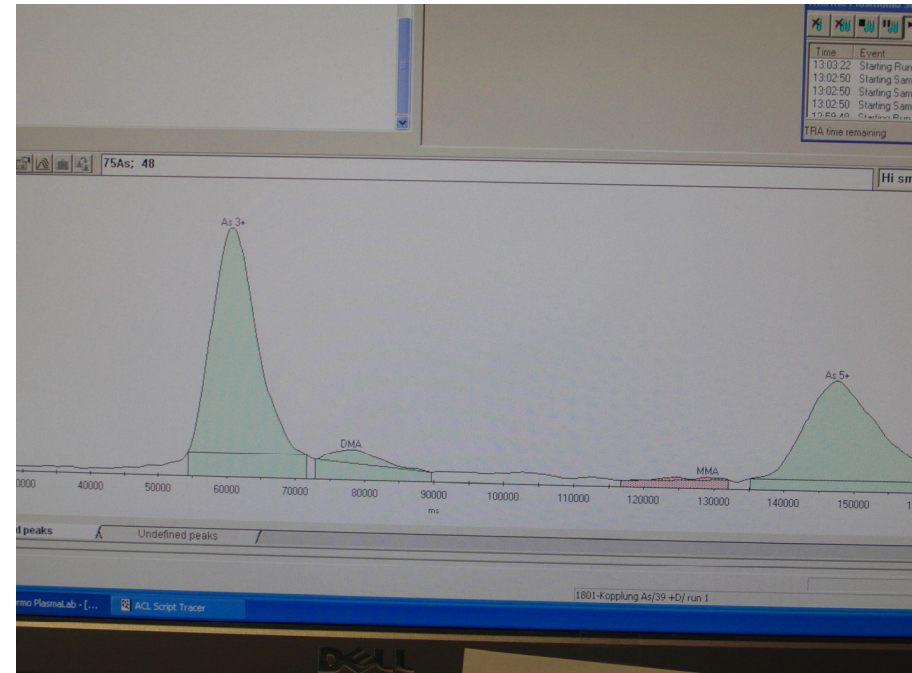
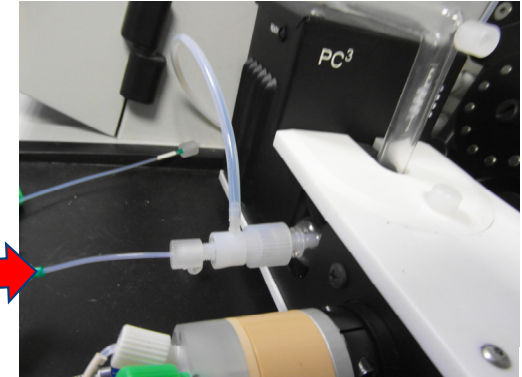
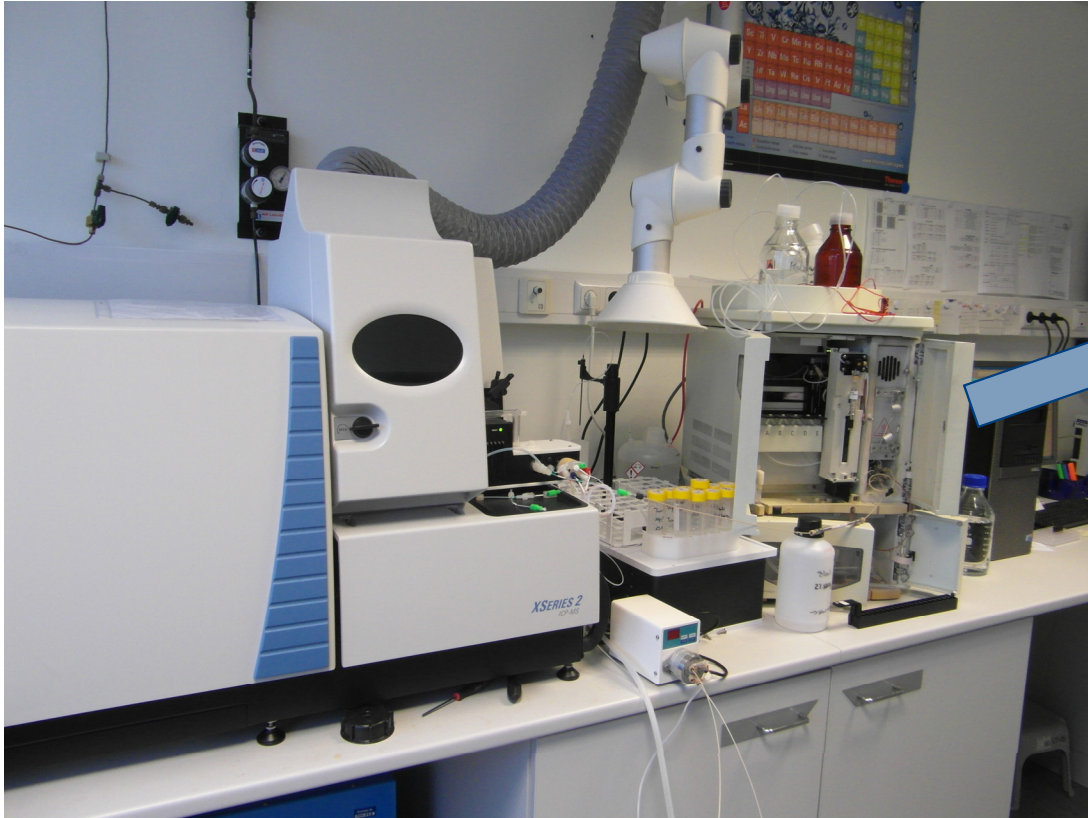


As^{III} und As^{V} stabil (Fecher et al., 2010)

Analytik: LC-ICP-MS



Valued Quality. Delivered.

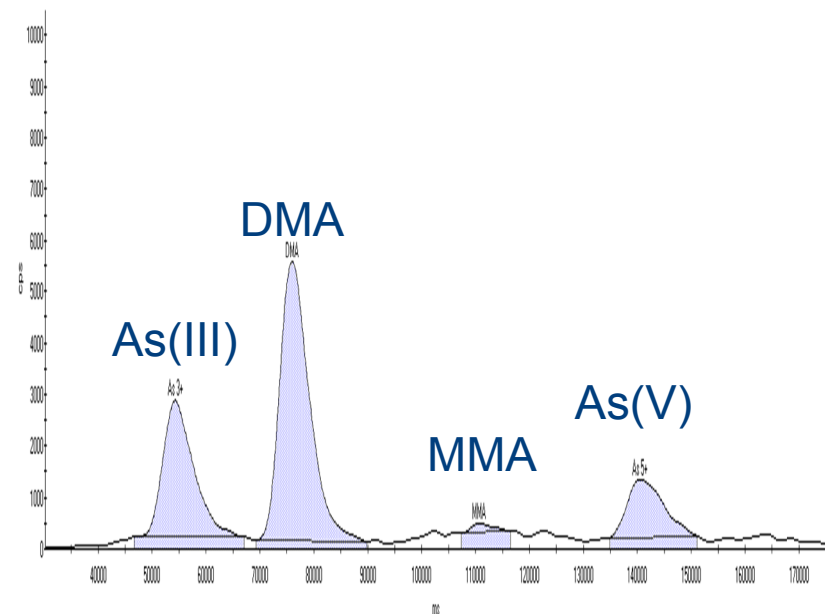


Chromatographie:

- Säule: C18, 150mm x 2,1 mm, 3 μ
- Eluent: TBAH, MeOH
- Temperatur: Raumtemperatur
- Fluss: 0,5 ml/ min
- Injektionsvolumen: 20 μ l
- Laufzeit: 3 min

ICP-MS:

- Nebulizer: 1,0 ml / min



Naturreis

Validierung:

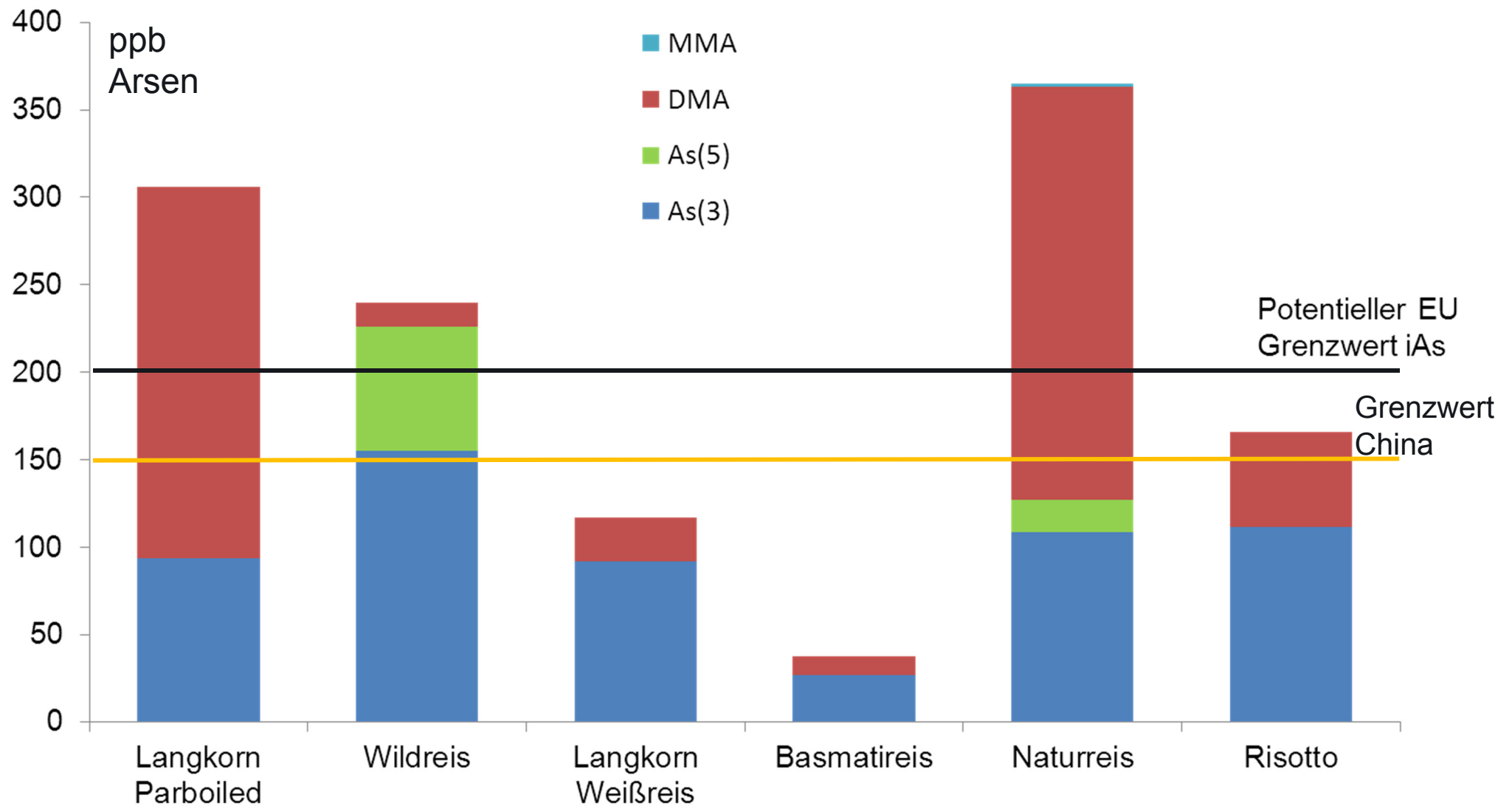
- Linearer Arbeitsbereich: 20 -400 ppb (μg Arsenspezies pro kg Reis)
- Korrelationskoeffizient: 0,999
- Variationskoeffizient: < 10 %
- Wiederfindung: 85 % - 109 %
- Bestimmungsgrenze: 40 ppb
- Nachweisgrenze: 10 ppb

- dreifach Bestimmung
- sechsfach Bestimmung (um den MRL-Wert \rightarrow 150 ppb)
- 3 Reissorten

Vorläufige Ergebnisse: Arsen in unterschiedlichen Reissorten

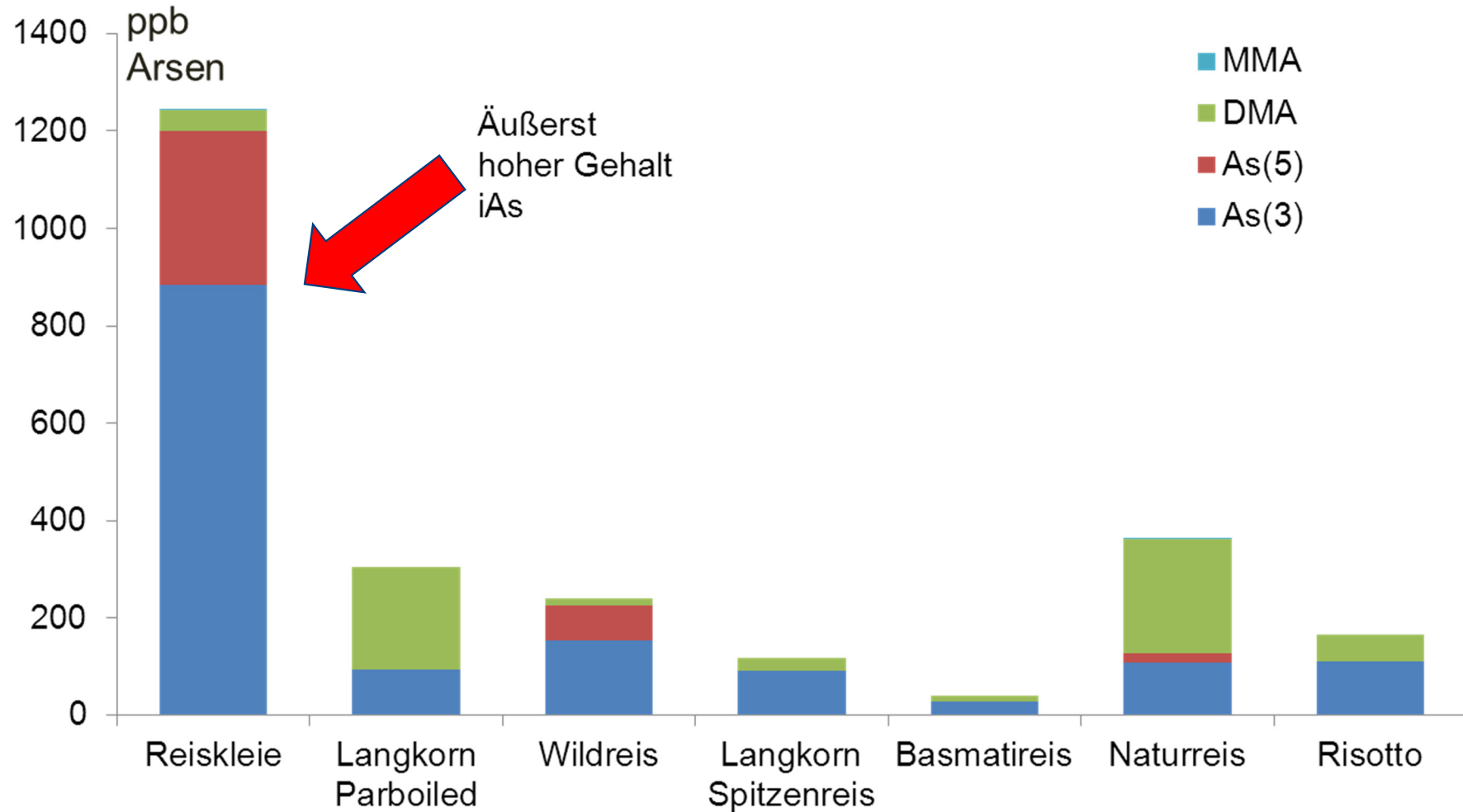


Valued Quality. Delivered.



Dreifach Bestimmung aus je 1 (Risotto), 2 (Wildreis, Weißreis, Naturreis) bzw. 3 verschiedenen Proben (Parboiled, Basmati)

Vorläufige Ergebnisse: Reiskleie – hohe Arsengehalte



LC-ICP-MS: zuverlässige stabile Analytik

- Gute Reproduzierbarkeit
- Schnell (Dauer Chromatographie: unter 3 Minuten)
- Akzeptable Wiederfindungen für alle vier Arsenspezies
- Bestimmungsgrenze: 40 ppb



Die Methode ist geeignet Arsenspezies um und unterhalb des potentiellen Grenzwertes (150-200ppb) sicher zu quantifizieren

- Arsenspeziation: Erweiterung auf andere Matrices (z.B. Reiswaffeln, Algen, Fisch- und Fischprodukte)
- Quecksilberspeziation: Methyl-Hg und iHg in Fisch
- Iodspeziation: IO_3^- und I^- zugesetztes und natürliches Iod in Speisesalz
- Chromspeziation: Cr(III) ist essentiell, Cr(VI) ist toxisch
Grenzwert Cr(VI) in z.B. TrinkwasserVO



**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit !**