



RUOKAVIRASTO
Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

Isotooppimenetelmät apuna elintarvikkeiden alkuperäväärennösten selvittämisessä

**Maria Lahtinen-Kaislaniemi ja
Simo Jokinen**

Erikoistutkija ja tutkija

Kemian yksikkö

Ruokaviraston Tiedepäivät

11.11.2011



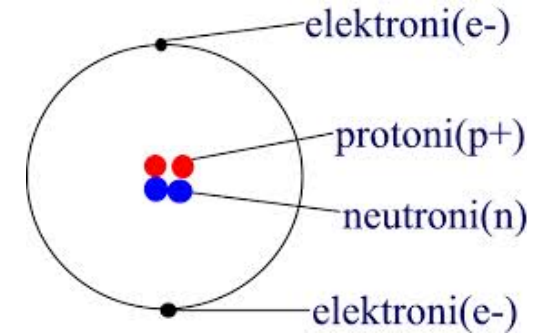
Luennon rakenne

- Johdanto aiheeseen
- Kevyiden alkuaineiden pysyvien isotooppien analytiikasta
- Ruokaviraston laitekannasta
- Strontiumin käyttö alkuperätutkimuksissa

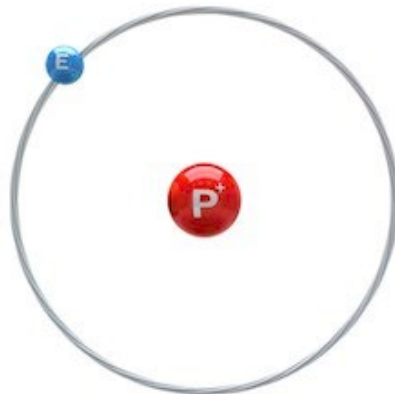
Isotoopit



- Alkuaineiden erimassaisia atomeja
- Stabiileita eli pysyviä ja radioaktiivisia
- Esimerkkinä vety:

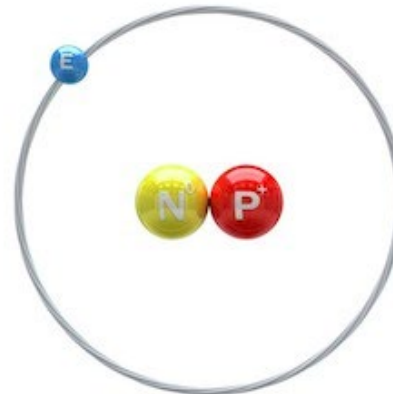


^1H VETY



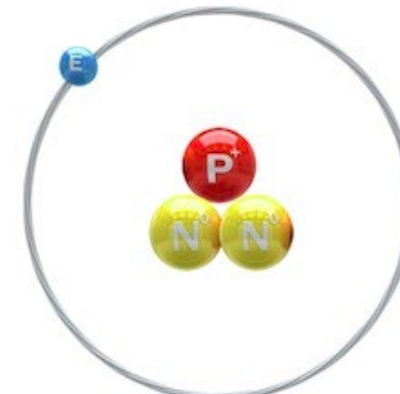
1

^2H DEUTERIUM (D)



2

^3H TRITIUM (T)



3

Isotooppimenetelmä ruuan alkuperätutkimuksessa



- Kyse on menetelmien kokonaisuudesta – satoja eri menetelmiä
 - Jokaista erilaista materiaalityyppi kohti joudutaan kehittämään oma tausta-aineistonsa
- Kymmeniä erilaisia menetelmiä ja niihin liittyviä esikäsittelymenetelmiä
- Tämä on alueellista tutkimusta. Meidän on tehtävä tätä tutkimusta, koska kukaan muu ei sitä tee meidän puolesta
- Tarvitaan yhteistyötä usean tahon kesken

Isotooppimenetelmä ruuan alkuperätutkimuksessa



- Vaatii akateemista perustutkimusta taustakseen ja soveltavaa tutkimusta
 - Suomen osalta ollaan vasta monin paikoin alkuvaiheessa
- Poikkitieteellistä tutkimusta
 - Esimerkiksi eri kemian aloja, kasvitiedettä, geologiaa, ekologiaa, ympäristötieteitä
 - Mukana projekteissa on usein muita virastoja (kuten LUKE) ja eri yliopistoja

Miten stabiileja isotooppeja voidaan hyödyntää elintarvikeanalytiikassa?



$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$: hiilen fotosynteesireitti $\rightarrow$ esim. rehu, alkoholijuomat, hunajat

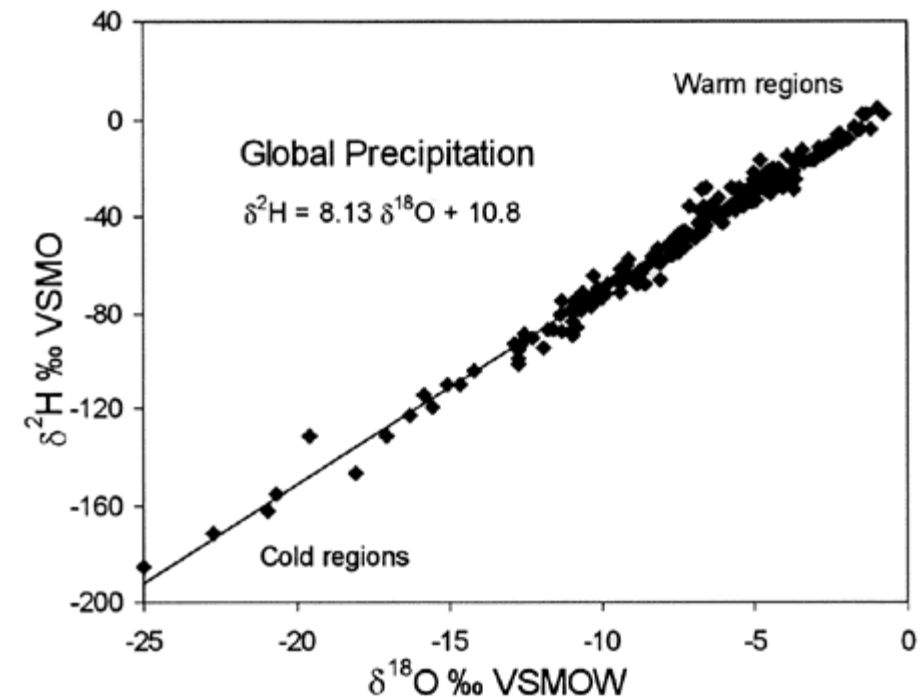
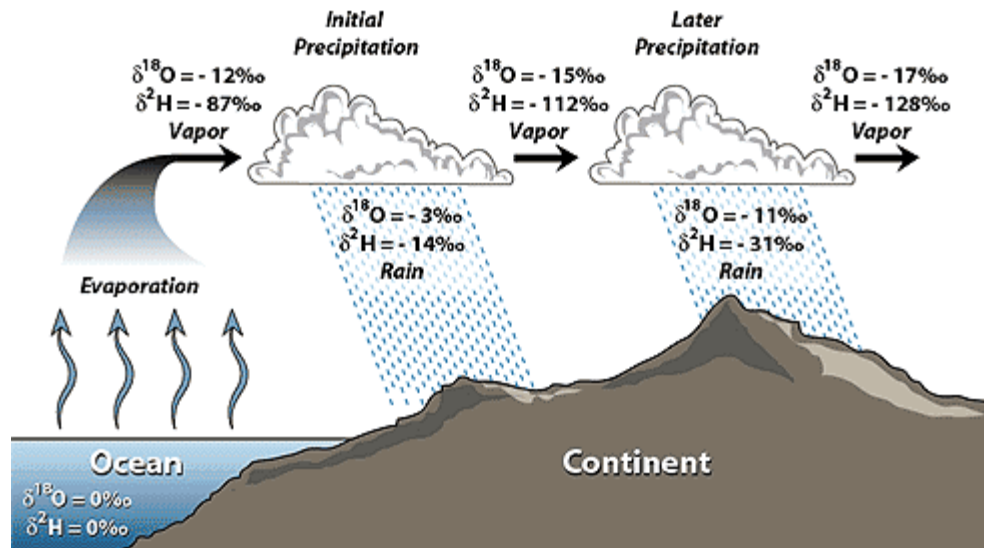
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$: lannoitteet $\rightarrow$ lannoitetypen muodostus, orgaaninen vai synteettinen

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: sadanta $\rightarrow$ kasvin tai elion sitoma vesi; maantieteellinen alkuperä

$^2\text{H}/^1\text{H}$: sadanta $\rightarrow$ kasvin tai elion sitoma vesi; maantieteellinen alkuperä



Hapen merkitys perustuu sen fraktioitumiseen



Lähde: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>



Alkuperältään aidot -mansikkaprojekti 2017 - 2019

- Suomalaisen mansikan tunnistaminen ulkomaisista mansikoista; referenssiaineiston kerääminen
- Yhteistyössä LUKEn kanssa
- Kevyiden alkuaineiden isotooppisuhdeanalyysit ostopalveluna Agroisolabista (yht 7 kpl):
 - Kiinteästä näytematriisista $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ ja $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
 - Nestemäisestä näytematriisista $^2\text{H}/^1\text{H}$ ja $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
 - Hivenaineanalyysit Ruokavirastolla (ICP-MS ja ICP-OES) → mallinnus

Samojen isotooppianalyysien tekeminen Ruokavirastolla?

Isotooppisuhdemassaspektrometrit



Sercon (LUKE + Ruokavirasto)

Laser ablation: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

EA: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ kiinteästä näytematriisista

HT-EA: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ kiinteästä sekä nestem. näytematriisista



Thermo Scientific (Ruokavirasto)

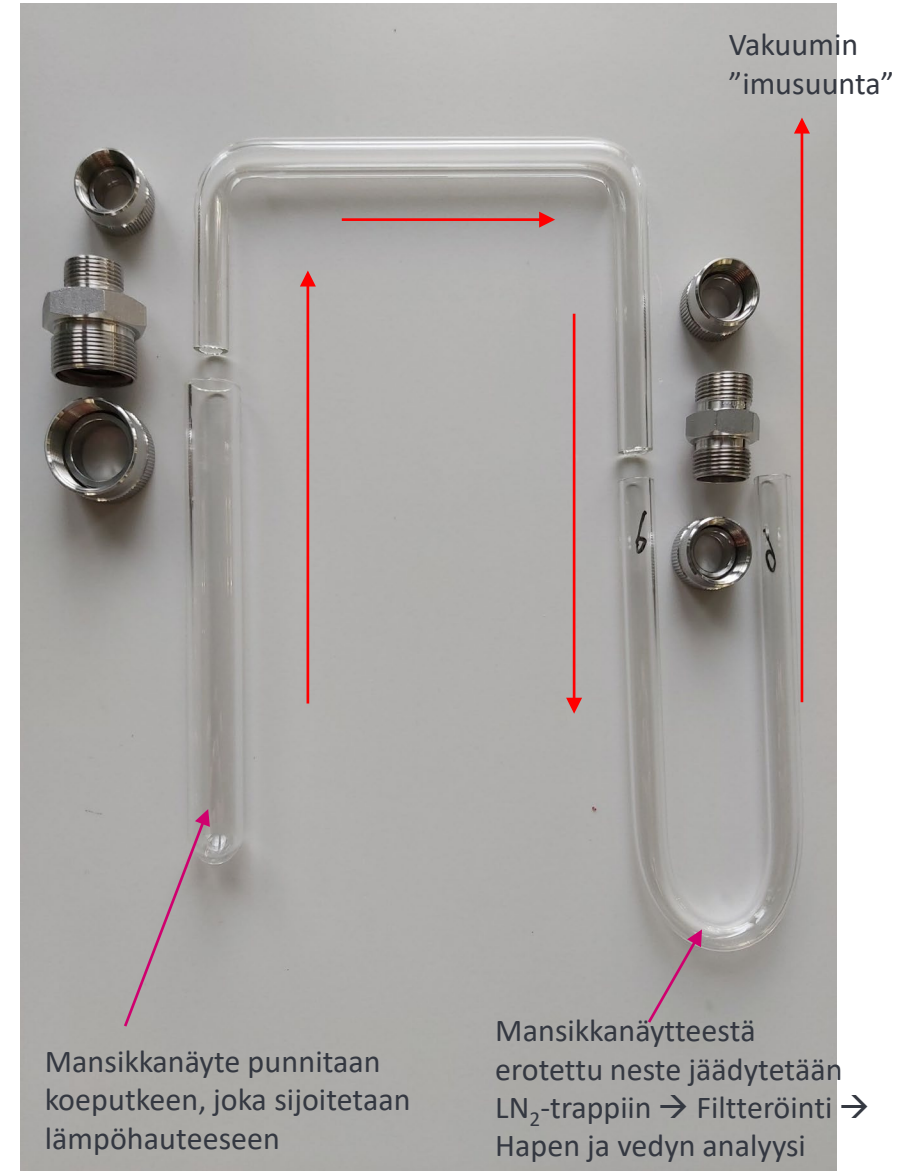
EA: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ja $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ kiinteästä näytematriisista

HT-EA: $^2\text{H}/^1\text{H}$ ja $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ kiinteästä sekä nestem. näytematriisista

Nestemäisten näytteiden esikäsittely: kryogeeninen vakuumiuttolinja



Alexi Rapo (HY) tekemässä pro gradu-tutkielmaa, aiheena 'kryogeenisen uuttolinjan optimointi mansikoiden solunesteen uutolle'. Kokeellinen osio on 95 % suoritettu.



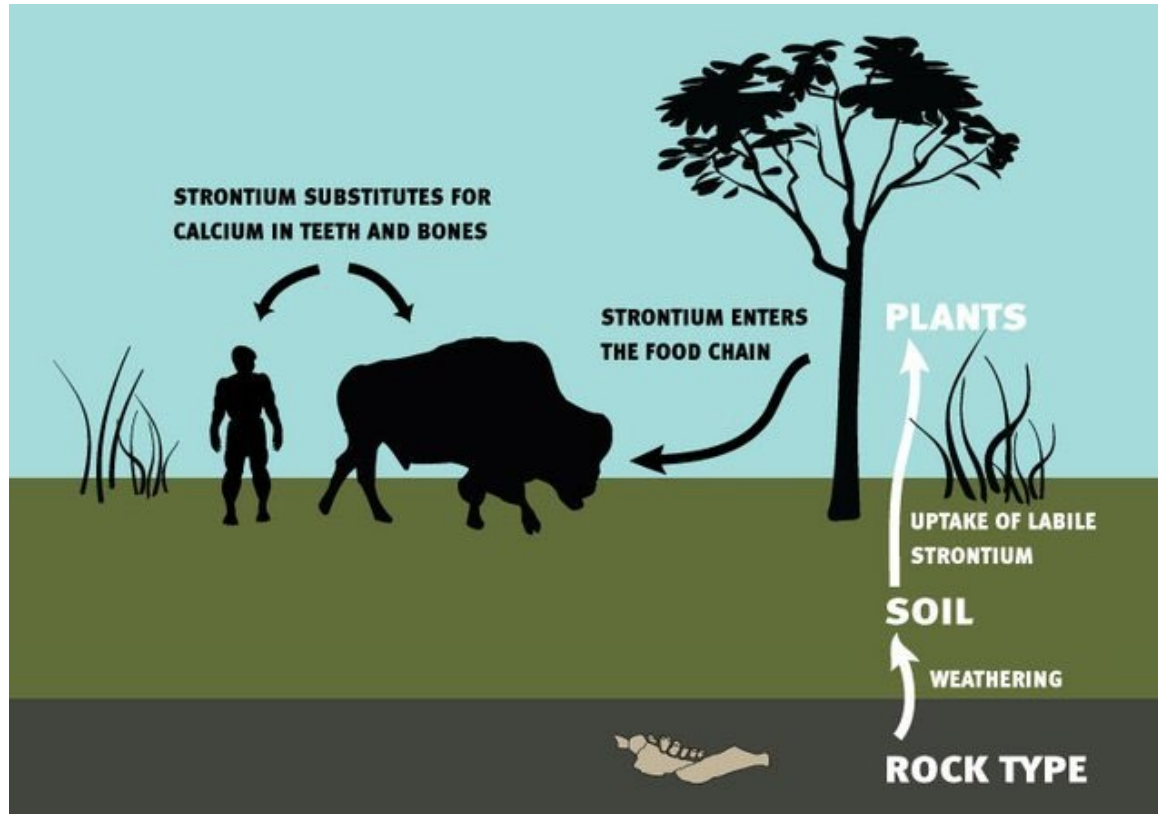
Strontiumin 87/86 isotooppisuhteen käyttö alkuperätutkimuksissa



- Maantieteellistä alkuperää tutkitaan useilla erilaisilla isotooppimenetelmillä, kuten strontiumin isotooppikoostumuksella
- Strontium on raskasisotooppi
- Tällä hetkellä Suomen ainut mittalaitteisto Geologian tutkimuskeskuksessa (Finnish Geological laboratories)
- Ruokavirasto mukana uuden laitteiston rahanhaussa Helsingin Yliopiston vetämässä yhteistyöverkostossa – Laitteistot miljoonainvestointeja joten laite yhteishankintana



Strontium tutkimuksen perusteet:

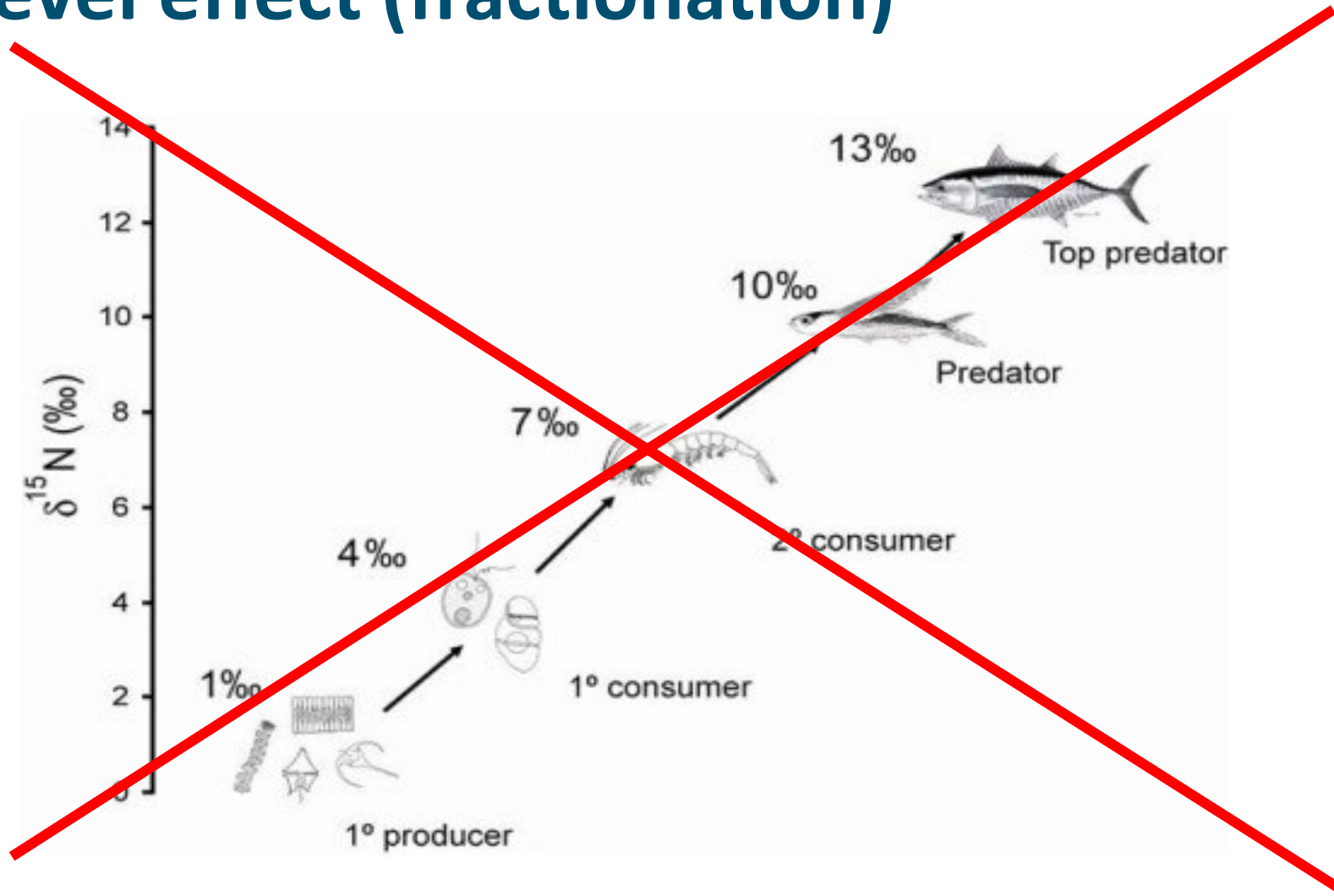


^{84}Sr 83.913426 0.56%	^{86}Sr 85.909265 9.86%	^{87}Sr 86.908882 7.00%	^{88}Sr 87.905617 82.58%
Stable	Stable	Stable	Stable

<http://www.pbs.org/time-team/experience-archaeology/isotope-analysis/>



Trophic level effect (fractionation)



$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ results of natural mineral waters from Europe and a spatial prediction

Natural mineral waters

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

- 0.70200 - 0.70700
- 0.70701 - 0.70900
- 0.70901 - 0.71100
- 0.71101 - 0.71300
- 0.71301 - 0.72000
- 0.72001 - 0.78000

Geology

- Cenozoic / Mesozoic / Paleozoic volcanics and ophiolites, Cenozoic intrusives
- Cenozoic sediments
- Mesozoic sediments
- Middle Upper Paleozoic (Silurian to Permian) sediments, Mesozoic metamorphic rocks
- Lower Paleozoic (Cambrian to Ordovician) sediments, Paleozoic metamorphic rocks, Paleozoic / Precambrian intrusives
- Precambrian sediments, Precambrian metamorphic rocks



Voerkelius et al. 2009

SUOMEN KALLIOPERÄKARTTA BERGGRUNDKARTA ÖVER FINLAND BEDROCK MAP OF FINLAND

1 : 1 000 000

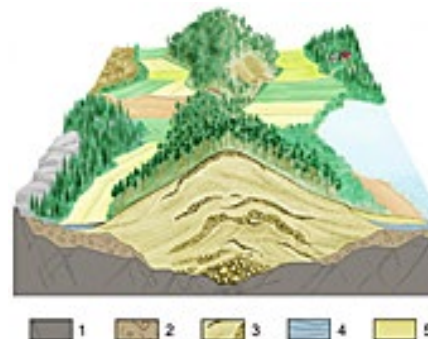
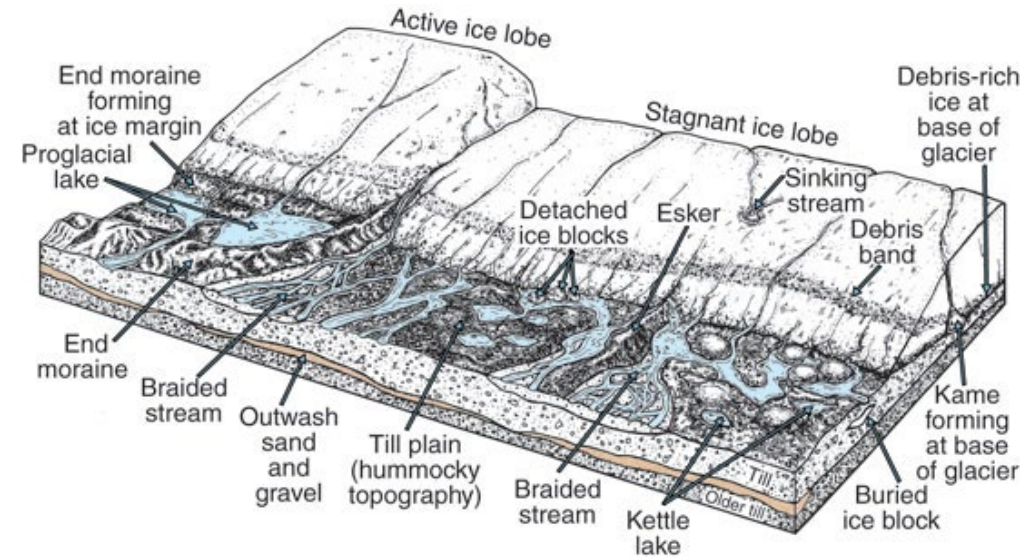


Sediment vrs. Bedrock



<https://fi.wikipedia.org/wiki/J%C3%A4%C3%A4kausi>

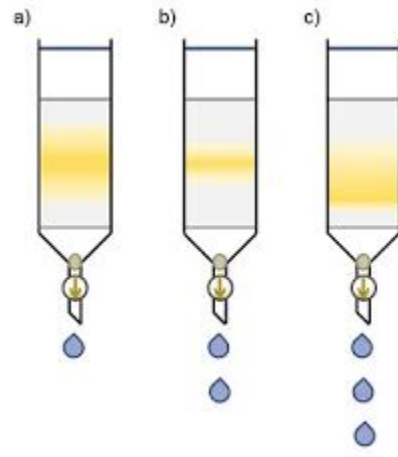
<http://www.kgs.ku.edu/Publications/PIC/pic28.html>





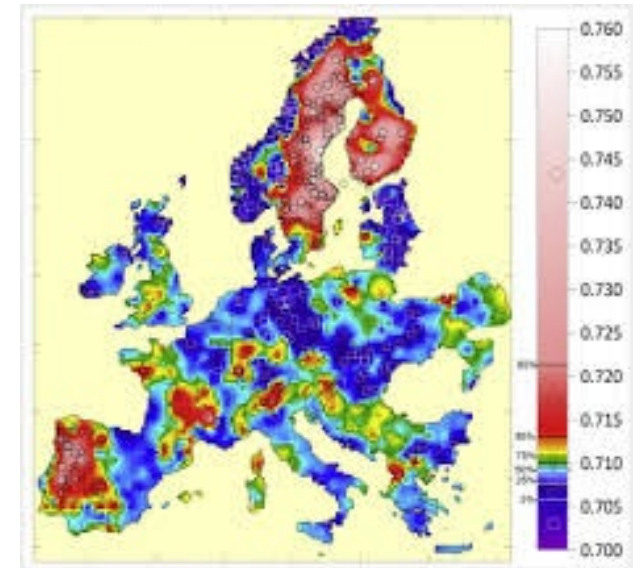
Esikäsittely (Rb-87 poisto)

Näyte-elintarvike



Tulosten normalisointi ja tilastollinen analyysi

Massaspektrometria (TIMS tai HP-ICP-MS)



Hoogewerff et al. 2019

Materiaalit joista strontium tutkimusta voidaan tehdä



- Mistä vain!
 - Liha ja eläinperäiset tuotteet
 - Marjat ja hedelmät
 - Kasvipерäiset ainekset
 - Kala ja muut mereneliöt (Itämeri erottuu muista merialueista ja makea veden alueet siitä)
 - Maito ja muut juomat
- Kaikessa missä on kalsiumia, niissä on strontiumia! Kaikessa eloperäisessä on kalsiumia, ainakin pieniä määriä



Tämän hetkinen tilanne Ruokavirastolla

- Kevyiden isotooppien laitteisto
- Mansikoiden menetelmä toimii
- Kasvien vapaan veden analytiikka toimii hyvin
- Kaksi isotooppitutkijaa töissä
- Projektirahoituksia on haettu ja tutkimuksia on käynnissä



RUOKAVIRASTO

Livsmedelsverket • Finnish Food Authority

Maria Lahtinen-Kaislaniemi

Simo Jokinen

Maria.lahtinen-kaislaniemi@ruokavirasto.fi
Simo.jokinen@ruokavirasto.fi