

## Arsen in Reis – Probenvorbereitung und Analytik

Dr. Andreas Theisen

Retsch GmbH

### Einführung

In jüngster Zeit wurden einige Meldungen zum Thema Nachweis von Arsen in Reis und Reisprodukten veröffentlicht [1-3]. Die US-amerikanische Verbraucherschutzorganisation Consumer Reports empfiehlt den Konsum von Reis zu senken, nachdem in über 60 getesteten Produkten Arsen nachgewiesen wurde [1]. Die Organisation versucht, die US-Regierung dazu zu bewegen, eine Obergrenze für Arsen in Reis festzulegen, wie es schon mit 10 µg/L für Trinkwasser gibt [4].

Die FDA (Food and Drug Administration) hat ca. 200 Proben von Reis und Reisprodukten analysiert. Da Reis in vielen verschiedenen Produkten verarbeitet wird, zählten zu diesen Proben auch Babynahrung, Frühstücksflocken und Reiswaffeln. Der Arsengehalt variierte stark von Probe zu Probe, selbst wenn es sich um das gleiche Produkt handelte. Bei den Tests der FDA ergaben sich folgende Durchschnittswerte für den Gehalt von anorganischem Arsen in Mikrogramm (µg) je Probe [2]:

- Reis (ohne Basmatireis): 6,7 µg pro Tasse (gekocht)
- Basmatireis: 3,5 µg pro Tasse (gekocht)
- Reiswaffeln: 5,4 µg für 2 Waffeln
- Reisgetränke: 3,8 µg in 240 ml
- Reisflocken: 3,5 µg pro Tasse

### Wo kommt Arsen vor?

Arsen ist ein chemisches Element, welches in der Erdkruste weit verbreitet ist. Es wird durch Vulkane und Erosion mineralischer Ablagerungen freigesetzt und findet sich in Wasser, Luft und Boden. Arsen wird auch durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt gebracht: Dazu gehören die Verbrennung von Kohle, Öl, Gas oder Holz, Bergbau und der Einsatz von Arsen in Pestiziden, Herbiziden und Holzschutzmitteln.

Arsen ist ein Schadstoff und ein bekanntes Karzinogen, und kommt sowohl in toxischer als auch in nicht-toxischer Form vor. Es tritt in

organischen und in anorganischen Verbindungen auf; als dreiwertige (III) und fünf-wertige (V) Verbindung; außerdem in an-ionischer, kationischer und neutraler Form. Vor allem dreiwertige Verbindungen des Arsens sind hochtoxisch [5].

Reis absorbiert Arsen aus dem Boden oder Wasser viel effektiver als andere Feldpflanzen. Begünstigt wird dies durch den Anbau in überschwemmten Feldern, wodurch der Reis das Arsen durch die Wurzeln leicht aufnehmen und in den Körnern speichern kann [1].

Consumer Reports hat herausgefunden, dass der durchschnittliche Gesamtgehalt an anorganischem Arsen in braunem Reis höher ist als in weißem. Wo brauner und weißer Reis der gleichen Marke untersucht wurden, war der Gehalt an anorganischem Arsen im braunen Reis immer höher als im weißen [1]. Man weiß, dass Arsen sich in den äußeren Schichten des Korns konzentriert, daher ist der höhere Anteil in braunem Reis nicht überraschend. Weißer Reis entsteht durch das Polieren der Reiskörner, wobei die oberen Schichten entfernt werden, was auch den Gesamtarsengehalt im Korn reduziert. Bei braunem Reis wird nur die Schale entfernt. Die Konzentration von Arsen in der Kleie, die bei der Vermahlung zur Herstellung von weißem Reis entsteht, kann 10 bis 20 Mal höher sein als im Gros der Reiskörner [1].

### Probenvorbereitung von Reis

Bei der Analyse von Reis müssen einige Punkte beachtet werden, um ein zuverlässiges Ergebnis zu erhalten. Die größte Fehlerquelle bei der Analyse von Schüttgütern wie Reis liegt nicht in der eigentlichen Messung, sondern im Probenhandling, d. h. Probenahme, Probenteilung, Vermahlung, Aufschluss etc. [6]. Da die Ausgangsprobe aus einem Gemisch von ganzen und zerbrochenen Körnern unterschiedlicher Größe besteht, kann es bei Reis leicht zur Entmischung kommen. Willkürliche Probenahme aus einem Schüttgut kann zu einer großen Abweichung im Analysenergebnis führen.

Techniken wie Riffelteilung verbessern die Reproduzierbarkeit, während der Einsatz von automatisierten Drehprobenteilern die Abweichungen, die aus dem Probenahme-prozess resultieren, bis auf 1% reduzieren kann. [6]



PT 200 Drehrohrprobenteiler für die Teilung und Reduzierung größerer Mengen Schüttgüter, wie z.B. Reis.

Nachdem eine repräsentative Probe genommen wurde, muss der Reis vermahlen werden, um eine geeignete Partikelgrößenverteilung zu erzielen. Die Vermahlung dient vor allem der Homogenisierung der Probe, außerdem erfordern die nachfolgenden Probenvorbereitungsschritte bzw. die Analytik in der Regel eine bestimmte Feinheit des Materials. Es ist zwar möglich Endfeinheiten von bis zu 10 nm durch mechanische Zerkleinerung zu erreichen, für Anwendungen im Labormaßstab ist jedoch der Grundsatz „so fein wie nötig“ zu vermahlen wichtiger, als „so fein wie möglich“. [6] Vermahlungen bis in den Nanometerbereich erfordern eine lange

Mahldauer, was die Wärmeentwicklung und den Abrieb erhöht, wodurch das Analyseergebnis beeinträchtigt werden kann. Der Begriff „Analysefeinheit“ bezeichnet die maximale Partikelgröße, die eine Probe haben darf, so dass kein systematischer Fehler bei der nachfolgenden Analyse auftritt.

Unterschiedliche Analysemethoden erfordern unterschiedliche Probenvorbereitung und Partikelgrößen. Für die meisten Aufschlussverfahren sollte die Partikelgröße nicht zu fein sein, damit die Reaktion nicht zu schnell erfolgt. Ist das Material hingegen zu grob, dauert der Aufschluss zu lange. Generell kann man sagen, dass eine Feinheit von 500 µm für den Aufschluss optimal ist. Bei den Extraktionsmethoden liegt der Fall ähnlich: Ist das Pulver zu grob, so kann nicht alles extrahiert werden, falls die Partikel zu klein sind, verstopft die Extraktionshülse und das Material wird in den Vorlagekolben gespült. Grundsätzlich hängt die optimale Feinheit stark von dem eingesetzten Extraktionsgerät ab, für die meisten Systeme ist aber eine Größe von ca. 500 µm ideal.

Wird der Feststoff direkt untersucht, hängt die erforderliche Feinheit von der Analysemethode ab. Für die NIR Analytik sollten die Teilchen in der Größenordnung von 500 µm liegen, damit gewährleistet ist, dass der Lichtstrahl die Partikel vollständig durchdringt. Für Pellets, die mittels Röntgenfluoreszenz analysiert werden, ist eine Partikelgröße von 40 bis 60 µm ideal. Tabelle 1 zeigt die empfohlene Analysefeinheit für verschiedene Analyseverfahren.

Für die Zerkleinerung von Reis auf Ana-

lysenfeinheit ist eine Ultra-Zentrifugalmühle wie die ZM 200 von Retsch sehr gut geeignet. Die ZM 200 ist eine Hochgeschwindigkeits-Rotormühle, die durch Prall und Scherwirkung zwischen Rotor und feststehendem Ringsieb zerkleinert. Das Aufgabegut gelangt durch den Trichter auf den Rotor. Durch die Zentrifugalbeschleunigung wird es nach außen geschleudert und beim Auftreffen auf die mit hoher Geschwindigkeit umlaufenden, keilförmigen Rotorzähne vorzerkleinert. Feinzerkleinert wird das Gut zwischen Rotor und Sieb. Das Aufgabegut verweilt nur sehr kurz im Mahlraum, dadurch werden die zu bestimmenden Eigenschaftsmerkmale der Probe nicht verändert. Eine 100 g Probe Reis (3 – 7 mm Partikelgröße) kann in der ZM 200 bei 18.000 min<sup>-1</sup> und Einsatz eines 12-Zahn Steckrotors mit 0,5 mm Distanzsieb und Zyklon in weniger als 2 Minuten vollständig auf eine Größe unter 500 µm zerkleinert werden [7]. Feinere Teilchengrößen werden durch Einsatz eines Siebs mit kleineren Öffnungsweiten erzielt.

Reis kann ebenfalls in einer RETSCH CryoMill vermahlen werden. Diese verfügt über ein integriertes Kühlsystem mit Flüssigstickstoff, welches den Mahlbecher vor, während und nach der Zerkleinerung kontinuierlich kühlt. Bei dieser Schwingmühle werden Probenmaterial und Mahlkugeln in den Mahlbecher gegeben, welcher in horizontaler Lage Schwingungen mit einer Frequenz von 30 Hz durchführt. Durch die Trägheit der Kugeln schlagen diese mit hoher Energie auf das an den abgerundeten Stirnflächen befindliche Probengut auf, wodurch dieses in kürzester Zeit zerkleinert wird.

Die Kühlung ist wichtig für die Bestimmung des Arsentyps in der Reisprobe. Arsen tritt vornehmlich in zwei anorganischen Formen auf, Arsenit, As (III) und Arsenat, As (V). Die Valenz von Arsen ist nicht stabil und oxidiert leicht bei Erwärmung. Daher ist es wichtig, die Proben bei niedrigen Temperaturen zu vermahlen [8]. 10 g Reis werden in der CryoMill in 2 Mahlzyklen à 150 Sekunden bei 30 Hz aufbereitet, wobei ein Pulver mit einem D<sub>50</sub>-Wert von <30 µm entsteht. Die Mahldauer wird in der CryoMill im Vergleich zur Vermahlung bei Raumtemperatur halbiert, da



Die Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 zerkleinert Reis mit einer Aufgabegröße von 3-8 mm auf eine Endfeinheit <500 µm in wenigen Minuten. Das Zuteilgerät DR 100 und der Zyklon (beide optional) erlauben die Verarbeitung von bis zu 5 l Probenmaterial.

| Verfahren         | Probe                                       | Analytik   | Feinheit     |
|-------------------|---|--|--------------|
| <b>Aufschluss</b> | Erze, Steine, Pflanzen                      | Elementaranalyse<br>AAS, ICP-MS, etc.                          | 250 – 500 µm |
| <b>Extraktion</b> | Kunststoffe, Textil,<br>Lebensmittel, Böden | Anorganische &<br>organische<br>Verbindungen<br>GC, HPLC, etc. | 250 – 500 µm |
| <b>RFA</b>        | Metalle, Erze                               | Elementaranalyse   | 40 – 60 µm   |
| <b>FTIR</b>       | Pharmazeutische<br>Rohstoffe                | Organische<br>Verbindungen                                     | 250 – 500 µm |
| <b>DTA</b>        | Kunststoffe, Abfälle                        | Brennwert  | 200 – 300 µm |
| <b>NIR</b>        | Futtermittel, Getreide                      | Protein, Fett, Feuchte   | 200 – 500 µm |

Tabelle 1: Empfohlene Analysefeinheiten für verschiedene Analyseverfahren

der Flüssigstickstoff die Reiskörner versprödet, was sie leichter brechen lässt [8].

Die Bestimmung des Gesamtarsens erfolgt üblicherweise durch Säureaufschluss und die anschließende spektroskopische Analyse wie z. B. Hydrid-Atomfluoreszenzspektrometrie (HG-AFS) [9]. Neuere Techniken wie ICP-OES und ICP-MS ermöglichen den Nachweis von Arsen ohne Hydriderzeugung.



In der CryoMill wird der Reis bei der Vermahlung mit LN<sub>2</sub> gekühlt, so dass leichtflüchtige Bestandteile erhalten bleiben.

### Ausblick

Zahlreiche Studien zu den Folgen der Arsenbelastung im Trinkwasser zeigen, dass Arsen Krankheiten wie Lungen- und Blasenkrebs verursachen [10]. Auch wenn es keine dokumentierten Nachweise für gesundheitsschädliche Effekte von Arsen in Reis gibt, reagieren die Verbraucher mit Besorgnis. Daher führt z.B. die FDA eine Studie zum Arsengehalt in 1200 Reisproben durch. Anschließend wird sie eine Risikobewertung vornehmen, um zu bestimmen, wie hoch das Risiko bei langfristigen Reiskonsum ist und ob Verbraucher ihren Konsum entsprechend verändern müssen.

### Fazit

Eine korrekte Analyse hängt eng mit der korrekten Probenvorbereitung zusammen. Rotationsprobenteiler sind ein wichtiges Instrument zur Erstellung einer repräsentativen Probe eines Schüttgutmaterials wie Reis. Der Reis kann dann zerkleinert werden, um die erforderliche Feinheit für die weitere Analytik zu erzielen. Die Ultra-Zentrifugalmühle ZM 200 von Retsch ist bestens für die schnelle Vermahlung von Reismengen bis 5 l geeignet. Sie zerkleinert 100 g Reis in weniger als 2 Minuten auf eine Feinheit unter 500 µm.

Kleinere Probenmengen können alternativ in der Retsch CryoMill aufbereitet werden, welche die Probe kontinuierlich mit flüssigem Stickstoff kühlt. Die Kühlung ist wichtig, da Arsen bei Erwärmung leicht oxidiert. Beide Methoden der Probenvorbereitung wurden erfolgreich eingesetzt für die Analyse von Arsen in Reis durch ICP-MS und Ionenchromatographie in Verbindung mit ICP-MS.

### Quellen

1. "Arsenic in your food - Our findings show a real need for federal standards for this toxin", <http://www.consumerreports.org/cro/magazine/2012/11/arsenic-in-your-food/index.htm>.
2. "FDA Looks for Answers on Arsenic in Rice", <http://www.fda.gov/ForConsumers/ConsumerUpdates/ucm319827.htm>.
3. "FDA studies arsenic found in rice products", <http://www.marketplace.org/topics/sustainability/fda-studies-arsenic-found-rice-products>.
4. "Arsenic in Drinking Water", <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/index.cfm>.
5. R.W. Slingsby, R. Al-Horr, C.A. Pohl, and J.H. Lee, *American Laboratory*, Volume 39, Number 10, 2007, 42-46.
6. A. Theisen, "The Art of Milling", <http://www.retsch.com/downloads/application-reports>

7. M. Batzke, *Retsch Milling Test Report #11431*,

[http://www.retsch.com/dltmp/www/12766-12bcb2dcac4e/11431\\_rice\\_en.pdf](http://www.retsch.com/dltmp/www/12766-12bcb2dcac4e/11431_rice_en.pdf)

8. K. Baba, "Cryogenic grinding of brown rice with RETSCH's CryoMill",

[http://www.retsch.com/dltmp/www/341613-ed7480a07a76/cr\\_niaes\\_japan\\_0712\\_en.pdf](http://www.retsch.com/dltmp/www/341613-ed7480a07a76/cr_niaes_japan_0712_en.pdf)

9. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, and A.D. Eaton (Editors), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 20<sup>th</sup> Edition (1998), Method 3114B.

10. A.H. Smith, E.O. Lingas, and M. Rahman, "Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency", *Bulletin of the World Health Organization*, 78 (9), 2000, 1093-1103.