



**Safety  
Quality  
Traceability**

Uporaba metode  
stabilnih izotopov in  
drugih metod za  
določanje sledljivosti in  
pristnosti živil na tržišču

Nives Ogrinc

Veliki spomladanski živilski seminar, 22.4.2015

 Institut  
"Jožef Stefan"  
Ljubljana, Slovenija

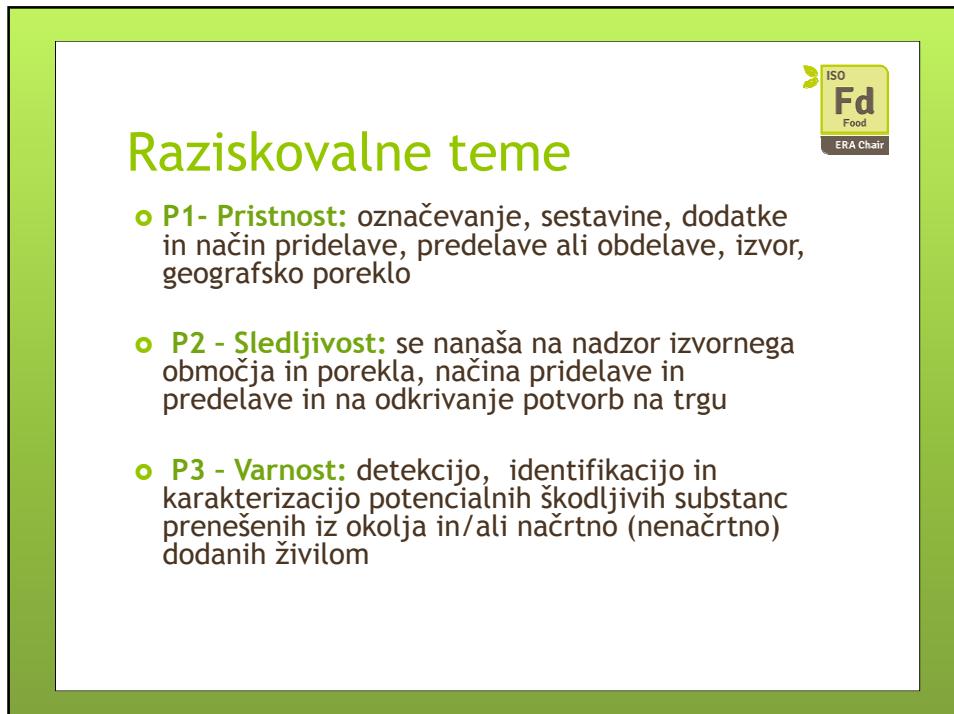
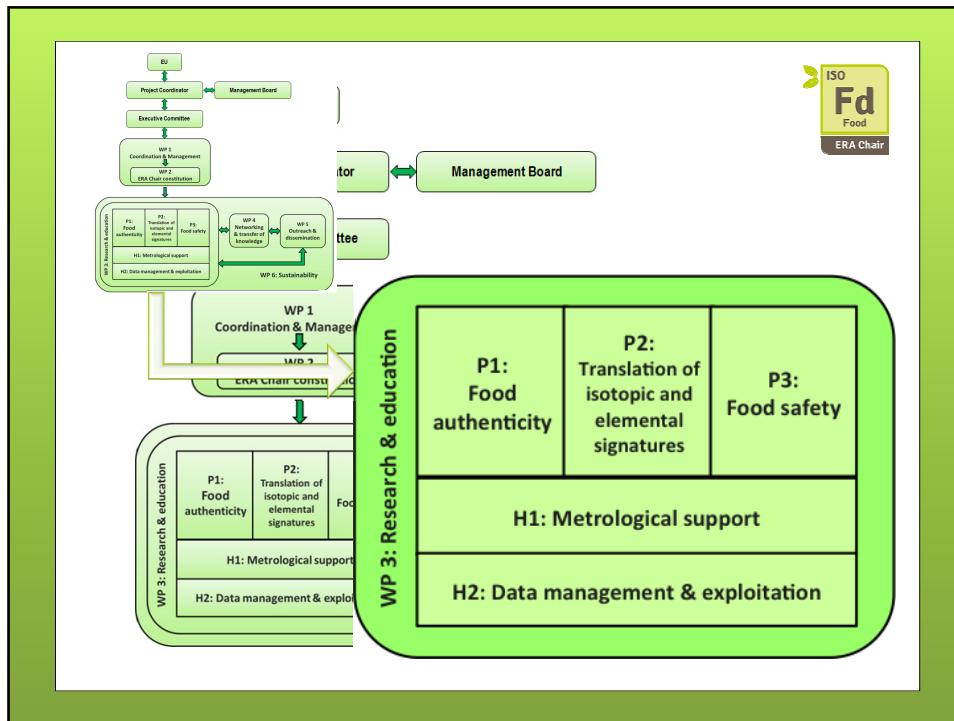


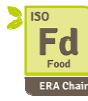


## ERA katedra ISO-FOOD

je bila ustanovljena 2014 na IJS in deluje na  
področju stabilnih izotopov s ciljem  
zagotavljanja kakovosti, varnosti in sledljivosti  
hrane in krme.

<http://isofood.eu>





### P1 - Pristnost

- Stabilni izotopi lahkih elementov (H, C, N, O, S)
- Markerji na molekularnem nivoju (sladkorji, maščobne kisline, steroli, molekularni 'profiling')

### P2 - Sledljivost

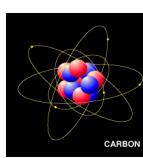
- Način pridelave - organsko vs. konvencionalno
- Geografsko poreklo - baze podatkov (stabilni izotopi lahkih elementov + Sr, elementna sestava) in GIS mape
- Transport onesnažil - iz okolja v živila (biomarkerji in stabilni izotopi)

**Baze podatkov - kemometrične metode**

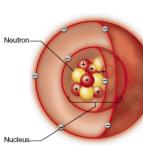


### Terminologija

#### Stabilni izotopi



$^{12}\text{C}$ : 98.93 ut%  
 $^{13}\text{C}$ : 1.07 ut%



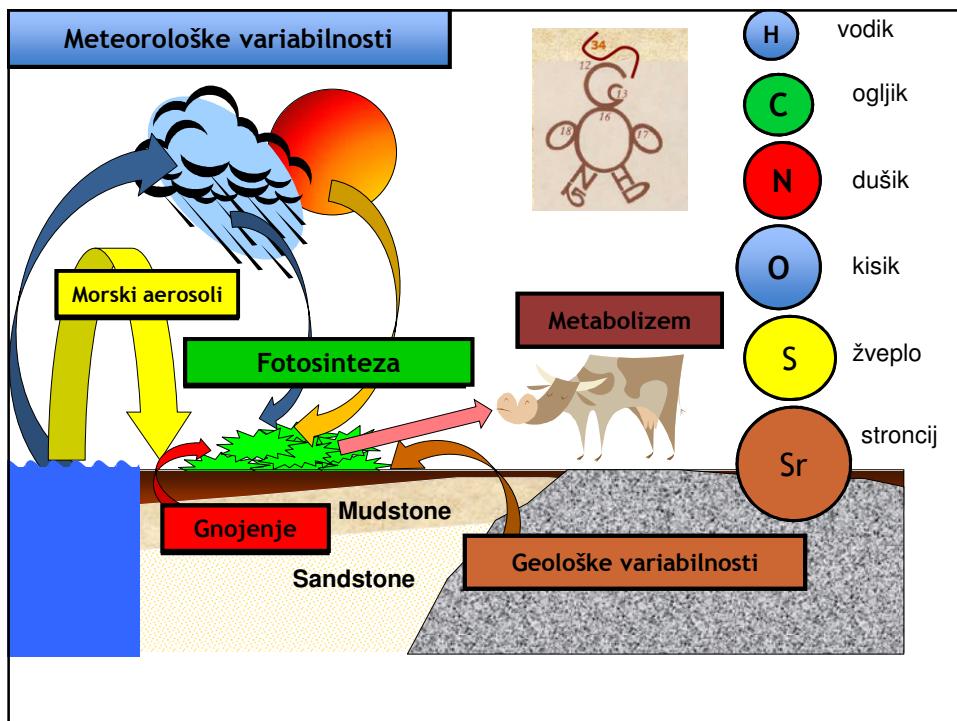
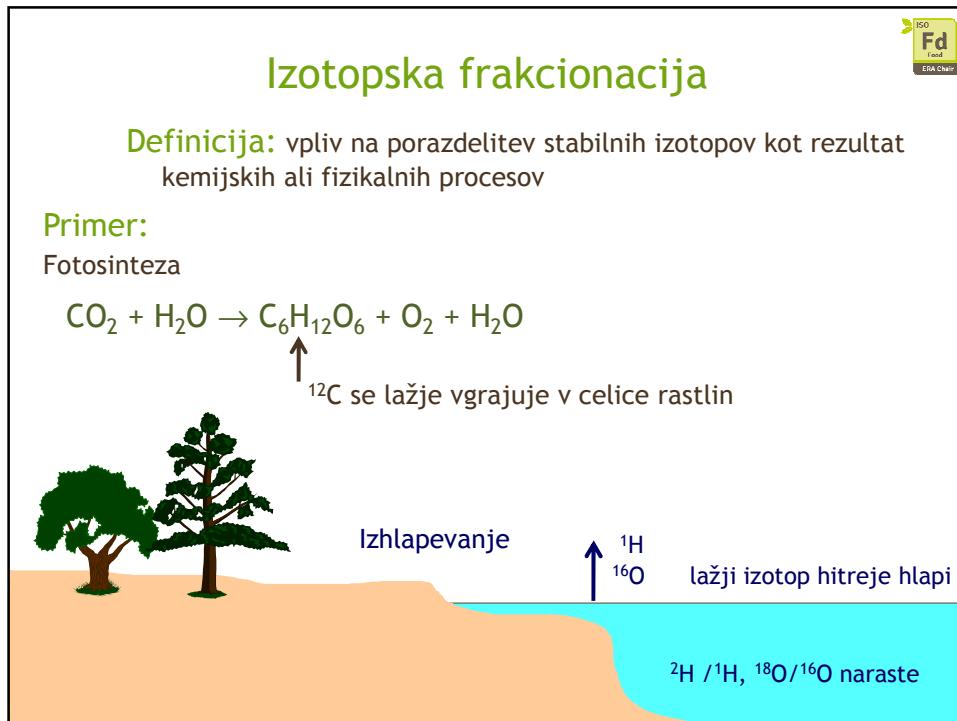
**(b) Oxygen**  
 8 protons  
 8 neutrons  
 8 electrons  
 in 2 shells  
**Nucleus**

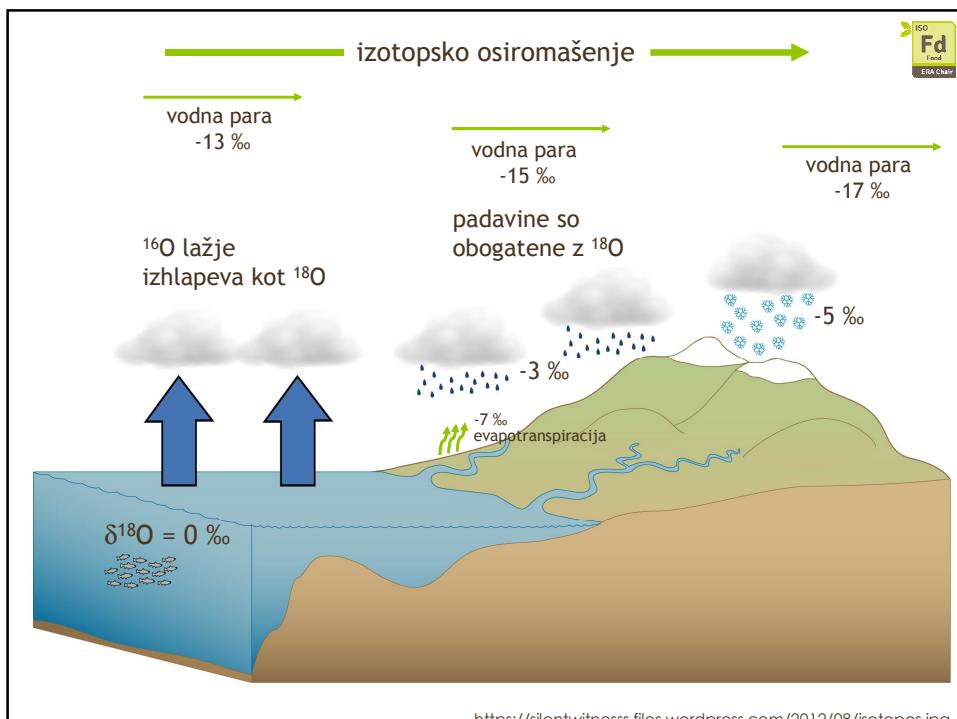
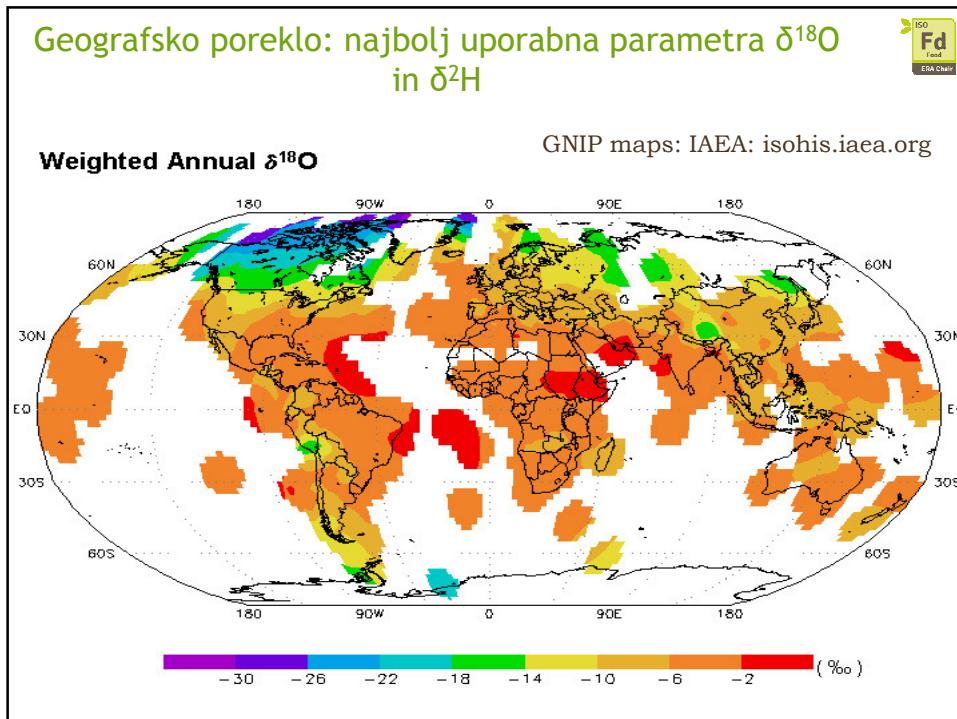
$$\delta X = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad [\text{\%oo}]$$

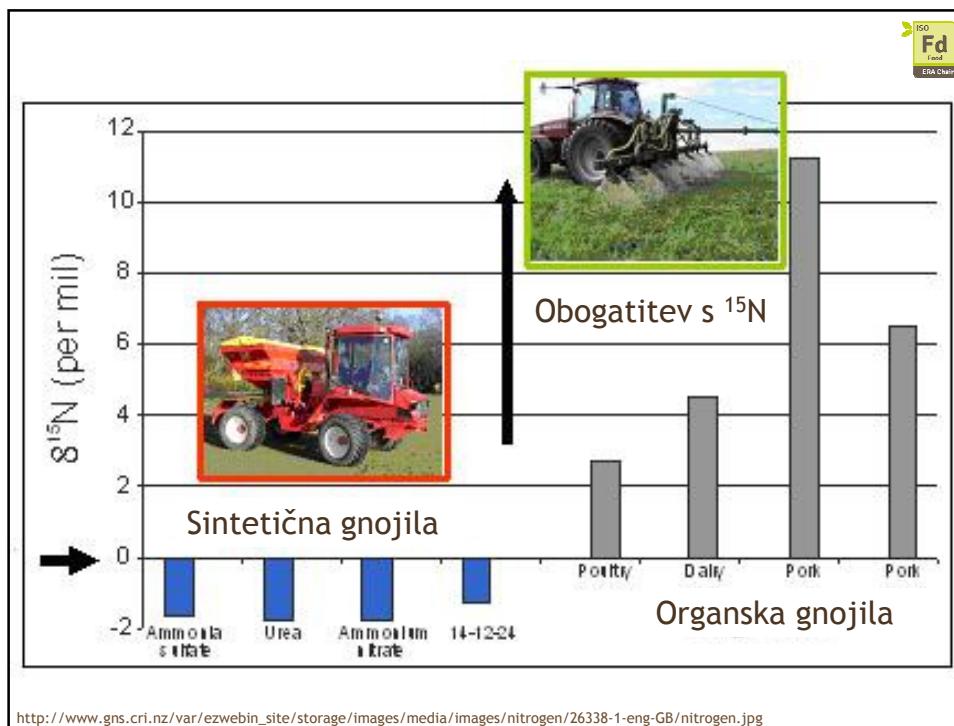
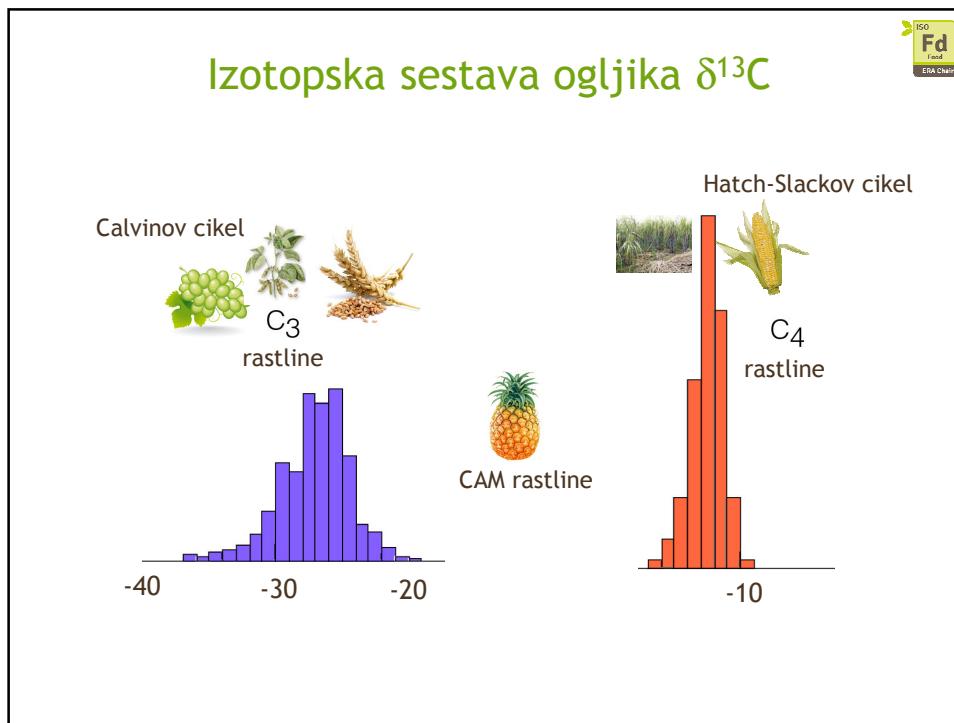
$X = ^2\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{18}\text{O}, ^{34}\text{S}$   
 $R = ^2\text{H}/^1\text{H}, ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}, ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}, ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}, ^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$

Standard = VSMOW, VPDB, CDT, AIR

δ-vrednost standarda je definirana z 0%









## Interpretacija rezultatov

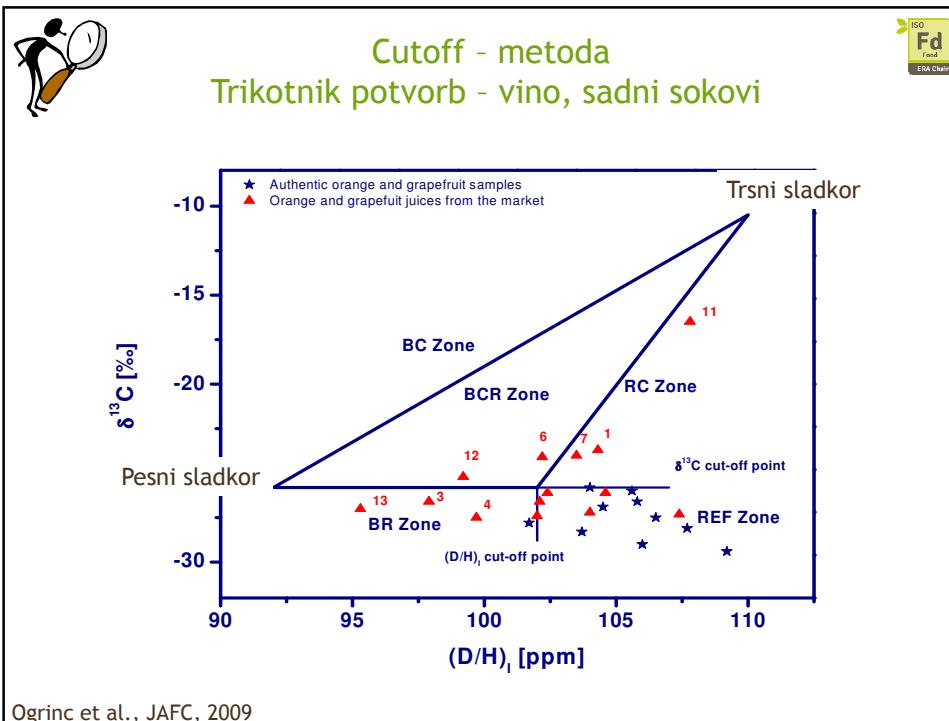
Primerjava  $\delta$ -vrednosti med pristnimi/naravnimi vzorci , ki definirajo **cutoff-vrednost** in vzorcem, ki ga raziskujemo

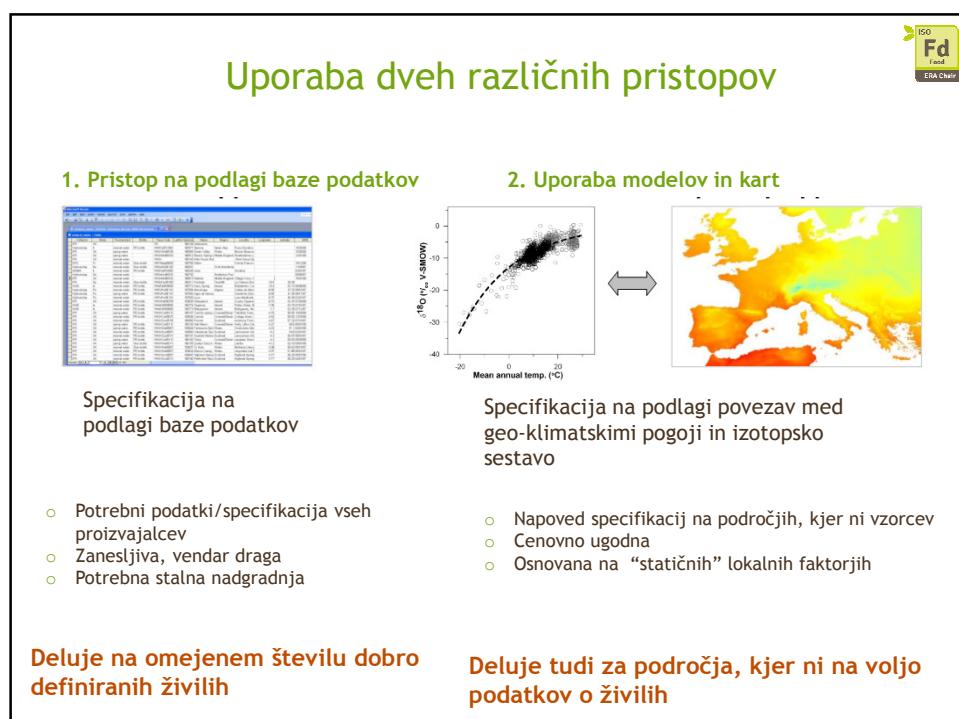
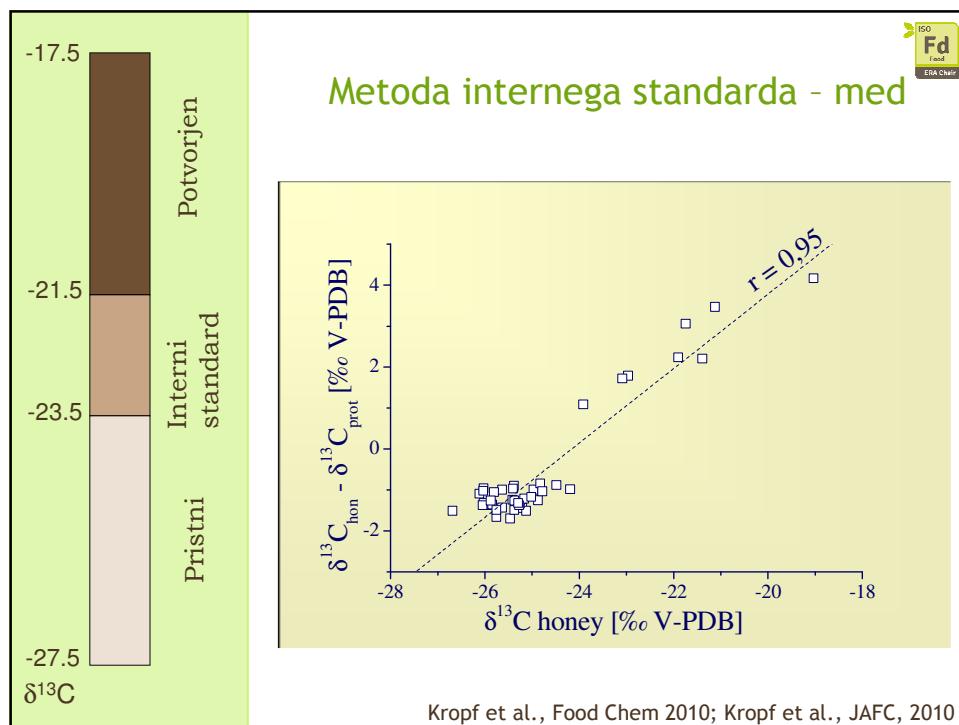
**Metoda internega standarda** - primerjava  $\delta$ -vrednosti med spojino, ki je sporna in spojino, ki je sestavni del živila na katero potvorjenost oziroma dodatek prepovedane spojine ne vpliva (med-protein)

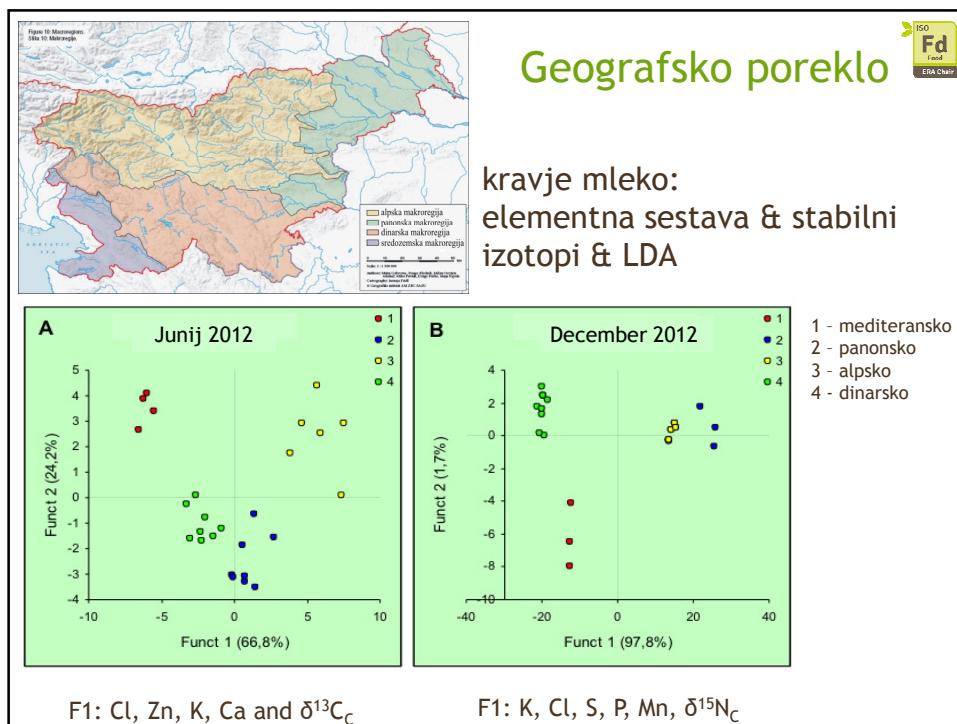
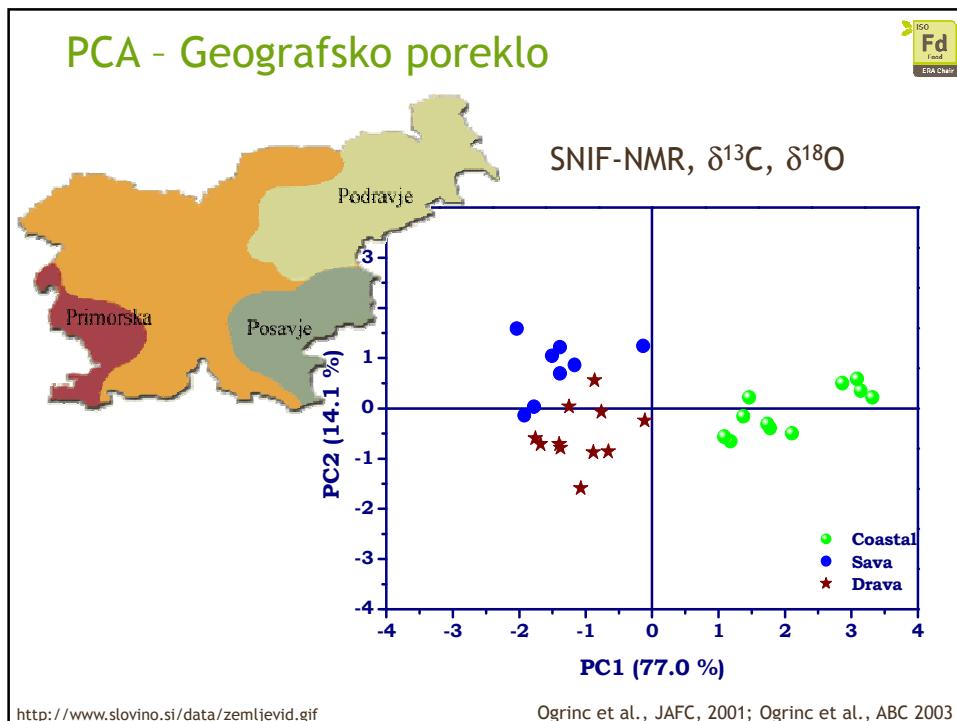
Multi-elementni pristop za določitev **geografskega porekla** živila:  
Izotopi lahkih elementov, klasične analize in elementna sestava vzorca v kombinaciji s primernimi statističnimi metodami

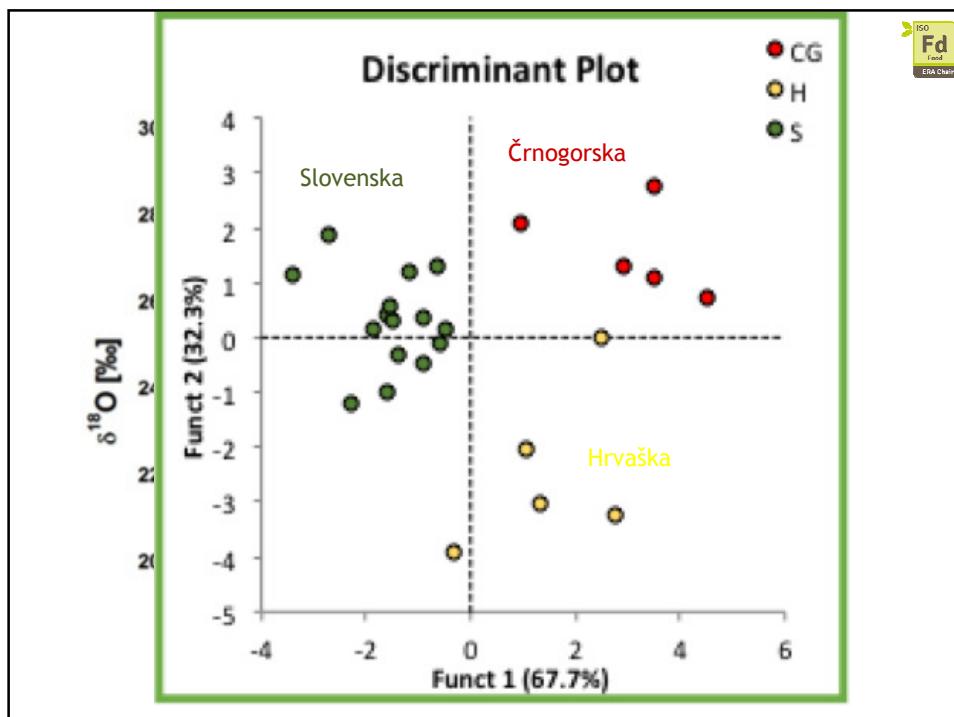
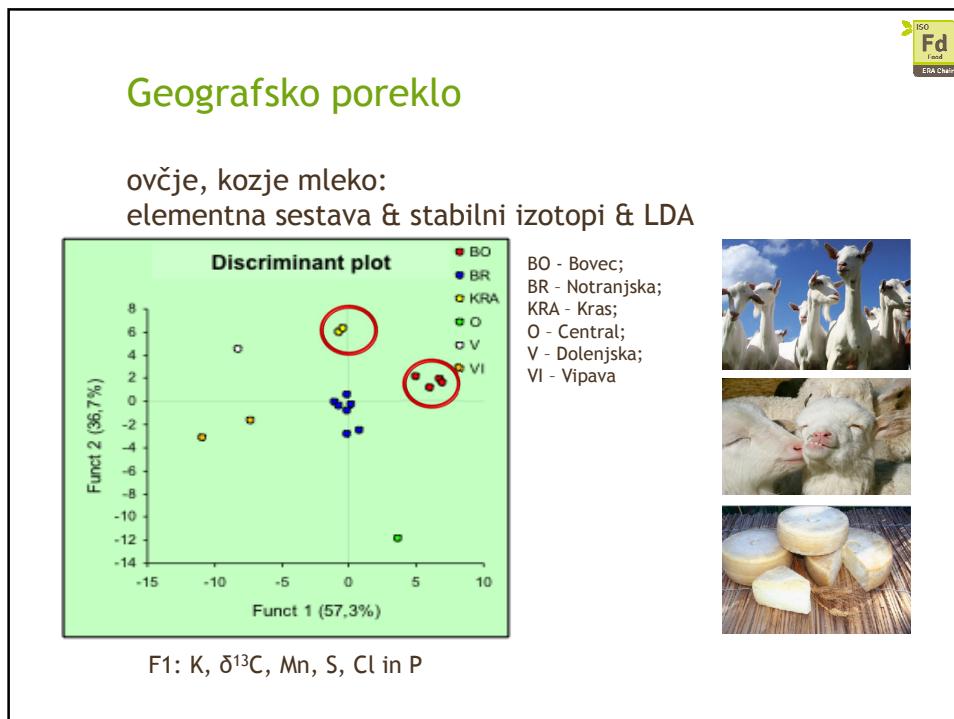
### Vzpostavitev baze podatkov pristnih vzorcev in kontinuirana nadgradnja!!

Baze podatkov v Sloveniji: vino, med, oljčno olje, jabolčni sok, mleko, ovčji, kozji sir







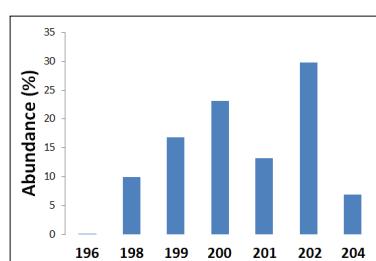


### P3 - Varnost



- Organska onesnažila: ostanki zdravilnih učinkovin, hormonov in hormonskih motilcev (BPA in njegove alternative, ostanki pesticidov, organo-Br spojine, ...)
- Dodatki živilom in pakiranje
- Potencialni toksični in esencialni elementi in njihove specije (Zn, As, Hg, Cr, Al, Se, I, Fe, itd.....)
- Radionuklidi
- Nano-delci

### MDF vs. MIF frakcionacija



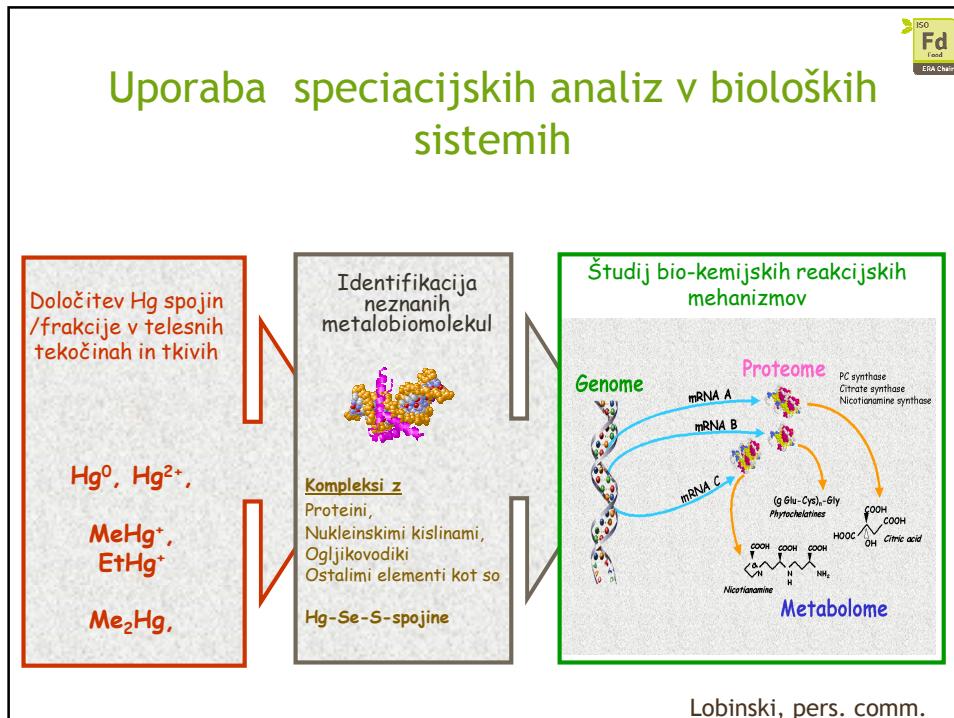
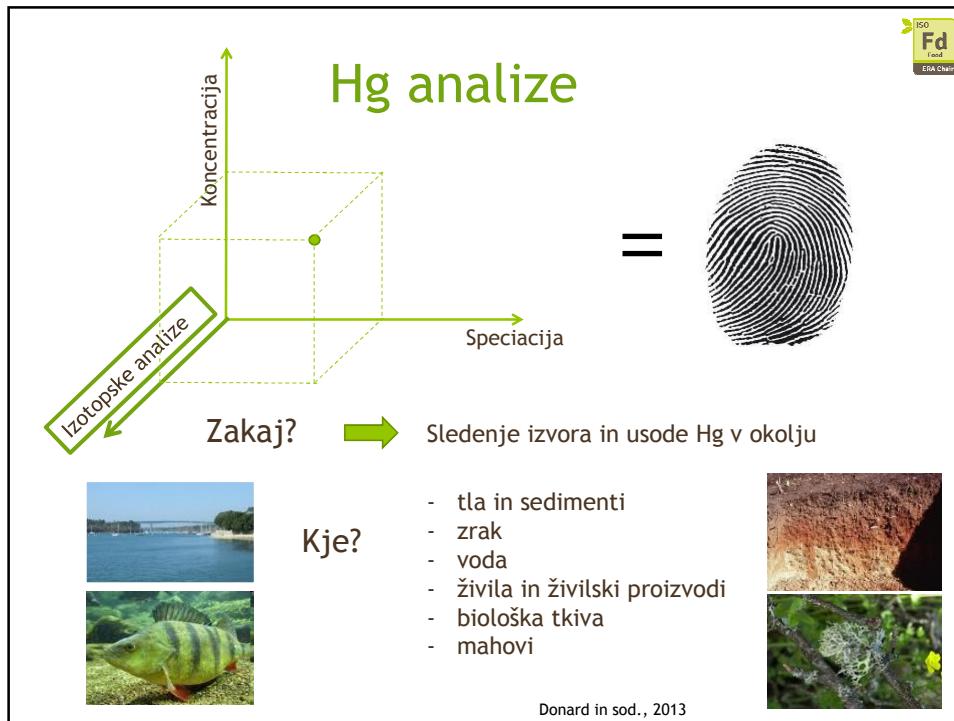
- Fotokemijski procesi generirajo MIF na lihih izotopih ( $^{199}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ )
- Biološki procesi generirajo le MDF



**NATANČNOST**  
Single collector ICP MS:  
0,1%



Multicollector-ICP/MS:  
**0,001%**



## Speciacijske analize



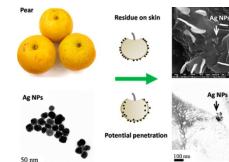
- Speciacija Zn, Ni, organo-Sn, As, Hg, Se v živilih živalskega in rastlinskega izvora
- Br - polibromirani difeniletri
- Ostanki pesticidov (organo-P spojine)

„Ostanki farmacevtikov, steroidov in pesticidov - ni še zakonske osnove”

## Nano-delci v živilih in živilskih proizvodih



- Naravni NDs
- Namensko dodani NDs: kovinski osnovi (Ag-ND, TiO<sub>2</sub>-ND, ZnO-ND, Fe-ND)
  - materiali z novimi funkcionalnostmi (proti strjevanju, zgoščevanje, barvila)
  - za antimikrobnou aktivnost
  - za konzerviranje živil
  - za pomoč pri dostavi živil (nanoenkapsulacija živilskih sestavin in dodatkov)
- NDs in onesnaženje
  - med pripravo in predelavo hrane
  - potencialni transport ND iz embalaže, ki vsebuje nano materiale
  - med kmetijsko proizvodnjo (pesticidi, ki bazirajo na ND)



**Kaj želimo izmeriti?**

- Kemijsko sestavo
- Velikost in velikostno porazdelitev delcev
- Maso/koncentracijsko število delcev
- Stanje aglomeracije/agregacije

**Metode za merjenje kovinskih - ND v živilih**

**Sample preparation**

- Sonication
- Vortexing and centrifugation
- Wet digestion
- Phase-transfer agents

**Separation and size fractionation**

- FFF
- HPLC (SEC, HDC, RP)

**Visualisation**

- Microscopy

**Elemental analysis**

- (SP)-ICP-MS

**Mass separation (magnetic/electrostatic field)**

**Ion detection**

**Ion optics**

**Interface**

**Ion generation**

**Figure showing a chromatogram and microscopy image:**

Chromatogram showing peak retention times (RT) for  $^{111}\text{Ag}$  at 2.99 min, 5.20 min, and 7.79 min. The x-axis is 'retention time in min' from 0 to 10, and the y-axis is 'Intensity count' from 0 to 16.

Microscopy image showing dark, irregular particles.



## Naravni in umetni radionuklidi

- Naravni:

uran (U) in torij (Th) in njuni razpadni produkti

- Umetni (antropogeni):

- produkti fizije: Sr-90, Sr-89, Cs-137, I-131, ...
- produkti aktivacije: H-3, Cs-134, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241, Am-241, ...

29



## ISO-FOOD in radionuklidi

- Uporaba različnih nuklearnih tehnik pri analizi
- Kombinacija radiometričnih in masno spektrometričnih meritev
- Poudarek na določitvi radionuklidov v kompleksnih matricah
  - količina vzorca
  - izgube pri pripravi vzorcev
  - kombinacija različnih separacijskih postopkov
- Določitev izotopske sestave z ICP-MS
  - izotopska razmerja ("fingerprint")
  - mother-daughter izotopi



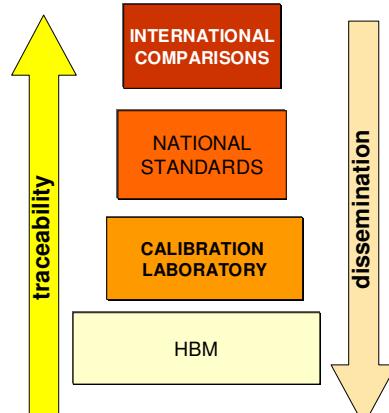
## Horizontalne teme

- **H1 - metrološka podpora:** validacija in standardizacija metod - nove metode in postopke ali za postopke, ki niso standardizirani, pa tudi primernih certificiranih referenčnih materialov ni na voljo
- **H2 - repozitorij znanja:** razvoj in dopolnjevanje baze podatkov o sestavi hrane in krme, ki bo opremljena z orodji za obdelavo in upravljanje podatkov in informacij



## Kaj potrebujemo?

- Izvedba **natančnih** meritev v **času** in **prostoru**
- Trenutno ni na voljo dovolj **referenčnih materialov**, da bi zadostili vsem potrebam (matriks, koncentracijsko območje, negotovost, ...)
- Pomanjkanje hierarhično meroslovnih **tehničnih infrastruktur**, ki jih je treba razviti v praksi na nacionalni, regionalni, globalni ravni





Univerza v Ljubljani  
Univerza v Mariboru  
RJ  
Kmetijski inštitut Slovenije  
Institut za pivovarstvo in živilsko kulturo  
Planika MLEKARNA  
UP  
LJUBLJANSKE MLEKARNE  
POMURSKE MLEKARNE  
etol  
ZELENE DOLINE  
FRUCTAL  
Kmetijsko gozdarska zbornica Slovenije  
jata emona

**Hvala za vašo pozornost!**

Prva delavnica za deležnike:  
11. novembra 2015 na Institutu "Jožef Stefan"

Prijava: [erachair@isofood.eu](mailto:erachair@isofood.eu)

**VABLJENI!**

