

Toimipaikka
Tullilaboratorio
Terhi Andersson

1.12.2021

Aihe EURL-MN workshop

Aika 9.-10.11.2021

Paikka Teams

Raportti EURL-MN-workshopista 9.-10.11.2021 (Tanska, Lyngby & Microsoft Teams)

Workshopin avaus/ Jens J. Sloth

Jens toivotti osallistujat tervetulleiksi ja esitteli EURL-MN-henkilöstön. Workshop toteutetaan hybriditapahtumana. Paikan päällä Kööpenhaminassa on reilut 20 henkilöä ja etäyhteyden päässä reilut 50 henkilöä.

Jens mainitsi, että kadmiumille on 66 erilaista enimmäismäärää vierasaineasetuksessa 1881/2006 ja enemmän on tulossa. Farm2Fork strategy esiteltiin toukokuussa 2020 ja siinä on keskeistä kestävä kehitys ja jätteiden vähentäminen. Jens mainosti dokumenttia "EU food safety almanac (BfR, 2021)".

Vertailumittauksen PT-03 tulokset/Rasmus la Cour

Matriisina oli sokerijuurikas pohjainen rehu (As, Cd, Pb, Ni, Cu, NO₂, NO₃). Näytteeseen oli lisätty nitraattia ja nitriittiä. Osallistujia oli 40. Nitriittitulokset pyydettiin natriumnitriitinä ja nitraattitulokset nitraatti-ionina. Muut analyytit olivat stabiileja yli 4,5 viikkoa paitsi nitriitti. As ja Cd menivät vertailumittaukseen osallistujilta hyvin. Lyijyllä oli muutama epäilyttävä tulos (z-score 12-31). Kupari oli vapaaehtoinen analyysi, joten osallistujia oli vähemmän kuin muilla analyyteillä. Kaksi tuloksista ei ollut hyväksytyjä. Nikkeli oli myös vapaaehtoinen analyysi ja noin puolet laboratorioista sai epäilyttävän tai ei-hyväksytyt tulokset. 15 laboratorioita analysoi epäorgaanisen arseenin ja kaikki tulokset olivat hyväksytyjä.

Nitriitti ei mennyt osallistujilta kovin hyvin ja analyytinäkään se ei ollut kovin stabiili. Tosin suurin osa laboratorioista todennäköisesti analysoi näytteen suunnilleen samoihin aikoihin, jolloin näytteen stabiilisuusongelma ei välttämättä korostunut tuloksissa. Noin kolmasosa nitriittituloksista ja nitraattituloksista oli epäilyttäviä tai ei-hyväksytyjä. Vertailulaboratorioilta odotetaan enemmän osallistumista vertailumittauksiin ja parempia tuloksia osalle analyyttejä. EU-referenssilaboratorion taas tulisi pystyä tuottamaan stabiilimpia näytteitä (nitriitti/nitraatti).

Keskustelu: Eräs laboratorio kommentoi, että kosteuspitoisuuden määrittämiseen ei riittänyt tarpeeksi näytettä, jotta olisi ollut mahdollista tehdä rinnakkaismäärittäykset. Näytteen jauhaminenkaan ei onnistunut pienen näyteköön vuoksi. Tämä otetaan huomioon ensi vuonna vertailumittausta järjestettäessä.

Keskusteltiin myös siitä miksi vain osa laboratorioista (noin 15-18 laboratorioita) määrittää epäorgaanista arseenia, vaikka elintarvikkeille on normeja. Kysymys voi olla taloudellisten resurssien puutteesta tai osaamisen ja laitteistojen puutteesta. EURL-MN järjestää etäkoulutuksen epäorgaanisesta arseenista 14.12.2021.

Rehujen kosteuspitoisuuden määrittäminen/ Christophe Genouel

Rehutulokset korjataan 12% kosteuspuutteeseen (EU-asetus 152/2009). EU-asetus ei kata kaikkia matriiseja. Erilaisille rehuille (matriisit, koostumus) on erilaiset kosteuspuutteeseen määrittämissuhteet (kuivauslämpötila ja kuivausaika). Näytemäärä on 5 grammaa. Ongelmana on, että näytteen kosteuspuute ei saisi muuttua homogoinnissa ja näytteenkäsittelyn aikana. Ranskan SCL-laboratoriossa on käytössä kosteuspuutteeseen määrittäminen oma protokolla, joka noudattaa kuitenkin lainsäädäntöä siltä osin kuin lainsäädäntöä on olemassa. Haihtuvat aineet (muu kuin vesi) voivat aiheuttaa ongelmia kosteuspuutteesta määrittäessä.

Kosteuspuutteekyselyn tulokset/ Heidi Amlund

Edellisen workshopin jälkeen lähetettiin kysely siitä, kuinka kosteuspuute määritetään eri laboratorioissa.

Suurin osa laboratorioista määrittää kosteuspuutteita rehunäytteistä, mutta myös muista matriiseista. Kyselyssä kysyttiin myös, kuinka laboratoriot määrittäisivät kasviöljynäytteen, säilörehun, soijapavun tai viljan

Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt. Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt.

kosteuspitoisuuden. Tyypillisin olosuhde rehunäytteiden kosteuspitoisuuden määrittämiseen oli 103 °C lämpötila. Erilaisista kosteuspitoisuudenmäärittymenetelmistä riippumatta laboratorioiden saamat kosteuspitoisuudet vuosien 2020 ja 2021 vertailumittauksissa olivat melko lailla samanlaisia. Onko kosteuspitoisuuden määrittämisessä siis ongelmaa? Todettiin että kidevesi aiheuttaa ongelmia joillekin laboratorioille. Klassisilla rehunäytteillä ei ole ongelmaa. Sen sijaan nestemäisillä näytteillä ja muilla hankalilla näytteillä kuten molassilla sattaa esiintyä ongelmia. Sovittiin että aina jos on ongelmia kosteuspitoisuusmäärittäyksissä voi kysyä neuvoa EURL:ltä. Komission nykyisissä vertailumittauksissa ei ole arvioitu laboratorioiden kosteuspitoisuuden määrittäystä (z-score). Jatkossa tätä voidaan harkita, mutta siitä pitää kertoa laboratorioille etukäteen.

Tuli myös kysymys aiheesta, kuinka korjata tulokset kosteuspitoisuudella oikeaoppisesti. Laboratorioilla saattaa olla erilaisia menettelyjä. Vertailumittauksen saatekirjeessä voisi olla viittaus lainsäädäntöön, josta laskukaava löytyy.

Uutisia komissiosta/ Frans Verstraete

Elintarvikkeet:

Frans Verstraete kertoi kuulumisia komissiosta. Kadmiumille on tullut paljon uusia enimmäismääriä kasvituotteille elokuussa 2021 (1881/2006). Olemassa olevia kadmiumenimmäismääriä on myös joillekin matriiseille alennettu. Kadmiumille toteutetaan myös vähentämistoimenpiteitä. Myös lyijylle on uusia ja alennettuja enimmäismääriä (mausteet, lastenruuat, sienet, suola) asetuksessa 1881/2006. Epäorgaaniselle arseenille on suunnitteilla uusia enimmäismääriä (viljapohjaiset tuotteet, kuten leipomatuotteet ja kasvipohjaiset juomat, merenelävät, lastenruuat). Toistaiseksi enimmäismääriä on vai riisin ja riisituotteiden epäorgaaniselle arseenille, sillä dataa puuttuu muista tuotteista. Epäorgaaniselle arseenille oli monitorointisuositus vuonna 2015 datan keräämiseksi muille matriiseille. Komission vierasainekokouksessa 18.11.21 tullaan keskustelevaan epäorgaanisen arseenin normeista. Analyyttisiä haasteita on havaittu (matalat pitoisuudet tietyissä matriiseissa, määritysrajat). EFSA:ta tulossa uusi riskinarvio epäorgaanisesta arseenista vuonna 2022. EFSA:ta tulossa riskinarvio myös orgaanisesta arseenista vuonna 2023. Elohopealle on tulossa uusia enimmäismääriä kaloille ja suolalle. Aikataulu uusille elohopeaenimmäismääriille on kevät 2022. Kalojen (eri kalalajit, villi/viljelty) elohopealle on tulossa monitorointisuositus 2022-2024. EFSA:ta päivitetty riskinarviointi nikkeliä 2021. Keskustelua nikkeliä enimmäismääristä käyty (esim. vilja, kasvikset, suklaa). Merilevien jodi + metallit, monitorointisuositus vuosina 2018-2020. Taustalla on esim. merilevien lisääntynyt kulutus. Kontaminanttien harmonoitu EU-valvontasuunnitelma tulee voimaan 2023 (delegoitu asetus ja täytäntöönpanoasetus). Keskustelua ollut nitraatista ja N-nitrosoamiineista.

WG10 (elintarvikkeet) standardointi. Metyylielohopean määrittäystä ollaan mahdollisesti siirtämässä HPLC-ICP-MS-tekniikkaan (vrt. EN 16082). Nykyinen standardi EN 16801 perustuu GC-ICPMS-tekniikkaan, mutta tämä tekniikka on vain harvoissa laboratorioissa käytettävissä. Monialkuainemenetelmä vanhan menetelmän 15763 sijaan. Myös orgaanisten arseenispesiesterien määrittäminen sen lisäksi että määritetään epäorgaanista arseenia. Työn alla/selvityksessä myös nikkeli, hyönteiset, lastenruokien alemmat lyijynormit.

Rehupuolella standardoinnissa ei ole niin paljon muutoksia kuin elintarvikepuolella. Nikkelille uusia enimmäismääriä. Epäorgaanisen arseenin monitorointisuositus tulossa. Joitakin muutoksia enimmäismäärissä (Cd, Pb, As) sekä enimmäismäärien alentamista että nostoja. Keskustelussa on mm. nitraatti ja nitriitti ja asetuksen 152/2009 uudelleenarviointi. Esityksessä korostettiin, että on tärkeää raportoida analyttiset tulokset oikein ja lainsäädännön mukaan siten että mahdollinen kosteuspitoisuuskorjaus on tehty oikein ja tuloksessa on vaadittu määrä merkitseviä numeroita Kaava kosteuspitoisuuden korjauksesta nyt asetuksessa. Esityksessä kerrottiin myös tyyppipitoisuuden ja proteiinipitoisuuden määrittämisestä sekä urean määrittämisestä. Uusia standardointityypintöjä urealle, metalleille, nitraatille ja nitriitille.

Vertailumittauksen PT-02 tulokset/Heidi Amlund, Rasmus la Cour

Matriisina oli hyönteisateria, jota voi käyttää sekä rehuna että elintarvikkeena. Kerrottiin taustaa vertailumittausmatriisille ja sille miksi vertailumittausmatriisi on relevantti. Rehupuolella hyönteisten käyttö tulee lisääntymään (prosessoitu eläinproteiini kielletty useiden tuotantoeläinten ravintona). Elintarvikkeissa käytetään kokonaisia hyönteisiä, mutta myös hyönteisiä ja niistä tehtyä jauhetta elintarvikkeen osana. Hyönteiset ovat tuotantoeläimiä lainsäädännölliseltä näkökulmalta. Vain tietyt hyönteislajit ovat elintarvikkeissa ja rehuissa sallittuja ja vain tietyt tuotteita voidaan käyttää hyönteisten ravintona. Hyönteisten ravintona ei esim. saa käyttää lihaa, kalaa tai ruokajätettä. EFSA on tehnyt tieteellisen arvion hyönteisten tuotannolle ja niiden käytölle elintarvikkeena ja rehuna. Kirjallisuusarvion mukaan raskasmetallit (As, Cd, Hg, Pb) saattavat kerääntyä hyönteisiin (riski).

Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt. Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt.

Hyönteisten tuotanto elintarvikkeiksi tulee lisääntymään tulevaisuudessa (eniten tullaan käyttämään hyönteisproteiinia jauheena). Erityisesti kuitenkin rehukäyttö tulee lisääntymään (eniten lemmikkien ruoka).

Vertailumittausmatriisina oli hyönteisateria (cricket meal), josta määritettiin As, Cd, Pb, Ni ja Hg. 47 laboratoriota osallistui. Vertailumittausmatriisia valmistettaessa näytettä ei jauhettu etukäteen. Homogeenisuus testattiin ja se oli ok, samoin stabiilisuus. As 37 tulosta, joista yksi ei-hyväksytty tulos, muut ok. Kadmium, 40 tulosta, yksi epäilyttävä tulos. Lyijy 38 tulosta, 4 ei-hyväksyttyä ja yksi epäilyttävä tulos, joista kaikki liian suurina. Elohopea 28 numeerista tulosta, lisäksi noin 15 alle määrittämissä tulosta ilmoitettu. Tuloksista noin viisi ei-hyväksyttyä/epäilyttävää tulosta. Nikkeli, 30 tulosta, lisäksi noin viisi alle määrittämissä tulosta. Tuloksista noin viisi ei-hyväksyttyä/epäilyttävää. Kaiken kaikkiaan vertailumittaus meni oikein hyvin.

Keskustelua vertailumittauksesta. Näytettä ei oltu jauhettu EURL:ssä. Mahtoiko joku osallistujista jauhaa sen vuoksi että materiaali oli melko karkeaa? Ainakaan kukaan ei ollut ilmoittanut jauhaneensa. Onko joku liian suurista nikkelituloksista saattanut tulla siitä, että näyte homogenoitu nikkeliä sisältävässä astiassa? Tämä jäi epäselväksi.

Päivän loppuun eräs laboratorio kertoi, että heillä on ongelmia öljynäytteiden kanssa (punnitus 0,3 g) ja lähes aina mikroaaltopolttimessa poksuu polton aikana. Näytemäärän pienentäminen ei oikein onnistu. Yksi laboratorio ehdotti veden lisäämistä öljyyn ennen happolisäystä. Eräs laboratorio ehdotti mikroaaltopolto-ohjelman muokkaamista siten, lämpötilaa nostetaan pikkuhiljaa vaihteittain.

2. Päivä

Vertailumittauksen PT-01 tulokset/ Lucas Givelet

Vertailumittausmatriisina oli riisipohjainen lastenruoka ja 42 laboratoriota osallistui. Kadmium ja lyijy olivat lisättyjä (spiked). Ennen vertailumittauksia näytteet pakastettiin ja kylmäkuivattiin, jonka jälkeen ne homogenoitiin ja laitettiin noin 20 gramman pakkauksiin. Näyte todettiin homogeeniseksi. Näytteen todettiin olevan stabiili huoneenlämmössä 6,5 viikkoa. Arseenille vain yksi epäilyttävä tulos. 18 laboratoriota osallistui epäorgaaniseen arseeniin ja kaikki tulokset olivat hyväksytyjä. Kaikki kadmiumtulokset olivat hyväksytyjä. Lyijylle vain yksi epäilyttävä tulos, muut ok. Näyte oli lainsäädännöllisesti määrästenvastainen kaikkien analyttien suhteen (epäorgaaninen arseeni, lyijy, kadmium).

Keskustelua heräsi epäorgaanisen arseenin normintulkinnasta liittyen mahdolliseen prosessointikertoimen käyttöön sekä siitä tuleeko epäorgaanisen arseenin tulos tulkita määrästenvastaiseksi vai määrästenvastaiseksi, kun huomioidaan menetelmän mittauserävarmuus.

Epäorgaanisen arseenin määrä oli tässä vertailumittauksessa noin 20% kokonaisarseenin pitoisuudesta, kun sen osuus yleensä on prosentuaalisesti suurempi. Frans Verstraete muistutti, että kokonaisarseenilla voi edelleen skriinata näytteitä ja jos kokonaisarseenin pitoisuus ylittää epäorgaanisen arseenin enimmäismäärän, tarvitsee spesiaatio tehdä.

Uutisia CENistä (elintarvikkeet)/ Timo Kapp

CEN TC275 liittyy elintarvikkeisiin. Työn alla monialkuainemenetelmä (Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, U, Zn). Päivityksiä elohopeastandardeihin. Kaksi kokousta tänä vuonna (WG10). 12.10. kokouksessa todettiin, että nykyiset standardit kattavat suurimman osan metalleista ja matriiseista. Poikkeuksena epäorgaaninen arseeni (myös metyloidut muodot) uusissa matriiseissa sekä elohopea uusissa matriiseissa (kala, hyönteiset, sienet). Työn alla myös titaanin/titaanidioksidin määrittäminen nyt kun titaanidioksidi kielletään elintarvikkeissa. Vaikeat alkuaineet: Hg, Fe, Zn, Sn. Monialkuainemenetelmän laajentaminen maitoon ja maitovalmisteisiin. Yhteistyö TC454:n kanssa (levät, levävalmisteet).

Uutisia CENistä (rehut)/Jens J. Sloth

CEN TC327 liittyy rehuihin. Lisäksi on vertikaalisia komiteoita liittyen esim. nanoteknologiaan, leviin ja maitotuotteisiin. Uusin rehustandardi on vuodelta 2020 ja se liittyy rehujen epäorgaanisen arseenin määrittämiseen HPLC-ICPMS:llä. Aktiiviteetteja rehuosalle (CEN TC327/WG4) on esim. nitraatin/nitriitin HPLC-UV-määritys ja seleenin spesiaatio (HPLC-ICPMS) sekä Ni, La ja Cr ICP-MS:llä. WG 13-ryhmällä (neofomed substances) on työn alla standardi melamiinin ja syanuurihapon määrittämiseksi elintarvikkeista. Nämä analytit voivat tulla ajankohtaiseksi tulevissa vertailumittauksissa, mutta eivät vielä ensi vuonna 2022. Nitraatti/Nitriitti-työryhmä (WG7) tulee todennäköisesti ensi vuoden aikana uinuvaksi (dormant), sillä ryhmässä ei ole aktiivisia asiantuntijoita.

Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt. Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt.

Alumiinin määräys/Lucas Givelet

Alumiiniselvitys liittyy vuoden 2020 vertailumittaukseen, josta laboratoriot saivat hyvin vaihtelevia alumiinituloksia. Kyselyn perusteella suurin osa laboratorioista käytti reagensseina typpihappoa ja vetyperoksidia sekä mahdollisesti vettä. Ei havaittu erityistä korrelaatiota polttoajan tai näytemäärän suhteen. Sen sijaan saatu tulos korreloi voimakkaasti lämpötilan kanssa eli mitä korkeampi polttolämpötila sitä korkeampi alumiinitulos. Mikäli polttolämpötila ei ole riittävän korkea, jää alumiinin saanto liian pieneksi.

Johtopäätös: Alumiinimäärityksessä on tärkeää riittävän korkea polttolämpötila ja mahdollisimman pieni näytemäärä (näytteen homogeenisuus huomioiden). Poltossa ei tarvita vetyperoksidia ja se voi jopa alentaa alumiinin saantoa. DTUn testeissä havaittiin, että tarvitaan vähintään 240 asteen polttolämpötila osteri- ja durumvehnäjäuhomatriisille. Yleisesti ottaen voidaan sanoa, että alumiinin määräyksessä tulee käyttää ainakin 200 asteen polttolämpötilaa ja lämpötila tulee pitää 200 °C:ssa vähintään 20 minuuttia. Tämä asia on esitetty myös standardissa CEN 17264 (2019), Determination of elements and their chemical species. Determination of aluminium by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

Keskusteluosuudessa todettiin, että matriisista riippuen vesilisäys on tärkeä.

LOQ guidance document/Jens J. Sloth

Tämä liittyy monen EURL:n alueeseen. LOQ-dokumentti on vielä kesken ja siihen tarvitaan muutoksia. Dokumenttia on kommentoitu liian monimutkaiseksi ja sen täytäntöönpano valvontalaboratoriossa on hankalaa ja työlästä. Silloin kun lainsäädännössä sallitut enimmäismäärät ovat korkeita eivät matalat LOQ:t ole niin kriittisiä (esim. nitraatti kasviksista). Silloin taas, kun sallitut enimmäismäärät ovat matalia, vaaditaan myös matalia LOQ-arvoja (esim. Pb ja Cd elintarvikkeissa). Monitoroinnissa ja riskinarvioinnissa matalat LOQ-arvot ovat tärkeitä, vaikka enimmäismäärät olisivatkin korkeita, jotta saadut arviot ovat mahdollisimman oikeita. LOQ guidance dokumentissa vuodelta 2016 kuvataan neljä erityyppistä menettelyä LOQ-arvojen määrittämiseen.

LOQ guidance dokumentin tilanne. Fokus kvantitatiivisissa menetelmissä. Erotetaan valvonta ja määräystenmukaisuuden testaus riskinarvioinnista ja monitoroinnista. LOQ on pienin pitoisuus, jolla saanto, tarkkuus ja identifiointi toteutuvat. Synteettisten blankkien käyttö alhaisimpana validoituna tasona (LOQ). Tarkoitus on saada uusi versio LOQ-dokumentista kommentoille vuonna 2022 sen jälkeen, kun ad hoc -työryhmät ovat kokoontuneet.

Keskustelu: Kysymys siitä onko tarkoitus, että kaikille eri matriiseille on eri määräysrajat (LOQ)? Pyrkimyksenä tässä työssä on matriisiriippumaton LOQ. Mikroaaltopolto on totaali hajotusmenetelmä, jolloin matriisin merkitys ei korostu. Poikkeuksena spesiaatio, joka perustuu uuttoihin. Niissä LOQit voivat olla enemmän matriisiriippuvaisia.

Työohjelma 2021-2022/ Jens J. Sloth

Kuten ennenkin, suunnitteilla on vertailumittauksia (kolme erilaista; kasvipohjainen elintarvike, merenelävä, lemmikin ruoka), workshop marraskuussa, harjoitustyöpajoja (epäorgaaninen arseeni, nitraatti/nitriitti). Analyttisiin menetelmiin liittyvää kehitystyötä jatketaan: rehujen fluoridi, N-nitrosoamiinit, nitraatti/nitriitti (elintarvikkeet/rehu), metyylielohopea merenelävissä. Työn alla myös LOD/LOQ-dokumentti. Lisäksi pyrkimyksenä on kansallisten referenssilaboratorioiden tukeminen ja auttaminen.

Keskustelua heräsi siitä mitä EURL-MN-yhteydessä tarkoitetaan metalleilla eli pitääkö referenssilaboratorioilla olla valmius määrittää muitakin alkuaineita kuin varsinaisia metalleja. Frans totesi vertailulaboratorioiden scopeen kuuluvan alkuaineet ylipäänsä, joten asia täytyy ajatella laajemmin. Termiä "raskasmetalli" ei enää juurikaan käytetä, sillä termin määrittely on hankalaa ja epäselvää.

Vertailumittauspalkinnot ja päätössanat/ Heidi Amlund

Lopuksi jaettiin vertailumittauspalkinnot kaikissa kolmessa vertailumittauksessa kolmelle parhaalle laboratoriolle (keskimääräinen z-score paras). Ruokavirasto sai vertailumittauspalkinnon vertailumittauksessa PT-01 (riisipohjainen lastenruoka). Onnittelut Ruokavirastoon!

Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt. Virhe. Viitteen lähdettä ei löytynyt.

Workshop päätettiin ja toivottiin että vuoden päästä voidaan kokoontua lähiworkshopiin Kööpenhaminaan. Edelleen toivottiin etäosallistumismahdollisuutta (hybridimalli). EURL-MN kertoi, että on tarkoitus laajentaa myös workshopiin kutsuttujen laboratorioiden joukkoa, jos mahdollista.