

**DEBRECENI EGYETEM
MEZŐGAZDASÁG-, ÉLELMISZERTUDOMÁNYI ÉS
KÖRNYEZETGAZDÁLKODÁSI KAR**

Élelmiszertudományi Intézet
Intézetigazgató: Prof. Dr. Kovács Béla

**Háztáji borok mikroelem-tartalmának
meghatározása,
saját fejlesztésű, direkt mintabevitelű módszerrel,
ICP-MS technikával**

Készítette:

Soós Áron
Élelmiszerbiztonsági és -minőségi
mérnök hallgató

Konzulensek:

Andrási Dávid, egyetemi tanársegéd
Prof. Dr. Kovács Béla, egyetemi tanár

DEBRECEN
2014.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	3
1. TÉMAFELVETÉS	4
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	6
2.1. A bor	6
2.1.1. A bor összetétele	6
2.1.1.1. Szervesanyag-tartalom	6
2.1.1.2. Ásványianyag-tartalom	7
2.1. Az elemtartalom-mérés célja	10
2.1.1. Élettani hatás	10
2.1.2. Eredet-meghatározás	11
2.1.3. Technológiai szempontok	13
2.2. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS).....	14
2.3. Spektrális zavarások.....	14
2.4. Mátrixhatások (nem spektrális zavarások).....	15
2.5. Mintavétel.....	16
2.6. Minta-előkészítés	16
2.6.1. Destruktív minta-előkészítés	16
2.6.2. Roncsolás nélküli, egyéb használható technikák.....	18
2.6.2.1. Standard addíció	18
2.6.2.2. Bepárlás	18
2.6.2.3. A minta hígítása	18
2.6.2.4. Belső standard	19
2.6.2.5. Mátrixillesztés	21
2.6.2.6. Oxigén-bevezetés	21
2.6.2.7. Mikromennyiségű mintabeviteli rendszer	21

2.6.2.8.	Mikro-koncentrikus porlasztó	22
2.6.2.9.	A módszerek kombinálása	22
3.	ANYAG ÉS MÓDSZER.....	23
4.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	26
4.1.	Módszerfejlesztés	26
4.2.	A módszer pontossága	31
4.3.	A házi borok mikroelem-tartalma	32
5.	KÖVETKEZTETÉSEK	39
	ÖSSZEFOGLALÁS	42
	SZAKIRODALOMJEGYZÉK	43
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	49

BEVEZETÉS

Magyarország területén már évezredekkel ezelőtt is termesztettek szőlőt és ismerték a borkészítés rejtelseit. Napjainkban is az alkoholfogyasztás jelentős hányadát a borfogyasztás adja, ugyanakkor a kereskedelmi forgalomban kapható borok mellett még mindig jelentős az otthoni, háztáji borkészítés, melyet többnyire családi, baráti körben fogyasztanak el, nem kerül kereskedelmi forgalomba.

A jelentős fogyasztás ellenére nem ismerjük kellően ezen háztáji borok egészségügyi kockázatát vagy előnyös tényezőit. Az egészségügyi kockázatot nem csak a többnyire direkt-termő szőlőkből is készülő házi bor esetlegesen magasabb metanol-tartalma adja, hanem azok természetes vagy mesterséges forrásból származó mikroelem-tartalma is.

A borok elemtartalmának ismeretét a napjainkban egyre elterjedtebb eredet-meghatározás is indokolhatja, mellyel megállapítható a bor alapját képező szőlő termőterülete. Valamint megemlítenéd, hogy néhány elem nagyobb mennyisége a bor kedvezőtlen organoleptikus tulajdonságait okozhatja.

Az esszenciális és potenciálisan toxikus mikroelemek meghatározásának egyik leghatékonyabb eszköze az induktív csatolású plazma tömegspektrométer (ICP-MS), ami az egyik leggyorsabb és legérzékenyebb multielemes elemtartalom-meghatározási technika, amely alacsony kimutatási határral rendelkezik [ppt (ng L^{-1}) - ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$)] és emellett egyes izotópok meghatározására is lehetőséget nyújt.

A mérést gyakran megelőzi egy destruktív minta-előkészítés a szerves anyagok roncsolására. A legelfogadottabb minta-előkészítési technika a salétromsav és esetleg hidrogén-peroxid hozzáadását követő mikrohullámmal elősegített roncsolás. Ez a technika egyéb hátrányai mellett nagyszámú minta előkészítését jelentősen megnehezíti időigényessége miatt, valamint egyes elemek mennyiségét azok kimutatási határa alá csökkentheti, a magas hígítási fok következtében.

Gyakran alkalmazott technika még a roncsolás elhagyása és a visszamaradó szerves anyagok zavaró hatásának csökkentése, korrigálása a minta hígításával, a kalibrációs mátrixillesztésével és belső standard(ek) alkalmazásával, ami idő- és költségtakarékossága következtében igen kedvelt módszernek számít, ám pontossága néhány esetben kérdést vet fel.

1. TÉMAFELVETÉS

A korábban elkezdett kutatómunkám folytatása során a céloom két részből állt. Az egyik része egy olyan, nem roncsoláson alapuló minta-előkészítési mérési módszer fejlesztése, tökéletesítése, mellyel lehetőség nyílik viszonylag nagyszámú borminta mikroelem-tartalmának minél gyorsabb és pontosabb meghatározására. Ehhez a leggyakrabban alkalmazott technikákat próbáltam ki a szerves anyagok zavaró hatásának csökkentésére, korrigálására, vagyis a minta hígítását, a kalibrációs mátrixillesztését és belső standardek alkalmazását.

A korábbi tapasztalatok birtokában nagy figyelmet kívántam fordítani a mátrixillesztés során felhasznált szerves anyagok elemtartalmi szennyezőktől való, kellő mértékű tisztaságára, mely a kimutatási határt nagymértékben javítja. Emellett a korábban értékelt Te és Au belső standardek mellett kiegészítettem a vizsgálatot egyéb gyakran alkalmazott belső standardekkel, így az Y, Rh és In elemekkel.

Azért van szükség több belső standard korrekciójának összehasonlítására, mivel eltérő mértékben korrigálhatják a mérendő elemeket, így torzított eredményt kaphatunk egy rosszul megválasztott belső standarddel, valamint nem biztos, hogy egy tetszőlegesen kiválasztott belső standarddel kellő pontossággal mérhető az összes kívánt elem. A mátrixillesztés főként a belső standardek korrekciójának javítását szolgálhatja.

A céloom másik része ezzel a gyors és kellően pontos módszerrel a technológiai szempontból kevésbé ellenőrzött hazai házi borok elemtartalmi összetételének feltérképezése. Ezt a feltérképezést Hajdúhadházi és környékéről származó vörösborokkal kívánom elkezdni. Hosszabb távú célként szeretnék egy reális képet kapni arról, hogy milyen élettani kockázata, vagy épp kedvező hatása van elemtartalmi vonatkozásban a különböző tájegységekről és évszázadokból származó hazai háztáji boroknak. Ezek az adatok összevethetők továbbá a kereskedelmi forgalomban kapható borokkal, és megállapítható ezáltal az, hogy a technológiailag kevésbé ellenőrzött körülmények közt, amatőr borászok által készített borok mennyiben térnek el, a mikroelem-tartalom vonatkozásában, a hivatásszerűen ezzel foglalkozó borászok által készített boroktól.

A módszer szükségességét indokolja az is, hogy az eredet-meghatározás nagyon elterjedt napjainkban. A korábban említett adatbázis birtokában statisztikai módszerekkel megállapítható egy borról, hogy az alapját képező szőlő mely tájegységről származik. Ezáltal

ellenőrizhetővé válhat az, hogy a kereskedelmi forgalomba kerülő borok palackján feltüntetett termelési hely megfelel-e a valóságnak.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A bor

A bor az International Organisation of Vine and Wine nevű szervezet által 1973-ban megfogalmazott meghatározás szerint kizárólag friss, préselt vagy nem préselt szőlőből, illetőleg szőlőmustból, teljes vagy részleges alkoholos erjedés útján előállított ital, amelynek alkoholfoka, speciális eseteket kivéve, nem lehet kevesebb 8,5%-nál (SZILÁGYI, 2008.).

A Kárpát-medence kultúrájában a szőlőtermesztés, borászat, borfogyasztás a kelta időktől kezdve jelen van, mely a római időkben tovább fejlődött. A honfoglaló őseink már szőlészeti-borászati ismeretekkel rendelkeztek, melyet a Kárpát-medencébe érkezve gyakoroltak is. A honfoglalás óta eltelt időszak alatt a háborúk, a pusztítások, a megszállások és a filoxérajárvány ugyan visszavetették, de ennek ellenére folyamatosan fejlődött a borászat, jelentős volt a borfogyasztás (HALÁSZ, 1981.). Napjainkban a borászat nehéz korát éli, a szeszesital-fogyasztás terén a sör és az égetett szeszesital-fogyasztás aránya nő, viszont a borfogyasztás így is számottevő (KSH, 2010.).

2.1.1. A bor összetétele

2.1.1.1. Szervesanyag-tartalom

Az 1. táblázatban összefoglalom a borokra jellemző szerves anyagok mennyiségét KÁLLAY (2010.) adatai alapján, melyet a csillagozott részekben TÖRÖK (2009.) adataival egészítettem ki.

1. táblázat: a borokra jellemző szervesanyag-tartalom

		fehér	siller és vörös	direkt- termő	tokaji borkülönle- gességek
ALKOHOLOK	metanol (mg/l)	21-117	40-160	40-293	
	etanol v/v%	7-17 (5-19)			
	kozmaolajok (mg/l)	150-500			
	glicerín (g/l)	6-10			7-24
	2,3 butilénlikol (g/l)	0,42-1,46			
	mezo-inozit (mg/l)	500	300	-	-
	mannit (g/l)	0-30			-
	szorbit (mg/l)	<100			

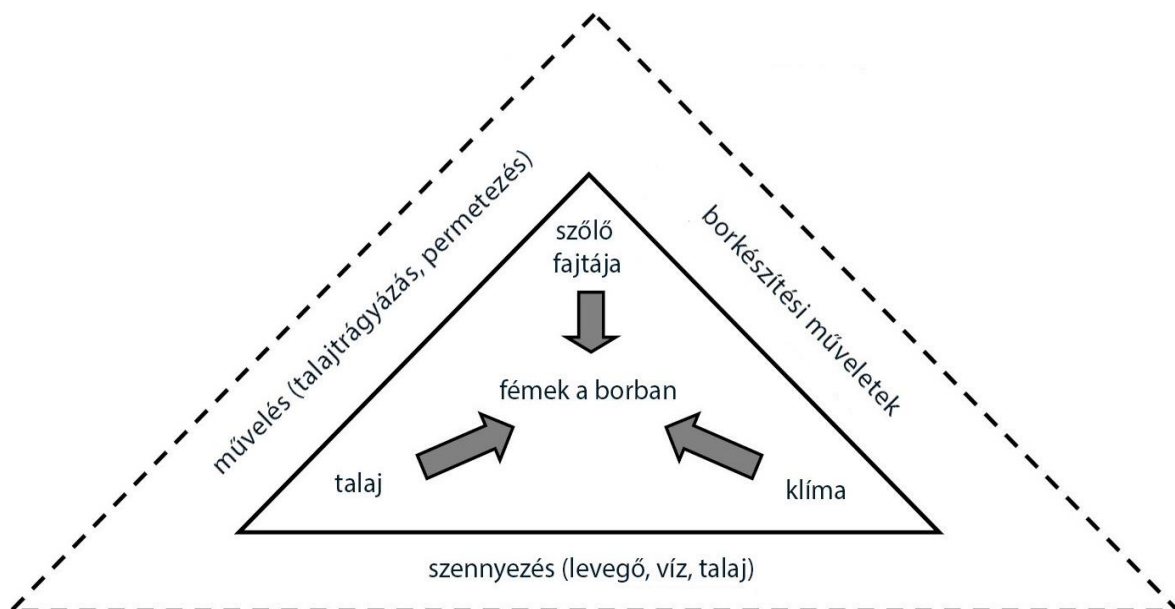
CUKROK	glükóz (g/l)	0-30	
	fruktóz (g/l)	1-60	
	pentózok (g/l)	0,3-2	
SZERVES SAVAK	L-borkősav (g/l)	1-5	
	L-almasav (g/l)	0-8	
	citromsav (g/l)	0,2-1	
	borostyánkősav (g/l)	0,5-1,5	
	tejsav (g/l)	1-5	
	ecetsav (g/l)	<0,8-1 (beteg borokban >1)	
	glükonsav (g/l)	<0,12	<2,5
	glükuronsav (g/l)	-	0,4-1,25
	polifenolok mg/l GAE*	200-1450	
nitrogéntartalmú anyagok (g/l)		0,3-11,3	
pektinanyagok (g/l)*		0,1-1	1-4
			-

2.1.1.2. Ásványianyag-tartalom

A hamutartalom, vagyis az ásványianyag-tartalom a bepárlás és izzítás után visszamaradó anyagok összessége (MAGYAR BORKÖNYV, 2004.). Ezzel a módszerrel nem lehet különbséget tenni az eredetileg szerves, vagy a már korábban is szervesetlen komponensek közt (CSAPÓ - CSAPÓNÉ, 2003.). A hamutartalmat elsősorban a kálium-, kalcium- és magnézium-, valamint kénsav, foszforsav, sósav és szénsav sóinak mennyisége szabja meg. Többnyire 1,2 és 3 g/l közötti a bor hamutartalma, ha túl alacsony ez az érték, akkor arra lehet gyanakodni, hogy a bor hamisítvány. Fehér borok esetében 1,2 g/l, rosé esetében 1,4 g/l, vörösbor esetében pedig 1,6 g/l a minimális hamutartalom (DIKANOVIĆ-LUČAN et al., 1993.)

A bor elemtartalmi összetételét számos tényező befolyásolja. Az összetétel alapját a talaj elemtartalma adja, azon belül is az oldható szervesetlen komponensek a talajban, melyeket a növény fel tud venni. Ezt befolyásolja még az időjárás, a mezőgazdasági műveletek, a környezeti tényezők, a szőlő fajtája. Ugyanakkor a szőlő-feldolgozási műveletek is fontos tényezőt jelentenek, pl. a héjon tartás ideje. Az erjedés alatt számos elem mennyisége csökken, de a szennyeződés és a borkezelési műveletek is további tényezőt jelentenek, melyet figyelembe kell venni. Emellett a felületekkel való érintkezés során a bor kioldhat egyes

fémeket onnan (SUHAJ - KORENOVSKÁ, 2005.; POHL, 2007.). Jelenleg is kutatások tárgyát képezi a talaj-szőlő-must-bor kapcsolata elemtartalmi szempontból, ACETO et al., (2013.) például a Moscato d’Asti bor ezen kapcsolatrendszerét vizsgálta ritkaföldfémek szempontjából. A borok fémtartalmának forrásai az 1. ábrán láthatók (POHL, 2007.), valamint anion- és kation-tartalmára jellemző értékeket a 3. ill. 4. táblázatban foglaltam össze.



1. ábra: a bor fémtartalmának belső (folyamatos vonal) és külső (szaggatott vonal) forrásai (POHL, 2007.)

2. táblázat: a borok jellemző aniontartalma (mg L⁻¹=ppm)

anion	konc.	anion	konc.	anion	konc.
klorid (Cl ⁻)	20-200	szilikát (SiO ₃ ²⁻)	0-70	jodid (I ⁻)	néhány tized
szulfát (SO ₄ ²⁻)	200-500	bromid (Br ⁻)	0,1-0,8	borát (BO ₃ ³⁻)	10-80
foszfát (PO ₄ ³⁻)	200-540	fluorid (F ⁻)	~1	nitrát (NO ₃ ⁻)	nyomokban

3. táblázat: a borok jellemző kationtartalma ($\mu\text{g L}^{-1}$ =ppb, a *-gal jelölt elemeknél mg L^{-1} =ppm)

	POHL, 2007.	KÁLLAY, 2010.	THIEL et al., 2004. (n=88)	FIKET et al., 2011. (n=26, K-Horváto.)	GEANA et al., 2013. (n=60, Románia)	BENTLIN et al., 2011. (n=53, D-Amerika)
K*	265- 3056	100-1800	-	-	-	195-1856
Na*	-	10-200	-	-	-	2-69
Ca*	7-241	50-160	-	-	-	39- 978
Mg*	7,8-718	60-140	-	-	-	79-124
Fe	60- 23700	5000-15000	-	2145-9663	-	454-4849
Mn	100- 5500	200-5000	-	501-1729	-	641-3295
Al	17- 14300	<50000 (>50000)	-	374-2431	-	177-1676
Zn	20- 8900	100-5000 (>5000)	-	156-1153	57,4-1442	140-1359
Sr	120- 3220	-	-	142-503	144-1601	365-1400
Rb	30- 9900	-	118-1037	-	219-2066	523-7644
Cu	20- 3100	100-5000 (≤ 30000)		21,5-726	26,0-2595	20-1290
Ba	10-480	-	-	27,8-162	-	42-675
Ni	5-500	-	9,4-61	15,3-50	1,44-323	3-59
Li	2-130	-	-	3,73-15,4	-	2,23-354

	POHL, 2007.	KÁLLAY, 2010.	THIEL et al., 2004. (n=88)	FIKET et al., 2011. (n=26, K-Horváto.)	GEANA et al., 2013. (n=60, Románia)	BENTLIN et al., 2011. (n=53, D-Amerika)
Cr	6-20	-	-	6,5-31,1	61,0-1725	2-68,4
V	10-400	-	-	1,92-21,9	18,6-238	<0,9-281
Ti	-	-	-	1,94-18,6	-	33-284
Pb	1-1100	100-400	-	9,97-72,9	17,0-235	<0,06-80
As	-	10-	0,4-22	0,69-19,1	-	<0,5-79
Se	-	-	-	0,653-3,1	-	<0,25-6
Co	3-40	-	1,5-9	1,74-5,94	0,34-42,1	2-12
Y	-	-	0,076-2	-	-	-
Te	-	-	0,9-12	-	-	-
Cd	0,1-54	-	0,11-1,3	0,175-1,85	-	<0,01-6
Mo	-	-	0,7-64	0,613-5,34	-	1-91

2.1. Az elemtartalom-mérés célja

A bor mikroelem-tartalmának ismerete több célt szolgálhat:

- élettani hatás,
- eredet-meghatározás,
- technológiai szempontok.

2.1.1. Élettani hatás

Élettani hatás szempontjából megkülönböztetünk esszenciális és nem esszenciális elemeket. Az esszenciálisak elengedhetetlenül fontosak a szervezet működéséhez, a nem esszenciálisak biológiai szerepe eddig ismeretlen vagy kifejezetten toxikusak. Azt, hogy egy elem esszenciális vagy toxikus az ember/állat számára számos tényező befolyásolja:

- koncentráció
- más elemek/anyagok jelenléte (szinergens/antagonista hatás)

- expozíciós idő (rendszeres terhelés vagy egyszeri, akut hatás)
- milyen formában van jelen (milyen vegyületben, milyen oxidációs számmal)
- lebomlási tulajdonsága/kiválaszthatósága (akkumulálódás) (FARSANG, 2011.).

Néhány fémre egészségügyi határérték is vonatkozik, melyet a 17/1999. (VI. 16.), „Az élelmiszerek vegyi szennyezettségének megengedhető mértékéről” című EüM. rendelet ír elő (R.1.), ami bor mellett, sörre, valamint egyéb szeszes italokra is vonatkozik. Emellett az INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE (2012.) (O.I.V.) nevű nemzetközi szervezetnek is van néhány fém maximális koncentrációjára ajánlása, melyek közül az általam vizsgált elemekre vonatkozókat a 4. táblázatban ismertetem.

4. táblázat: A 17/1999. (VI. 16.) EüM rendelet (R.1.) és a International Organisation Of Vine And Wine (2012.) (O.I.V.) által megengedett határértékek az egyes elemekre (ppb)

	Pb	Cd	Cu	Zn
17/1999 EüM. rendelet	200	20	10000	10000
O.I.V., 2012	150	10	1000	5000

2.1.2. Eredet-meghatározás

Az eredet-meghatározás napjainkban nagy hangsúlyt kapott, melyet számtalan élelmiszer esetében használhatnak. Meghatározására több tényezőt vizsgálhatnak, többek között az elemtartalmakhoz, egyes elemek izotóparányához kapcsolódó tulajdonságokat, melyeket gyakran kombinálnak is (LUYKX - van RUTH, 2008.).

Eredet-meghatározáshoz alkalmas néhány elem (B, Sr, Pb) izotóparánya. BARBASTE et al. (2001.) szerint a kvadрупól tömeganalizátor magas relatív standard szórása miatt nem alkalmas a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ és a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ arány olyan szintű meghatározására, mely az eredet-meghatározás alapját képezhetné. ALMEIDA - VASCONCELOS (2002.) módszere alkalmasnak bizonyult $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arányának meghatározására kvadрупól tömeganalizátorral, annak ellenére, hogy GARCÍA-RUIZ et al. (2007.) a magas RSD% miatt ezt nem tartotta kivitelezhetőnek. A $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arány meghatározásának azonban alapfeltétele a meghatározást megelőző kation-cserélő kromatográfiás eljárás, mellyel eltávolítják az izobár zavarást okozó ^{87}Rb -ot.

Eredet-meghatározáshoz azokat az elemeket kell kiválasztani, melyek koncentrációját csak a termőhely földrajzi elhelyezkedése befolyásolja és nincs hatással rá az időjárás, évszázad

vagy az emberi tevékenység, tehát „ujjlenyomatként” használható (GALGANO et al., 2008.). SUHAJ - KORENOVSKÁ (2005.) összefoglalójából kiderül, hogy országonként más-más elemek alkalmasak az egyes tájakról származó borok elkülönítésére, de leggyakrabban a K, Na, Fe, Y, Rb, Ca, Cu, Cr, Co, Sb, Cs, Br, As, Ag, Li, Ba, Sr, Mg, Al, Mn mennyisége szolgál támpontként ebből a célból.

Eredet-meghatározási cél esetén az elemtartalom-mérés számos technikával megvalósítható. Ugyan e célból DUTRA et al. (2013.) bor esetében az AAS készüléket használta abszorpciós módban Mg, Mn és Ca mérésre, emissziós módban Rb és Li meghatározásra, míg KROPF et al. (2010.) mézek esetében a multielemes elemzés lehetősége révén előnyösebb totál-reflexiós röntgen-fluoreszcens spektrométer (TXRF) készülékkel a S, Cl, K, Ca, Mn, Rb mennyiségét detektálta, de erre a célra legelterjedtebb az induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (ICP-MS) történő elemzés, mellyel mikro- és nyomelemek is meghatározhatók. Gyakran kiegészítik a vizsgálatokat induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrométerrel (ICP-OES) történő méréssel is a makroelemek meghatározására. Az 5. táblázatban látható néhány olyan élelmiszer, többek közt borok is, a mért elemekkel együtt, melyeket eredet-meghatározási céllal vizsgáltak, valamint az ezt kiegészítő egyéb más tényezőket is összefoglaltam.

5. táblázat: Eredet-meghatározási céllal vizsgált élelmiszerek és mért paramétereik

élelmiszer	vizsgált elemek vagy arányuk (felhasznált technika)	egyéb paraméter	hivatkozás
méz	Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn (ICP-MS)	-	CHUDZINSKA - BARALKIEWICZ, 2011.
káposzta	Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Sr, Ti, V, Zn (ICP-MS) Sr, Mg, Na, K, P, S (ICP-OES)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	BONG et al., 2012.
teafű	Ag, As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	$\delta^2\text{H}$ $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$,	PILGRIM et al., 2010.

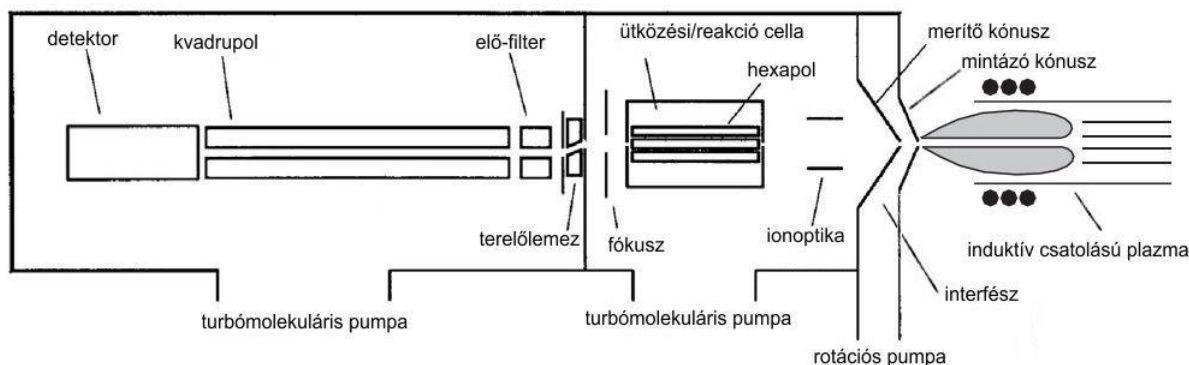
élelmiszer	ICP-MS-sel vizsgált elemek	egyéb paraméter	hivatkozás
tökmag-olaj	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb	-	JOEBSTL et al., 2010.
bor	Ag, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn, V	-	GEANA et al., 2013.
bor	Al, As, B, Ba, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Er, Fe, Gd, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Ti, U, V, Y, Yb, Zn, Gd/La, Er/La, Yb/La, Gd/Er, Er/Yb	Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, szerves összetevők	CAPRON et al., 2007
bor	Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Ho, I, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sr, , Sm, Sn, Tb, Te, Ti, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr	Ca, Fe, K, Mg, Mn, Zn (Na)	GALGANO et al., 2008
bor	As, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn	-	FIKET et al., 2011.
bor	Ag, As, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Sb, Sn, Se, Sm, Tb, Tl, Tm, U, V, Yb	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, Sr, Ti, Zn	BENTLIN et al., 2011.

2.1.3. Technológiai szempontok

A legtöbb fémnek szerepe van a borkészítés technológiájában, makroelemek közül a Ca, K, Mg és a Na meghatározza az élesztők élettevékenységét. A mikroelemeknek is jelentős szerep jut, a pH változásával a Cu és a Fe oxidálódhat, sőt csapadékot is képezhet rövid időn belül, akár a palackozás után. A Cu, Fe és Mn felelős az ún. barnatörésért, mely egyes szerves összetevők oxidációját jelenti. Emellett a Fe(III) és a Cu(II) ionok kellemetlen vasas és rezes ízt adhatnak a bornak (POHL, 2007.).

2.2. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)

Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) relatíve az egyik leggyorsabb és legérzékenyebb multielemes elemtartalom-meghatározási technika, amely alacsony kimutatási határral rendelkezik [ppt (ng L^{-1}) - ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$)] és emellett egyes izotópok meghatározásra is lehetőséget nyújt. Ugyanakkor az 1983-as kereskedelmi forgalomba kerülése óta viszonylag kevésbé terjedt el, mivel a készülék kezelése összetett, így képzett szakembert igényel, valamint a beszerzési és üzemeltetési költségei is jelentősen meghaladják a többi elemanalitikai technikáét (ICP-OES, FAAS, GFAAS) (THOMAS, 2008.). A Thermo Scientific X-Series 2 kvadrupol ICP-MS-hez hasonló felépítésű készülék részeit az 1. ábra mutatja be (NELMS, 2005.).



2. ábra Thermo Electron Corporation (újabb nevén Thermo Scientific) X-7 ICP-MS részei (NELMS, 2005.)

2.3. Spektrális zavarások

A spektrális zavarásoknak több fajtája létezik, de a leggyakoribb a prekursorok okozta tömeg/töltés (m/z) érték növekedés, a poliadduktumok létrejötte. MAY - WIEDMEYER (1998) szerint a poliatomok prekursorának számos forrása lehet, pl. a minta mátrixa, a minta-előkészítésnél használt vegyszerek, a plazmagáz és a légköri gázok. A leggyakrabban előforduló prekursorok a ^1H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{17}OH , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{36}Ar , ^{40}Ar .

Roncsolás nélküli direkt mintabevitel esetén számolni kell a szén jelenlétével, mind spektrális, mind nem spektrális zavarás szempontjából. PETTINE et al. (2007.) szerint a szerves szénforrások ugyanúgy befolyásolhatják a jel nagyságot, mint a szerves vegyületekből származók. A legnagyobb problémát a $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ okozza az ^{52}Cr izotópon, melyet szerintük a He ütközési gázos CCT optimalizálásával ki lehet küszöbölni.

Az As és a Se esetében különösen megnehezítik a meghatározást a spektrális zavarások és gyakran a kalibráció elkészítése is problémákba ütközhet (PARK et al., 2002.).

A spektrális zavarások forrását kiegészítheti az 1996-os kereskedelmi megjelenésétől (BERTALAN, 2006.) az ICP-MS-be beépített ütközési és reakciócella (CCT) gázkeveréke (pl. He, H₂-He, NH₃-He), amelyet ugyan egyes poliatomok megszüntetésére alkalmaznak, ám újak keletkezését is magával vonhatja. A CCT optimálásával, megfelelő CCT-gáz és a mérendő izotóp kiválasztásával ez a probléma viszont megszüntethető.

Ugyan kisebb jelentőségű, könnyebben kiküszöbölhető, de a kettőstöltésű ionok képződésével és az izobár átfedésekkel is számolnunk kell.

2.4. Mátrixhatások (nem spektrális zavarások)

A nem spektrális eredetű zavarások közé az összes többi zavarást soroljuk, melyek befolyásolják a jel nagyságot, ide sorolandók a mátrixhatások. A mátrix az a közeg, ami a mérendő elemet körülveszi, befolyásolja annak jel nagyságát (BERTALAN, 2006.). Az elemeket körülvevő szerves komponensek összetett módon fejtik ki hatásukat, a mechanizmusa ma is a kutatások tárgyát képezi. Befolyásolhatja:

- a minta porlaszthatóságát
- transzportját a plazmába (PETTINE et al., 2007.; GRINDLAY et al., 2008.)
- lerakódást képez a plazmaégőben és az ionoptikában (GRINDLAY et al., 2008.)
- csökkentheti a mintázó kónusz nyílásának átmérőjét, így a tömeganalizátorba jutó ionok mennyiségét (THOMAS, 2008.)
- növeli egyes magas ionizációs energiájú elemek (pl. As, Se) ionizációját (PETTINE et al., 2007.)

Az ionizáció mértékének növelése töltéscserélődéssel megy végbe, ugyanis a C⁺ átveszi elektronját az egyes, nehezen ionizálódó elemeknek, mint pl. az As-nek vagy a Se-nek. Más, a szénnél alacsonyabb ionizációs energiájú elemekre nincs hatása a legtöbb esetben, mindössze metanollal sikerült ilyen hatást elérni egyes elemek esetében, de ezt a hatást is a porlaszthatóság változásának tulajdonították (PETTINE et al., 2007.).

PARK et al. (2002.) is azt tapasztalta, hogy az As és Se esetében jelnövekedéssel (383-501%; 191-289%) kell számolni 1% szerves anyag (metanol, etanol, mannitol) jelenlétében. Emellett a germániumnál is kisebb mértékben (24-67%), de jelnövekedést tapasztaltak.

GRINDLAY et al. (2013.) vizsgálatai szerint egyes magas ionizációs energiájú elemek (Sb, Te, Au, Se, As, Hg, I és P) ionizációját elősegíti a szén jelenléte a mintában, míg más, hasonlóan magas ionizációs energiájú elemek (B, Os, Pt, Ir, Cd, Be, Zn, és S) jelenlétét nem befolyásolja, több gázáramsebesség és két különböző típusú tömegspektrométer összehasonlításakor sem. Megállapították azt is, hogy a szénforrás is befolyásolhatja az ionizációt, ugyanis más tapasztalható metanol vagy illékony szerves komponens jelenlétében az egyes elemeknél. Ennek oka feltételezhetően az lehet, hogy az eltérő mennyiségben keletkező CO^+ és a többi elem közt másként megy végbe a töltéscserélődés.

A mátrixhatás mértéke függ a mátrix koncentrációjától, a készülék állapotától, a mintabeviteli rendszertől és a minta-előkészítéstől (GRINDLAY et al., 2008.). Fontos szempont, hogy a mátrixhatás mértéke nem a mátrix relatív mennyiségétől függ a meghatározandó elemhez képest, hanem az abszolút mennyiségétől, így a hígítással csökken a mátrixhatás, ugyanakkor a meghatározandó elem, de a mátrix eltávolítása (roncsolása, elválasztása) is megoldást jelent (BERTALAN, 2006.).

2.5. Mintavétel

Folyékony minta révén, borok esetében egyszerű biztosítani a minta homogenitását. Palackozott bor esetében a palack összerázásával történhet a homogenizálás, de a kitöltés során is megfelelő mértékben keveredhet a bor. Hordóból történő mintavétel esetén a hordó közepén teleszívott tiszta lopóból vissza kell engedni a felszínen a bort, majd ismét lentebb nyomni a lopót és teleszívni azt. Ezzel biztosítható a minta keveredése és viszonylagos homogenitása (MERCZ, 1999.).

2.6. Minta-előkészítés

2.6.1. Destruktív minta-előkészítés

ICP-MS mérésnél hagyományos esetben a mintát előkészítik, megszüntetik a szerves mátrixot, ami zavarást okozna. Ehhez lehet alkalmazni száraz hamvasztást, továbbá nedves és mikrohullámú roncsolást.

A **hamvasztásnak** két formája ismert, az egyik a nyitott edényben történő hamvasztás. Ekkor a mintát porcelán-, platina- vagy kvarctégelybe mérik be, izzítókemencében fokozatosan elhamvasztják, a keletkező hamut savoldattal, általában híg sósavval (0,1-1 M) veszik fel. Az illékonyosság miatti veszteség csökkenthető, ha egyéb más segédanyagokat adnak a mintához hamvasztás előtt, mint például magnézium-nitrátot (KOVÁCS, 1998.). Hátránya, hogy egyes elemek illékonyak, így csökkenhet a mennyiségük minta-előkészítés során. Ezt a

zárt tartályos roncsolással lehet kiküszöbölni, csökkenthető a reagensek mennyisége és a minta-előkészítés ideje, növelhető a nyomás és a hőmérséklet (MONTASER, 1998.).

A nedves roncsolás történhet ugyancsak nyitott és zárt formában. A nyitott edényes roncsolás ugyan gyorsabb megoldást kínál, viszont az illékonyság itt is negatív hibát okozhat. A zárt edényes roncsolásnak korlátot szab a nagyobb idő- és felszerelésigénye.

A mikrohullámú roncsolás korszerű és kényelmes kezelési módszert jelent a mikrohullámú kezelés, mely ugyancsak zárt és nyitott típusú lehet. Hasonló előnyökkel és hátrányokkal rendelkezik, mint az elektromosan fűtött technika, azzal kiegészítve, hogy nagy beruházást jelent egy mikrohullámú roncsoló beszerzése (KOVÁCS, 1998.).

Mindhárom minta-előkészítési módszer után a mérésre kerülő mintát hígítani kell, benne a sav mennyisége ideális esetben maximum 2-3% lehet, azért, hogy az interferenciák mennyiségét mérsékeljük. Ugyanakkor a tömény savoldatok (5% felett), és a kvarcra korrozív hidrogén-fluorid (HF) használatakor ügyelni kell arra, hogy a készülék ennek ellenálló legyen. Ezért HF-ellenálló mintabevezető rendszert kell alkalmazni, melynek része a műanyag ködkamra és porlasztó, zafír mintafelszívó, valamint a platina kónuszok (THOMAS, 2008.). Ugyanez elmondható a túl töményen bejuttatott salétromsavra is, ez is indokolja a megfelelő mértékű hígítását.

A fent említett minta-előkészítési módszerek közül a legelterjedtebb napjainkban a mikrohullámú roncsolás. HUSÁKOVÁ et al. (2011.) élelmiszereket, többek között vörösborokat roncsolt elemtartalom-meghatározás céljából zárt edényben, mikrohullámú kezeléssel, HNO_3 és H_2O_2 hozzáadásával. KATONA et al. (2012.) minta-előkészítési műveleteket összehasonlító vizsgálatában a H_2O_2 nélküli salétromsavas, mikrohullámmal elősegített minta-előkészítést tekintették viszonyítási alapnak. GEANA et al. (2013.) a borok roncsolását zárt, teflon edényekben végezték, mikrohullámú kezeléssel, HNO_3 jelenlétében ICP-MS vizsgálathoz, de ICP-OES méréshez is elterjedt a salétromsavas, mikrohullámú roncsolás (GONZÁLVEZ et al. 2009.).

A destruktív minta-előkészítés hátrányai

Ezek a módszerek ugyanakkor számos hátránnyal rendelkeznek:

- Nagymértékben hígul a minta, ugyanis a tömény salétromsavas roncsolás után a mintát desztillált vízzel hígítani kell az ICP-MS károsodásának elkerülése érdekében. Ennek következtében egyes elemek mérendő mennyisége akár kimutatási határ alá is csökkenhet.

- Időigényesek,
- nagy a keresztszennyeződés esélye a roncsolás során,
- a nagytisztaságú vegyszerek drágák, pl. a salétromsav magas költséget jelent,
- a nagy mennyiségű vegyszerfelhasználás környezetvédelmi szempontokat is érint.

2.6.2. Roncsolás nélküli, egyéb használható technikák

Lehetőség van a roncsolás elhagyására és a minta roncsolás nélküli közvetlen bevitelére folyadékok, pl. bor esetében, különböző technikákat alkalmazva (HG-AFS, HG-AAS, HG-ET-AAS, ICP-OES) (WELNA et al. 2011.), de ICP-MS esetében is használt ez a módszer. Így egyszerűsödik a minta-előkezelés, csökkenthető kockázata a minták keresztszennyeződésének, minimalizálható az analit vesztesége, valamint nem szükséges veszélyes vagy korrozív vegyszerek használata.

2.6.2.1. Standard addíció

A standard addíció ugyan talán az egyik legpontosabb eredményt szolgáltatja, ám nagyszámú minta elemzésére nem alkalmas módszer, mivel időigényes és költséges (GRINDLAY et al., 2008.).

2.6.2.2. Bepárlás

A bor bepárlás során az illékony szerves komponensek, főleg az etanol eltávolítása a cél, mely a legnagyobb szénforrást jelenti. KATONA et al. (2012.) ugyan a bepárlás után még roncsolták is a mintát, eredményeik alapján azonban egyes elemek illékonyasága révén (As, Cd, Zn, Ni) veszteség lép fel, és torzított az eredmény.

2.6.2.3. A minta hígítása

Elmondható, hogy a mátrixhatás mértéke nem a mátrix és a meghatározandó elem relatív mennyiségétől függ, hanem az abszolút mennyiségétől, így a hígítással csökken a mátrixhatás (BERTALAN, 2006.). A hígítás szükséges továbbá azért is, mert magas szervesetlen sótartalom mellett szilárdanyag kiválás léphet fel a kis átmérőjű (0,6-1,2 mm) kónuszok nyílásán, ezért 0,2% alatt kell tartani azt, de az is megemlítendő, hogy néhány mintánál ennél magasabb koncentráció sem okoz gondot (THOMAS, 2008.), mivel a lerakódás kialakulása a szervesetlen anyagok minőségétől is függ.

A hígítás gyakran alkalmazott eljárás folyékony minták direkt mintabevitelű mérésénél, főleg annak szervesanyag-tartalma miatt. Jellemzően a borok 2-10-szeres hígítása az elterjedt

(PÉREZ-JORDÁN et al., 1999.; CASTIÑEIRA et al., 2001.; IGLESIAS et al., 2007.; RODRIGUEZ et al., 2011.; MARTIN et al., 2012.), de sörök esetében is alkalmaztak már 10-szeres (WOODS, 2002.), gyümölcslevek esetében pedig 20-szoros hígítást (TORMEN et al., 2011.).

2.6.2.4. Belső standard

ICP-MS esetében, multieleemes technika lévén lehetséges a mérések pontosságának javítása, az érzékenységváltozás („drift”) kiküszöbölése és a fizikai mátrix-hatások korrigálása belső standard elem, illetve elemek használatával (FINLEY-JONES et al., 2008.). Az analízis vonatkozásában ez azt jelenti, hogy kiválasztunk egy olyan elemet, ami elhanyagolhatóan kis mennyiségben van jelen a vizsgálandó mintában. Ennek ismert és megfelelően nagy mennyiségét adjuk hozzá a vakhoz, a kalibráló sorhoz és a mért oldathoz, majd a belső standard elem intenzitásváltozása alapján korrigáljuk a többi elem mért jelintenzitását (THOMAS, 2008.). A belső standard használatával korrigálható többek között a kónuszon lévő lerakódás miatti érzékenységváltozás, így nem válik szükségessé a minta hígítása. Ugyanakkor a hígítással javítható a jelintenzitás-változás mértéke (TAYLOR, 2001.).

Lényeges szempont még, hogy a választott belső standardként használt elemmel ne szennyeződhessen a minta, a minta-előkészítésnél ne kerülhessen bele, ne okozzon spektrális zavarást a mérendő elemeken és rajta se lépjen fel spektrális zavarás.

Leggyakrabban használt belső standardek BERTALAN (2006.) szerint a Li, Be, Sc, Co, Ge, Y, Rh, In, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Lu, Re, Bi és a Th, míg THOMAS (2008.) a Be, Sc, Co, Ge, Y, Rh, In, Tm, Lu, Re és a Th elemeket említi, ám nem kifejezetten élelmiszerekre vonatkoztatva beszélnek ezekről. HUSÁKOVÁ et al. (2011.) vizsgálták burgonyák, gombák, májpástétomok, sajtok, gabonafélék, kakaók és vajak ^{45}Sc , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{103}Rh , ^{115}In és ^{139}La izotópok koncentrációját. Alkalmasnak találták a ^{103}Rh és a ^{115}In alkalmazását, viszont kifejezetten ellenzik a ^{45}Sc , a ^{69}Ga , és a ^{72}Ge izotópok belső standardként való használatát ezen élelmiszerek mindegyikében, mivel jelentős koncentrációjú jelenlétüket tapasztalták. Minden esetben előzőleg természetesen meg kell vizsgálni, melyek lehetnek a lehetséges belső standardek, amely/amelyek nagy valószínűséggel kellően alacsony koncentrációban találhatók meg az adott élelmiszerben. Ehhez érdemes a mások által mért értékeket felhasználni, ha ez rendelkezésre áll.

További kérdést jelent a belső standard használandó mennyisége. Gyakran alkalmazzák 10 ppb (CAVA-MONTESINOS et al., 2005.; BATISTA et al., 2012.) vagy 20 ppb (ALMEIDA-VASCONCELOS, 2002.) koncentrációban, míg FIKET et al. (2011.) mindössze 1 ppb, MARTIN et al. (2012.) 2 ppb, KATONA et al. (2012.) 5 ppb belső standardet használtak.

A készülékeket és a mérést vezérlő szoftverek általában lehetőséget nyújtanak minden egyes mérendő elem - belső standard pár beállítására. Egyes vezérlőszoftverek lehetővé teszik azt is, hogy egy mérendő elem meghatározása során több belső standardet is figyelembe vehessünk egyszerre. Abban az esetben, ha a mérendő izotóp tömeg/töltés (m/z) értéke a két választott belső standard m/z értéke közé esik, akkor a szoftver interpolál, tehát a korrekció során attól függően, hogy melyikhez van tömeg szerint közelebb, azzal arányosan nagyobb mértékben, súlyozottan korrigálja az intenzitásváltozást. Olyan esetben, ha nem a két belső standard elem m/z értéke közé esik a mérendő elem adott izotópjának m/z értéke, csak azzal a belső standarddel korrigál, melyhez közelebb esik.

Az interpolációs beállítási lehetőség feltételezi azt, hogy csak az m/z értékbeli hasonlóság az, ami számít a belső standard mérendő elem kapcsolatában, amit alátámaszt VANHAECKE et al. (1992.) véleménye is, míg mások úgy gondolják, hogy az ionizációs potenciáljuk és kémiai viselkedésük is hasonló kell hogy legyen a megfelelő korrigáláshoz (NELMS, 2005.). FINLEY-JONES et al. (2008.) megvizsgálták többek között az izotóptömeg, az első és második ionizációs potenciál, entalpia, szabad energia, entrópia, elektronegativitás és az oldatbeli töltés kapcsolatát a mérendő elem és a belső standard között, különböző körülmények mellett. Arra jutottak, hogy nem állapítható meg egyetlen olyan tulajdonság, mellyel meg lehetne adni a legjobb mérendő elem - belső standard párost, ugyanakkor a tömeg szerinti hasonlóság bír az esetek nagy részében a legnagyobb szereppel, főleg salétromsavas mátrix esetében. Emellett azt is megállapították, hogy egyetlen belső standard használatával rosszabb eredményt is kaphatunk, mint a belső standard nélküli méréssel. Ennek ellenére gyakran használnak az élelmiszerek, többek között borok multielemes vizsgálata során egy belső standard elemet az összes mérendő elemre, pl. ródiomot (ALMEIDA - VASCONCELOS, 2002.; CAVA-MONTESINOS et al.; 2005., BATISTA et al., 2012.) vagy indiumot (FIKET et al., 2011; JARZYŃSKA és FALANDYSZ, 2011.). CATARINO et al. (2006.) Rh-ot és Re-ot is alkalmaztak a 138 alatti, ill. a 205 feletti tömegtartomány esetében boroknál. IGLEASIAS et al. (2007.) pedig a Rh-ot használta a 121-es atomi tömeg-egységig, 137 fölött pedig a Tl-t, mint belső standardet. FU et al. (2013.)

HNO₃-val és H₂O₂-dal roncsolt kínai ecetet, és multieleemes vizsgálatához 3 belső standardet is használt, Sc-ot, In-ot és Re-ot. A mérendő elem-belső standard párokat aszerint választották ki, hogy a belső standard milyen mértékben javítja a mérendő elem RSD% értékét.

Összefoglalva, a belső standard kiválasztásánál nem csak a mintában való elhanyagolható mennyiségét kell figyelembe venni, hanem a mérendő elemmel való hasonlóságát is, különben nem megfelelő mértékben, legrosszabb esetben rossz irányba korrigál.

2.6.2.5. Mátrixillesztés

A mátrixillesztésnél a kalibrációs sor összetételét a mérendő mintához tesszük hasonlóvá, ezáltal a belső standardnek kisebb mértékben kell korrigálnia a driftet és a mátrixhatásokat. Leggyakrabban etanolt használnak az alkalmazott hígítástól függő koncentrációban (RODRIGUEZ et al, 2011.; PÉREZ-JORDÁN et al., 1999.). Borok ICP-MS elemzése esetében nem találtam olyan szakirodalmat, melyben az egyéb jelen lévő szerves komponensekkel számolnának, melyek esetleg másként befolyásoló tényezőként viselkednek, mint pl. a glicerín, szerves savak, cukrok.

2.6.2.6. Oxigén-bevezetés

Nagy szervesanyag-tartalmú kőolajipari termékek direkt mintabeviteli mérése esetében használják főleg ezt a megoldást, ugyanis megszünteti a mintázó és merítő kónuszon lerakódó szénréteget, ezáltal a tömegspektrométerbe bejutó minta mennyisége nem csökken a mérés folyamán (CAUMETTE et al. 2009.). Ugyanakkor a porlasztógázzal bejuttatott oxigéngáz a nikkelkónuszok károsodását idézheti elő (CHENG et al., 2012.). Az oxigén bejuttatásával emellett megnőhet a spektrális zavarást képező, oxigénhez köthető poliadduktumok mennyisége.

2.6.2.7. Mikromennyiségű mintabeviteli rendszer

CHENG et al. (2012.) készített egy olyan mintabeviteli rendszert, mely kis (μl) mennyiségben kínai rizsbort (8-16% etanol-tartalom, akár 100 g/l fölötti cukortartalom) juttattak be az ICP-MS-be. Ezáltal csökkent a zavarást okozó szén mennyisége a plazmában, ugyanakkor a bejutott analit mennyisége is. Ennek ellenére méréseik szerint kielégítő volt a kimutatási határ a vizsgált Cd és Pb esetében.

2.6.2.8. Mikro-koncentrikus porlasztó

A mikrokoncentrikus porlasztó lényege, hogy a mintából képződő aeroszolban jelen lévő szerves oldószereket (etanolt) eltávolítja, ezáltal megszünteti az általa okozott spektrális és nem spektrális zavarást (CASTIÑEIRA et al., 2001.).

ALMEIDA et al. (2002.) alkalmazta az MCN-100 CETAC típusú mikro-koncentrikus porlasztót 26 elem meghatározására borból. A makroelemek meghatározása 10-szeres hígítást követően történt, a mikro- és nyomelemeké hígítás nélkül. A spike-olás eredményei minden elem esetében kielégítő eredményt mutattak. CASTIÑEIRA et al. (2001.) viszont elvetette az MCN-6000 típusú mikro-koncentrikus porlasztó használatát, mivel a kis mennyiségben bejutó minta miatt a módszer érzékenysége nagymértékben csökkent.

2.6.2.9. A módszerek kombinálása

A fent említett módszereket gyakran kombinálják. KATONA et al. (2012.) nem ért el a legtöbb vizsgálni kívánt elem esetében kielégítő eredményeket a minta 5-szörös hígításával és Rh belső standarddel, a HNO_3 -val és a mikrohullámmal végzett roncsoláshoz viszonyítva, ezért csak a standard addíciót értékelték. A standard addíció kielégítő pontossággal hozta a roncsolás eredményeit kivéve ^{53}Cr és ^{10}B esetében, amelyek esetében spektrális zavarás lépett fel, amit a CCT technológiában használt, He ütközési gáz nem szűrt ki. Időigényesség miatt viszont ez nem alkalmas nagyszámú elemzésre.

BAXTER et al. (1997.) sikeresen alkalmazta a kétszeres hígítást, 1% HNO_3 hozzáadását, In belső standardet és a mátrixillesztést etanollal, 48 elem meghatározása után, spanyol és angol borok elkülönítésére. CASTIÑEIRA et al. (2001.) kétszeres hígítást és In-ot, mint belső standardet alkalmazott 31 elem kvantitatív és félkvantitatív meghatározására.

FIKET et al. (2011.) a bormintákat 10-szeresére hígította, hozzáadott 2% HNO_3 -at és belső standardként In-ot használt. RODRIGUEZ et al. (2011.) ugyanezeket a tényezőket használta ki, de a mátrixillesztést 1%-etanollal végezte. THIEL et al. (2004.) szintén tízszeres hígítást alkalmazott HNO_3 hozzáadásával, 1% etanolos külső kalibrációval és Rh belső standarddel. Gyakran alkalmazzák együtt a hígítást, a mátrixillesztést és a belső standardekét.

3. ANYAG ÉS MÓDSZER

Felhasznált anyagok

Oldatkészítéshez és hígításhoz 18,2 MΩ cm ellenállású ionmentes vizet használtam (MilliQ, Millipore Corp., Bedford, MA, USA). A kalibrálósort 1000 mg L⁻¹ V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Ba, Hg, Pb monoelemes törzsoldatokból hígítottam (Scharlau, Barcelona, Spanyolország). A vizsgált belső standardek szintén 1000 mg L⁻¹ Y, In (Scharlau, Barcelona, Spanyolország), Rh (Fluka, Buchs, Svájc), Te, Au (Spectrosol, Merck, Poole, Dorset, UK) törzsoldatokból készítettem.

Mátrixillesztéshez analitikai tisztaságú abszolút etanolt (100%) és glicerint (99,5%) (AnalaR Normapur, Fontenay-sous-Bois, Franciaország), valamint háromszori feloldással és kikristályosítással tisztított borkősavat (Reanal, Budapest, Magyarország) használtam.

A referenciaminták roncsolása cc. HNO₃ (65 m/m %, Scharlau Barcelona, Spanyolország) hozzáadásával történt.

Eszközök

A mérésekhez Thermo Scientific X-Series 2 Quadrupole ICP-MS-t (Bréma, Németország) használtam, melyhez hexapol ütközési és reakció cella (CCT) tartozott. Ütközési és reakciógázként H₂-He 7:93 arányú keverékét használtam. Kinetikus energia diszkriminációs üzemmódot nem alkalmaztam. A készülék beállítási értékeit a 6. táblázat tartalmazza

A mintabevitelt perisztaltikus pumpa végezte. Meinhard típusú koncentrikus porlasztót használtam, melyhez Peltier hűtésű (2°C), kúp alakú kvarc ködkamra kapcsolódott.

6. táblázat: ICP-MS mérési paraméterek

Paraméterek	Értékek
RF teljesítmény	1400 W
Hűtőgáz áramlási sebesség	13,5 L min ⁻¹
Segédgáz áramlási sebesség	0,9 L min ⁻¹
Porlasztógáz áramlási sebesség	0,91 L min ⁻¹
Mintaáramlási sebesség	0,8 L min ⁻¹
Pole Bias	-18,0 V
Hexapole Bias	-7,8 V
H ₂ - He CCT gázkeverék sebesség	6 mL min ⁻¹
Ismétlésszám (main run)	3 db
Mérési idő (dwell time)	100 ms
Átfutások száma (sweep)	5 db
Felmérő vizsgálatok száma	1 db

Minden mérést a készülék paramétereinek hangolása előzte meg („tune”), vagyis az ^{59}Co , a ^{115}In és a ^{238}U izotópokat jelmaximumokra, valamint a kettős töltésű ionokat ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^{+}$) és az oxidok képződését ($\text{CeO}^{+}/\text{Ce}^{+}$) a legalacsonyabb értékére optimáltuk ($<0,02$).

A referenciaborok mikrohullámú roncsolás utáni vizsgálatához ICP-MS mellett egy Thermo Fisher Scientific iCAP 6300 Dual ICP-OES (Bréma, Németország) készüléket is felhasználtam.

A roncsolás Milestone Start 260D típusú mikrohullámú roncsolóval történt.

Referenciaborok

Nem állt rendelkezésre olyan hitelesített referenciaminta, melyben minden mért mikroelem mennyisége meg lett volna határozva, ezért 5 háztáji bor mikroelem-tartalmi koncentrációit több módszerrel is meghatároztam. Mikrohullámú roncsolásuk HNO_3 hozzáadásával történt, melyet ICP-MS és ICP-OES vizsgálatuk követett. A standard addíciós meghatározás ICP-MS-sel történt, a bor 10-szeres hígítását követően.

Minták

33 Hajdúhadházi és környékéről származó bort elemeztem. Ezek mindegyike túlnyomó részt Othello szőlőből készült vörösbor volt, mely homokos talajról származik.

Módszer

Referenciamódszerként mikrohullámú roncsolást is felhasználtam. Ekkor 10 ml bor lett bemérve teflonbombákba, 8 ml cc. HNO_3 (65 m/m %, Scharlau Barcelona, Spanyolország) mellett. A roncsolás után 25 mL-re lett feltöltve (2,5-szeres hígítás) ICP-OES méréshez, az ICP-MS meghatározás pedig 15-szörös hígítási fok után történt.

Minden analitikai vakhoz, kalibrálóponthoz és mintához hozzáadtam az összes vizsgált belső standardet 100 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) koncentrációban. Olyan szakirodalmat nem találtam, ahol a szükséges belső standard mennyiségével foglalkoztak volna. Véleményem szerint a nagyobb mennyiségű belső standard hozzáadása esetén pontosabb annak mérhetősége és a mintában eredetileg jelen lévő mennyiségének hatását is tompítjuk, ezért használtam nagyobb, viszonylag magasabb, 100 ppb koncentrációban. Korábbi vizsgálataim alapján nem okoznak spektrális zavarást a vizsgált elemeken.

Többféle kalibrálósort is készítettem. Vizsgáltam a csak vizes („vizes”), etanolt tartalmazó („etanolos”), és az etanol mellett glicerint és borkősavat tartalmazó

(„bormátrixos”) kalibrálósor is. A különböző kalibrálósorokhoz hozzáadott szerves anyagok koncentrációját a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: a kalibrálósorok szervesanyag-tartalma

kalibrálósor	szerves anyag		
	etanol	glicerín	borkősav
„vizes”	-	-	-
„etanolos”	1,25%	-	-
„bormátrixos”	1,25%	0,06%	0,03%

A kalibrálópontokat elemenként alakítottam ki az egyes elemek borban jellemző tartománya alapján, valamint a tízszeres hígítás figyelembe vételével. Az egyes elemek mért izotópjai és a kimutatási határa a „vizes” és „etanolos” mátrix esetében a 8. táblázatban látható.

8. táblázat: a kimutatási határ (LOD) a „vizes” és „etanolos” kalibráció, valamint a mikrohullámú roncsolást követő ICP-MS mérés (roncsolás) esetén

mért izotóp	LOD „vizes”	LOD „etanolos”	LOD roncsolás	mért izotóp	LOD „vizes”	LOD „etanolos”	LOD roncsolás
⁵⁵ Mn	0,030	0,014	0,067	⁶⁶ Zn	0,663	0,124	0,251
⁵⁶ Fe	0,200	0,321	2,52	⁸⁸ Sr	0,050	0,073	0,012
⁵⁹ Co	0,007	0,006	0,009	¹¹¹ Cd	0,002	0,002	0,006
⁶⁰ Ni	0,080	0,175	0,703	¹³⁷ Ba	0,023	0,010	0,022
⁶⁵ Cu	0,061	0,036	0,111	²⁰⁸ Pb	0,004	0,002	0,021

Szoftverek

Az adatgyűjtést a Thermo PlasmaLab 2.5.10.319 verziójú szoftver végezte. A kapott adatok feldolgozását a Microsoft Excel 2010-es verziójával végeztem, a „box-plot” ábrázolást pedig a Past 3.0 statisztikai szoftver segítségével készítettem.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEŚÜK

4.1. Módszerfejlesztés

Ahhoz, hogy roncsolás nélkül meghatározhassam háztáji és kereskedelmi forgalmú borok mikroelem-tartalmát, szükségem volt egy megbízható módszerre, mely képes kiküszöbölni a bor szerves anyag, főleg etanol-tartalmának mátrixhatását és más elfogadott módszerekkel közel megegyező eredményt szolgáltat. Ehhez első lépésként szükségem volt olyan borokra, melyek elemtartalmi összetételét ismerem. Ebből a célból 5 borminta (referenciabor) elemtartalma lett meghatározva salétromsav hozzáadásával, mikrohullámmal elősegített roncsolását követő ICP-MS és ICP-OES méréssel, valamint a borok 10-szeres hígítását követő standard addícióval, melyet ICP-MS mérés követett. Elsődleges feladatomnak nem a különböző technikák összehasonlítását tekintettem, így ezek részletes értékelésétől eltekintek. Ám megjegyzem, hogy bizonyos elemek jobban mérhetők ICP-OES készülékkel (Mn, Fe), míg mások azok alacsony koncentrációja miatt nem mutathatók ki nagy biztonsággal ICP-OES-sel, csak ICP-MS-sel (Co, Cd, Pb). A roncsoláshoz használt salétromsav magas Ni tartalma jelentősen növeli a kimutatási határt, így nem lehetett meghatározni ennek mennyiségét roncsolással a magas hígítási fok után ICP-MS-sel, az ICP-OES eredménye viszont értékelhető volt, ám bizonytalanabbnak mondható ez esetben.

A kidolgozott új módszernél a három, leggyakrabban alkalmazott technikát használtam én is, a minta hígítását, a csak vizes („vizes”), valamint mátrixillesztett („etanolos” és „bormátrixos”) kalibrálósor, és belső standard alkalmazását. A HNO_3 hozzáadását azért nem tartottam indokoltnak, mivel kimutatási határ növekedést okozott volna, ami főleg a Ni, esetleg az Pb meghatározását lehetetlenné tette volna kis koncentrációk esetén.

Korábbi vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a 10-szeres hígítás a legmegfelelőbb a mátrixhatás csökkentéséhez, melyet megerősített az is, hogy a szakirodalomban is a 10-szeres hígítással lehet leggyakrabban találkozni. Ezért nem állítottam össze újra olyan kísérleteket, melyek a legalkalmasabb hígítás kiválasztására irányulnak, hanem a minták 10-szeres hígítás mellett vizsgáltam.

Másokkal ellentétben nem egy adott belső standardet használtam az összes elemre, se nem a mérendő elem és a belső standard izotóptömege alapján választottam ki az ideális párt, hanem a legjobb korrekációs képesség alapján. Kipróbáltam a leggyakrabban alkalmazott ródiumot és indiumot, a ritkábban használt ittriumot és tellúrt, valamint az aranyat is, melynek belső standardként való használatával nem találkoztam a szakirodalomban. Ezekkel a belső

standardekkel széles tömegtartományt fedek le (89-197 atomi tömeg egység), valamint első ionizációs energiáik is változóak (5,49-9,26 eV).

A mátrixillesztést, vagyis a kalibrálósor mintához való hasonlóságot nem minden esetben alkalmazzák, ha mégis, akkor az alapján kalibrálnak az összes elemre. Emellett nem vizsgálják, más szerves anyagok, mint pl. szerves savak, vagy a glicerinnel módosító hatását. Ezért a csak desztillált vizes („vizes”) és az etanollal kiegészített („etanolos”) kalibrálósor mellé készítettem egy etanollal, borkősavval és glicerinnel kiegészített („bormátrixos”) kalibrációt is. A szerves anyagok koncentrációit a kalibrálósorokban, a 10-szeresére hígított borokban jellemző koncentrációjuk alapján választottam meg.

A 9. táblázatban láthatóak az 5 referenciabor (bor 1-5) mért értékei a fent említett referencia technikákkal. Emellett a legjobbnak ítélt kalibrálósorral és belső standarddel kiértékelt eredmények is láthatók.

9. táblázat: a referenciaborok mért értékei a különböző technikákkal

	bor	standard addíció	mikrohullámú roncsolás		direkt mintabevitel
			ICP-MS	ICP-OES	
Mn	1.	1367±34	1364±41	1183±1	„vizes”, Y: 1183±19
	2.	1307±15	1318±80	1355±22	„vizes”, Y: 1332±8
	3.	542±2	565±31	502±13	„vizes”, Y: 565±6
	4.	1015±22	1099±19	964±8	„vizes”, Y: 1010±3
	5.	1415±10	1350±5	1547±36	„vizes”, Y: 1526±36
Fe	1.	388±9	624±32	385±5	„vizes”, Y: 452±14
	2.	3355±70	3014±217	3038±65	„vizes”, Y: 3583±29
	3.	3436±46	6127	5558±117	„vizes”, Y: 4994±43
	4.	-	5732±75	5149±49	„vizes”, Y: 3259±52
	5.	2388±22	3406±68	3936±58	„vizes” Y: 2403±38

Co	1.	2,16±0,27	1,86±0,10	<LOD	„vizes”, Rh: 1,81±0,03
	2.	2,06±0,54	2,04±0,11		„vizes”, Rh: 2,42±0,03
	3.	2,32±0,22	2,08±0,17		„vizes”, Rh: 1,95±0,02
	4.	2,91±0,02	2,78±0,07		„vizes”, Rh: 2,64±0,03
	5.	2,77±0,37	1,93±0,04		„vizes”, Rh: 2,47±0,06
Ni	1.	24,2±0,5	<LOD	10,7±2,3	„vizes”, Rh: 15,8±0,2
	2.	33,4±0,4		24,4±8,7	„vizes”, Rh: 30,7±0,5
	3.	19,6±0,8		20,2±3,9	„vizes”, Rh: 13,8±0,2
	4.	30,7±0,2		23,9±2,4	„vizes”, Rh: 31,5±1,6
	5.	27,7±0,5		12,8±0,7	„vizes”, Rh: 26,1±1,1
Cu	1.	106±1	121±6	112±1	„vizes”, Rh: 131±1 „etanolos”, Rh: 125±1
	2.	26,4±1,7	48,5	49,6±0,7	„vizes”, Rh: 31,5±0,5 „etanolos”, Rh: 29,8±0,4
	3.	72,5±1,5	96,8±3,7	86,6±0,4	„vizes”, Rh: 94,1±0,7 „etanolos”, Rh: 89,3±0,6
	4.	35,6±1,3	40,5±2,2	33,2±0,8	„vizes”, Rh: 38,7±0,4 „etanolos”, Rh: 36,7±0,4
	5.	19,9±0,5	21,2±0,4	20,6±0,3	„vizes”, Rh: 17,9±0,4 „etanolos”, Rh: 17,0±0,4

Zn	1.	180±2	262±29	179±19	„vizes”, Rh: 210±4 „etanolos”, Rh: 209±4
	2.	497±3	459±15	458±13	„vizes”, Rh: 552±5 „etanolos”, Rh: 542±5
	3.	377±7	420±10	358±16	„vizes”, Rh: 407±20 „etanolos”, Rh: 401±20
	4.	530±14	582±25	501±27	„vizes”, Rh: 586±5 „etanolos”, Rh: 575±5
	5.	606±8	566±6	592±19	„vizes”, Rh: 699±15 „etanolos”, Rh: 685±15
Sr	1.	216±4	249±5	190±6	„vizes”, Y: 214±3
	2.	512±14	646±3	481±13	„vizes”, Y: 544±15
	3.	188±1	189±4	160±7	„vizes”, Y: 180±3
	4.	233±6	283±14	216±4	„vizes”, Y: 252±6
	5.	423±3	458±60	420±17	„vizes”, Y: 451±5
Cd	1.	0,335±0,083	0,117±0,018	<LOD	„vizes”, Rh: 0,127±0,012
	2.	0,717±0,042	0,360±0,057		„vizes”, Rh: 0,452±0,037
	3.	0,303±0,024	0,150±0,040		„vizes”, Rh: 0,114±0,024
	4.	0,505±0,047	0,366±0,047		„vizes”, Rh: 0,335±0,029
	5.	0,795±0,078	0,543±0,025		„vizes”, Rh: 0,696±0,032
Ba	1.	37,9±0,3	35,5±1,4	35,5±1,5	„vizes”, Te: 38,2±0,9
	2.	188±2	150±6	185±5	„vizes”, Te: 188±1,6
	3.	50,6±0,4	46,3±1,6	46,9±1,7	„vizes”, Te: 50,1±0,9
	4.	73,1±1,7	68,5±2,0	65,7±1,8	„vizes”, Te: 76,6±0,3
	5.	178±4	139±2	184±6	„vizes”, Te: 180±4

Pb	1.	5,22±0,41	4,95±0,17	<LOD	„etanolos”, Te: 5,53±0,21
	2.	12,5±1,1	13,3±0,8		„etanolos”, Te: 13,6±0,2
	3.	5,59±0,02	5,62±0,06		„etanolos”, Te: 6,07±0,09
	4.	22,7±1,3	22,6±0,4		„etanolos”, Te: 24,3±0,4
	5.	27,5±0,6	30,2±0,6		„etanolos”, Te: 31,2±0,3

Az összehasonlítást végezve azt tapasztaltam, hogy a mátrixillesztésnek jóval kisebb a jelentősége, mint a belső standard választásnak, sőt a „bormátrixos” kalibráció nem tudott jobb eredményeket szolgáltatni, mint az „etanolos” és a „vizes”. Emiatt nem tartottam szükségesnek a további vizsgálatokat mindhárom kalibrálósorral, a „bormátrixos” mátrixillesztést a továbbiakban nem használtam.

Látható, hogy a Cu és Zn elemek esetében a legjobbnak ítélt Rh belső standard „vizes” és „etanolos” kalibráció mellett is hasonlóan jó eredményt szolgáltatott. Emellett a többi elem esetében sem volt jelentős különbség a két kalibrációs mód között, ám a további eredmények összehasonlításához tovább vizsgáltam az „etanolos” kalibrációt, emellett az ólom kalibrálásához ezt választottam.

A belső standardek közül leggyakrabban a Rh-mal való korrekció szolgáltatta a legjobb eredményeket (Co, Ni, Cu, Zn, Cd), de néhány elem esetében jobbnak bizonyult az Y (Mn, Fe, Sr) vagy a Te (Ba, Pb). Az In-ot nem emeltem ki egyik elem esetében sem, de azt tapasztaltam, hogy az Y, Rh, In és Te belső standardek egyike sem korrigálta volna rossz irányba a mért eredményeket. Ez alól kivételt jelent az Au, amely esetében azt tapasztaltam, hogy a nagyobb koncentrációjú kalibrációs pontoknál intenzitása megnőtt, ezáltal jelentősen torzította a kalibrációt, ami az eredmények torzítását vonta maga után. Valószínűleg spektrális zavarás lépett fel a 197-es tömeg/töltés értéken valamely nagy koncentrációban jelen lévő elem hatására a kalibrálósorban. Ennek pontos okát további vizsgálatokkal lehet kideríteni, melyekre a jövőben fogok sort keríteni.

Egyedül a Ba-nál tapasztaltam azt, hogy a belső standard nélküli értékelés után is közel olyan jó eredményeket kaptam, mintha használtam volna valamilyen belső standardet, viszont az érzékenységváltozás („drift”) kiküszöböléséhez minden esetben szükség van rá. Ez azt mutatja, hogy a Ba jel nagysága kevésbé érzékeny a mátrixhatásokra.

A „drift” kiküszöbölésére, de legfőképp a mátrixhatások korrigálására ajánlom valamely kipróbált belső standard használatát az Au kivételével, a legjobbnak ítéltet, pedig a 10. táblázatban foglalom össze.

10. táblázat: a legjobbnak ítélt belső standardek és a kalibráció módja

	ajánlott belső standard és kalibráció		ajánlott belső standard és kalibráció
Mn	„vizes”, Y	Zn	„vizes”, Rh „etanolos”, Rh
Fe	„vizes”, Y	Sr	„vizes”, Y
Co	„vizes”, Rh	Cd	„vizes”, Rh
Ni	„vizes”, Rh	Ba	„vizes”, Te
Cu	„vizes”, Rh „etanolos”, Rh	Pb	„etanolos”, Te

4.2. A módszer pontossága

A kiválasztott kalibrációs mód és belső standardek által kapott eredmények pontosságának igazolására a háztáji borok mérése közben kb. 5 véletlenszerűen kiválasztott mintánként „spike”-olást végeztem. Ez azt jelenti, hogy ismeretlen elemtartalmi összetételű borminták mérését követően új mérést végeztem rajtuk úgy, hogy a mintához ismert koncentrációban adtam hozzá a mért elemeket és azok százalékos visszamérhetőségét vizsgáltam az alábbi képlet alapján.

$$\frac{[(\text{spike-olt mintában mért koncentráció}) - (\text{spike-olatban mintában mért koncentráció})] * 100}{\text{spike elméleti mennyisége}}$$

A spike mennyiségét igyekeztem a várható értéknek megfelelően hozzáadni, így értékelhető legjobban a korrekció mértéke. Ennek visszaméréseit a 11. táblázat tartalmazza. Ideális esetben a spike-visszanyerés 100%-os, ám a megengedhető eltérésnek 80-120% közötti visszamérhetőséget tekintettem általánosan elfogadhatónak, ám az esetek jelentős részében ez az érték 90-110% között mozgott (zöld háttérrel kiemelve). Csak néhány esetben mértem 110% fölötti spike-visszanyerést (kék háttérrel kiemelve), a 120%-ot pedig egy esetben sem haladta meg ennek értéke. A 80-90% közötti értékeket sárga háttérrel emeltem ki.

Fe esetében fordult elő az, hogy 8-ból 2 esetben 80% alatti visszanyerést kaptam (piros háttér), ám a további 6 visszamérés 92,1-103,2% közötti, így elfogadhatónak tartottam ez esetben az Y-ot, mint belső standardet.

Cd-nál az egyik spike-olt mintát nem értékeltem, mivel a mintában jelen lévő kadmium (51,3 ppb) nem állt arányban a spike-ként hozzáadott Cd koncentrációjával (2 ppb), viszont a többi spike-olt minta esetében ez az arányosság fennállt, emellett elfogadhatónak bizonyult értékük is.

11. táblázat: spike-visszanyerések 8 spike-olt minta esetében

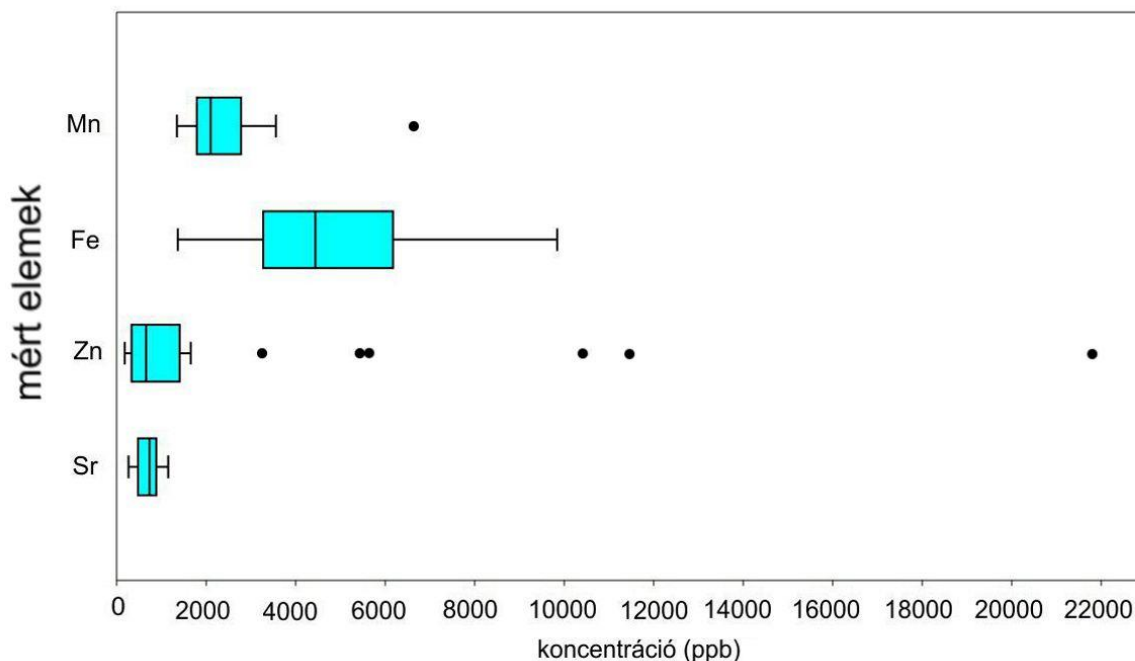
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu		Zn		Sr	Cd	Ba	Pb
	"vizes", Y	"vizes", Y	"vizes", Rh	"vizes", Rh	"vizes", Rh	"etanolos", Rh	"vizes", Rh	"etanolos", Rh	"vizes", Y	"vizes", Rh	"vizes", Te	"etanolos", Te
spike 1	106,2	73,5	113,3	99,6	104,4	99,1	89,5	88,5	101,8	96,8	92,9	106,4
spike 2	104,6	65,6	105,4	106,9	104,0	99,3	93,8	95,6	102,6	105,8	102,4	108,5
spike 3	89,8	103,2	100,8	102,3	99,1	91,1	96,4	97,8	97,7	107,4	100,4	108,3
spike 4	91,5	95,8	100,3	94,3	85,7	80,5	98,8	98,9	104,2	-	92,1	86,2
spike 5	91,3	102,2	102,1	101,2	105,7	98,9	92,0	94,0	99,8	102,9	99,9	108,4
spike 6	94,9	92,1	108,1	100,6	107,1	103,1	100,7	97,5	100,9	100,1	97,6	114,1
spike 7	89,4	99,7	102,9	101,2	106,8	103,2	102,2	93,6	96,4	99,8	99,7	102,5
spike 8	90,1	97,4	98,5	86,9	105,4	102,1	95,3	92,3	98,1	93,2	86,4	99,5

A Cu és Zn esetében a spike-visszanyerési eredményekből látható, hogy ahol kevésbé jó eredményeket kaptam, ott a másik kalibrációs móddal kiértékelve sem értem el lényegesen jobb eredményt. Ezért az adatok egyszerűbb kezelhetősége érdekében a házi boroknál Cu és Zn esetében csak a „vizes” kalibrációval kiértékelt adatokat tüntetem fel a későbbiekben.

4.3. A házi borok mikroelem-tartalma

33 Hajdúhadházi és környékéről származó háztáji bormintában vizsgáltam a fent említett módszerrel az elemek mennyiségét. Ezek ábrázolása „box plot” formátumban történt, melyben a borminták 3 mérési eredményének átlagát ábrázoltam. A kék téglalap a minták 25-

75% közötti kvartilisét jelöli, a téglalapban függőlegesen elhelyezkedő vonal pedig a mediánt jelenti. A téglalapból vízszintes irányban kinyúló vonalak az efölé, ill. alá nyúló értékeket jelölik, melyek hossza maximum a téglalap hosszának 1,5-szerese. Az ezen kívül eső értékek külön pontként vannak ábrázolva. Külön diagramon ábrázoltam a Mn, Fe, Zn, Sr (3. ábra), Ni, Cu, Ba, Pb (4. ábra) és a Co, Cd (5. ábra.) mennyiségét.



3. ábra: a vizsgált borok Mn, Fe, Zn és Sr koncentrációja (ppb)

Mangán

A Mn koncentrációja egy minta kivételével 1344 és 3557 ppb közé esik, mely egy elfogadható tartományt jelent az irodalmi adatokhoz viszonyítva. Egy minta esetében találtam a többihez képest kiugróan magas koncentrációt, 7140 ppb-t. Ez esetleg organoleptikus elváltozásokat okozhat, de egészségügyi határérték hiányában nem állapítható meg kockázata. Mivel a többi mintához képest jóval magasabb ez az érték, és közel azonos termőhelyről származik a bor alapját képező szőlő, így feltételezem, hogy nem a talajból fakad ez a kiugró koncentráció. Valószínűsíthető, hogy valamilyen acélfelülettel találkozott a szőlő vagy a bor, melynek a Mn volt az (egyik) ötvöző összetevője. Ez felhívja a figyelmet arra, hogy fontos kellő odafigyeléssel megválasztani többek között a borkészítés során is a használt eszközöket, azok lehetséges szennyezési lehetősége miatt.

Vas

A Fe mennyisége 1364 és 9843 ppb közötti, nem tartalmaz jelentősen kiugró értékeket, koncentrációja megfelel a szakirodalomban leírt értékeknek. Ugyanakkor az látszik, hogy a legtöbb elemhez hasonlóan a mediánjához viszonyítva eloszlása nem szimmetrikus, balra ferde eloszlást mutat.

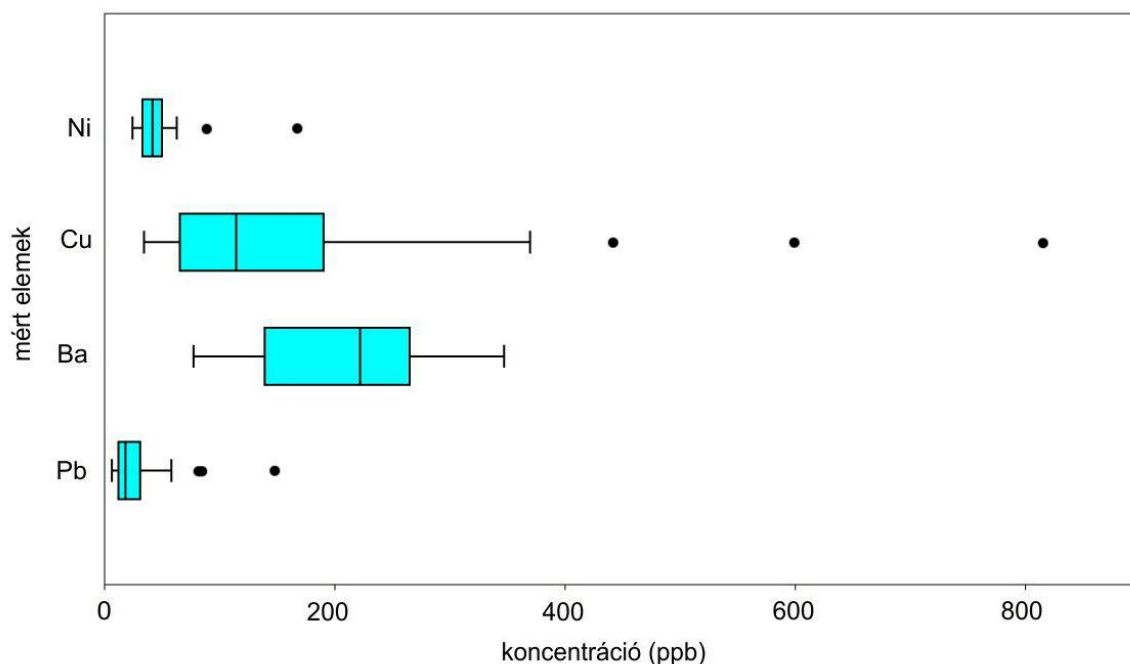
Mennyiségére az aktuális jogszabály nem tér ki, így magas koncentrációja legfeljebb a borok esetleges barnatörését okozhatja bizonyos körülmények közt. Mivel feltételezhetően nem kerül kereskedelmi forgalomba, így ennek jelentősége kisebb, mint a boltban vásárolható boroknál.

Cink

A Zn koncentrációja a minták felében 656 ppb, vagy az alatti, mely alacsonynak mondható. Viszont balra ferde eloszlást mutat, a felső kvartilise már magasabb, és ettől jelentősen kiugró értékek is tartoznak hozzá. Mért értéke 178 és 21800 ppb közé esik. Ezeknek a kiugró értékeknek egy része, 3 minta meghaladja a hatályos egészségügyi határértéket is, mely 10000 ppb. A Mn-hoz hasonlóan, ebben az esetben is Zn-et nagyobb mennyiségben ötvöző anyagként tartalmazó fémeszköz/felület lehet a forrása a kiugró értékeknek.

Stroncium

Sr esetében látható, hogy annak koncentrációja egy viszonylag szűk tartományban mozog, nincsenek ettől kiugró értékek. A medián a mintahalmazban a magasabb koncentrációk irányába tolódik el. Mennyiségére 264-1149 ppb közötti értékeket mértem. A szakirodalomban is egy viszonylag szűk tartományban találhatók a Sr mért értékei, 120-3220 ppb között. Az általam mért koncentrációk ez alapján alacsonynak számítanak. Negatív technológiai elváltozásokat sem okoz, emellett nem vonatkozik rá egészségügyi határérték sem, így nem jelent mennyisége problémát.



4. ábra: a vizsgált borok Ni, Cu, Ba és Pb koncentrációja (ppb)

Nikkel

Általánosan elmondható, hogy a minták Ni tartalma nem volt jelentős (91%-a 23,7-62,6 ppb közötti), ám mint sok elem esetében, itt is találtam a többihez képest kiugró értéket. A Ni egy elterjedt ötvözőanyaga többek között az acélnak, magas koncentrációját a fémeszközökkel vagy fémfelületekkel érintkező szőlő vagy bor okozhatja. A legnagyobb mért mennyiség 167 ppb koncentráció volt, a második legmagasabb koncentráció pedig 88,8 ppb, melyet ugyanannál a bormintánál mértem, ahol a Mn mennyisége kimagasló volt, viszont a többi kiugró Ni koncentráció esetében sem tapasztaltam más elemek kimagasló értékével összefüggést. A második legmagasabb Ni koncentrációt mutató minta esetlegesen ugyanabból a fémeszközből vagy fémfelületről oldotta ki Ni tartalmának egy részét, melynek következtében megnőtt Mn koncentrációja is.

Réz

A minták 75%-ának Cu-tartalma 175 ppb, vagy az alatti, ám mértem ehhez viszonyítva jelentősen kimagasló értékeket is, melyek közül a legmagasabb 816 ppb volt. Ez jóval elmarad a 10000 ppb-s hatályos egészségügyi határértéktől. Ezen kiugró mennyiségek a pontos növényvédelmi körülmények ismerete hiányában, valószínűleg a nagyobb

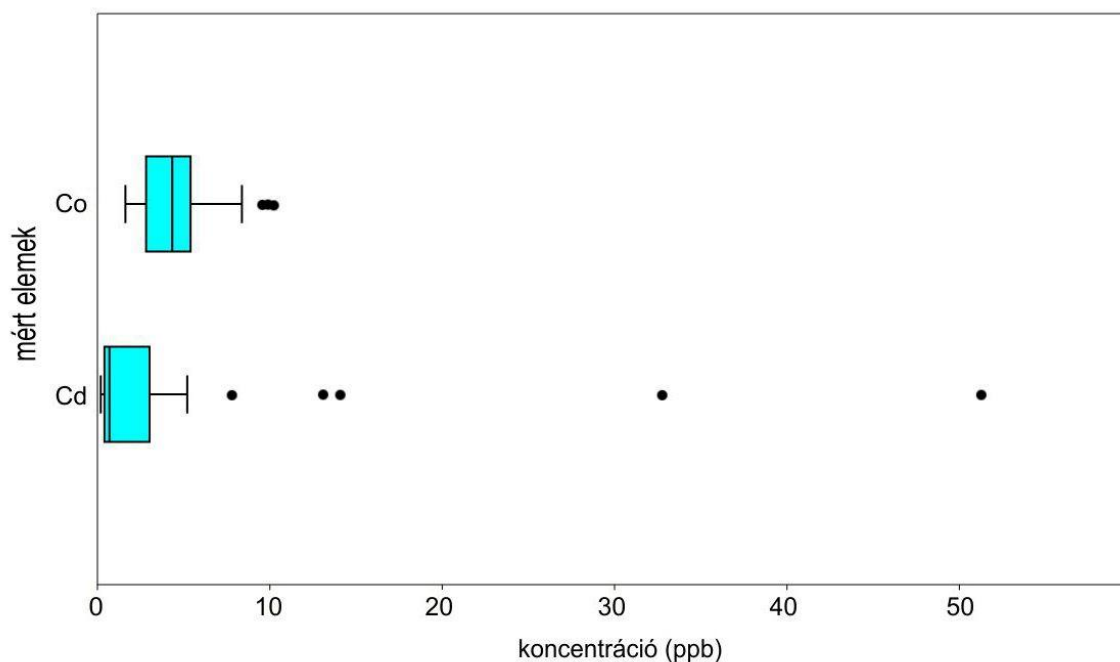
koncentrációjú, réztartalmú permetezőszerrel végzett permetezéssel magyarázhatók, ami után még az egészségügyi várakozási időt sem feltétlenül tartották be. Ugyanakkor az is megemlítendő, hogy az egészségügyi határérték borok mellett más szeszes italokra is vonatkozik, mint pl. pálinkára, melyet többnyire rézüstben főznek, így a végterméknek magas lehet a Cu tartalma a technológia betartását követve is. A kizárólag borokra kidolgozott O.I.V. ajánlás ennél már jóval szigorúbb a Cu koncentrációjára, 1000 ppb-ben maximálja mennyiségét. Külön borokra vonatkozó egészségügyi határérték esetén megengedett koncentrációja valószínűleg lényegesen alacsonyabb lenne, ezért a hatályos rendelet ellenére törekedni koncentrációjának jóval a 10000 ppb koncentráció alatti tartására.

Bárium

Koncentrációja megfelel a szakirodalomban leírtaknak, 77,2-347 ppb közötti. Nem találtam kiugró értékeket. A Sr-hoz hasonlóan, mennyisége viszonylag szűk tartományra korlátozódik. Nem állapítható meg egészségügyi kockázat ennél az elemnél, emellett nem köthető hozzá technológiaiilag kedvezőtlen tulajdonság sem.

Ólom

Kis koncentrációban sem ismert kedvező élettani hatása az Pb-nak, ezért a szervezetbe bevitt mennyiségét a lehető legnagyobb mértékben korlátozni kell. Mennyisége a minták 75%-ában 30 ppb, vagy az alatti, ami kedvező képet mutat. Ugyanakkor a mért értékek nem mutatnak normál eloszlást, kisebb mértékben vagy jelentősen kiugró értékek mértem. Egy minta esetében határoztam meg 100 ppb fölötti értéket, viszont ez sem haladja meg a 200 ppb-s hatályos egészségügyi határértéket, ugyanakkor jelentősnek mondható 148 ppb koncentrációja Ez a közelében van az O.I.V. által 150 ppb-ben maximalizált Pb mennyiségének.



5. ábra: a vizsgált borok Co és Cd koncentrációja (ppb)

Kobalt

A Co-ot esszenciális nyomelemnek tekintjük, így mennyisége kedvező irányba tolja el a bor minőségét. Viszont a vizsgált minták közt nem találtam olyan bort, melyben mennyisége több lett volna 10,2 ppb-nél, holott a szakirodalomban 40 ppb körüli eredményekről is beszámolnak, igaz ez valószínűleg kiugró értékek lehetnek. Ugyanakkor mennyisége nem mondható alacsonynak sem, így hozzájárulhat a szervezet Co igényének kielégítéséhez.

Kadmium

A Cd az egyik legtoxikusabb nehézfémnek tekinthető, kiemelkedően fontos, hogy korlátozzuk a bevitelét az akkumulálódása és hosszú, 15-30 éves felezési ideje miatt. Egészségügyi határértéke is ennek megfelelően nagyon alacsony, mindössze 20 ppb. A plot-box-on látható, hogy a minták fele jóval ez alatt van, nem haladja meg a 0,7 ppb-t. Balra ferde eloszlást mutat, látható, hogy a minták 75%-ában már több, mint 2 ppb a mennyisége. Megemlítendő, hogy a kiugró értékek közül 2 is meghaladja az egészségügyi határértéket, 32,8 ppb, illetve 51,3 ppb koncentrációjukkal.

A minták összesített statisztikai értékeit a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat: a vizsgált háztáji borok minimuma és maximuma, alsó és felső kvartilise, valamint mediánja (ppb)

	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
minimum	1344	1364	1,62	24,2	34,2	178	264	0,189	77,2	6,23
alsó kvartilis	1858	3325	3,06	36,1	66,8	358	489	0,439	150	12,0
medián	2097	4439	4,34	41,5	114	656	732	0,694	222	18,1
felső kvartilis	2639	6138	4,93	48,9	175	998	867	2,01	263	30,0
maximum	6614	9843	10,2	167	816	21800	1149	51,3	347	148

5. KÖVETKEZTETÉSEK

Sikeresnek mondható az a módszer, mellyel borok Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba és Pb koncentrációját határozhatom meg destruktív minta-előkészítés nélkül.

Összességében azt tapasztaltam, hogy a mátrixillesztésnek jóval kisebb a jelentősége, mint a belső standard választásának, ezért nem tartottam szükségesnek ezen elemek esetében 3 kalibrálósorral dolgozni, az egyéb szerves anyagokkal is kiegészített „bormátrixos” kalibrálósort elvetettem. Az „etanolos” kalibráció a Cu és Zn elemeknél hasonló eredményt szolgáltatott Rh-mal kiértékelve, emellett a többi elemnél a Te kivételével nem tapasztaltam jobb eredményeket a „vizes” kalibrációtól. A Te esetében sem kiemelkedő ez a korrekciós mód, ezért ugyan ennél a mintahalmaznál még mindkét kalibrációt elkészítettem, ám a jövőben mérendő bormintáknál a költséghatékonyság szempontját is figyelembe véve, elegendőnek tartom a „vizes” kalibrációt.

Az említett elemekre kiválasztottam a legpontosabb eredményt szolgáltató kalibrációs módot és belső standardet, melyeket a 13. táblázatban ismertetek.

13. táblázat a legjobbnak ítélt belső standardek és a kalibráció módja

	ajánlott belső standard és kalibráció		ajánlott belső standard és kalibráció
Mn	„vizes”, Y	Zn	„vizes”, Rh „etanolos”, Rh
Fe	„vizes”, Y	Sr	„vizes”, Y
Co	„vizes”, Rh	Cd	„vizes”, Rh
Ni	„vizes”, Rh	Ba	„vizes”, Te
Cu	„vizes”, Rh „etanolos”, Rh	Pb	„etanolos”, Te

A kifejlesztett módszer által elhagyhatóvá vált a borok roncsolásos minta-előkészítése, mely idő- és vegyszerigénye következtében korlátozó tényező nagy mintaszámú bor elemzésére.

Az új módszerrel 33, Hajdúhadházi és környékéről származó házi készítésű bort elemeztem az említett elemekre, melyeket elsősorban a hatályos egészségügyi határértékhez viszonyítva tudtam értékelni, ahol erre vonatkozott szabályozás.

Cu és Pb esetében nem találtam a hatályos határértéket meghaladó koncentrációjú mintákat. Megemlítendő ugyanakkor, hogy egy minta ólomtartalma az O.I.V. által ajánlott maximális koncentráció (150 ppb) közelében volt a minta 148 ppb koncentrációjával. A Cu sem jelentett a mintákban okot aggodalomra, bár a hatályos jogszabály engedékeny e téren az O.I.V. ajánláshoz viszonyítva. Törekedni kell ettől függetlenül a növényvédelem során a réztartalmú permetezőszerek ajánlott mennyiségének betartására, valamint az ezt követő egészségügyi várakozási idő kivárására.

A minták Zn tartalma 3 esetben, Cd tartalma 2 esetben esett a hatályos határérték fölé, ami Zn esetében 10000 ppb, Cd esetében 20 ppb. A magas koncentrációjú Zn mennyisége a szőlővel vagy a borral érintkező fémeszközökkel, fémfelületekkel magyarázható, mivel ezek egyik ötvöző összetevője lehet. Ez felhívja a figyelmet arra, hogy fontos kellő odafigyeléssel megválasztani többek között a borkészítés során is a használt eszközöket, azok lehetséges szennyezői lehetősége miatt. A Cd-ot nem használják ötvözőanyagként az élelmiszeriparban, mivel közismerten az egyik legveszélyesebb élettani hatású nehézfém. A határértékeket túllépő minták esetében a jövő feladatát képezi azok okát, forrását megtalálni, ha sikerült, akkor pedig felhívni a tulajdonos figyelmét erre a veszélyre.

Ugyanakkor az egyik legnagyobb egészségügyi kockázatot jelentő Cd koncentrációja a minták felében nem haladta meg a 0,7 ppb-t, 75%-ában is csak valamivel magasabb, mint 2 ppb. A Zn koncentrációja is a minták 75%-ában nagyon alacsonynak mondható, 1000 ppb alatti.

A többi elem esetében egészségügyi határérték hiányában nem tudom kockázatukat megbecsülni. A Mn, Fe és Cu magas koncentrációja a bor kellemetlen elváltozásait, oxidációját, barnatörését okozhatják. Ennek ellenére kisebb ezen fémek koncentrációjának jelentősége, mivel nem várható, hogy kereskedelmi forgalomba kerülnek, kisebb az esztétikai megjelenésük fontossága.

A többi elem az előzőekkel együtt eredet-meghatározás szempontjából lehet főleg segítségemre, így a Co, Ni, Sr és Ba mennyisége.

A jövő feladatát képezi egy országos adatbázis létrehozása, különböző tájegységekről és évjáratokból származó házi borokból. További feladat emellett a házi és kereskedelmi

forgalmú borok összehasonlítása. Emellett ha lehetséges, akkor ki szeretném bővíteni a vizsgált elemek palettáját, ami által még nagyobb eséllyel megállapítható ismeretlen forrásból származó borok eredete.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám két részből tevődött össze. Egyrészt fejlesztettem egy módszert borok Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba és Pb koncentrációjának gyors és pontos meghatározására. A módszerhez a borminták tízszeres hígítása mellett a belső standard kiválasztását találtam a legfontosabbnak. Referencia-eredménynek 5 bor elemtartalmát határoztam meg mikrohullámú roncsolást követő ICP-MS és ICP-OES méréssel, valamint standard addícióval. Ezekhez az eredményekhez hasonlítottam a tízszeresére hígított borok roncsolás nélküli, direkt mintabevitelű meghatározását, a különböző kalibrációkkal („vizes”, „etanolos”, „bormátrixos”) és belső standardekkel (Y, Rh, In, Te, Au) kiértékelve. A legalkalmasabbnak ítélt belső standardekkel 8 minta esetében azok spike-olását is elvégeztem. Azt tapasztaltam, hogy a spike-visszamérés az esetek nagy részében 90-110% közötti, a 120%-ot egy esetben sem haladta meg, vagyis jelentős pozitív hibát nem vét. Jelentősebb negatív hibát, vagyis 80% alatti visszamérést csak vas visszamérése során tapasztaltam 2 esetben, de a fennmaradó 6 mintánál kifejezetten jó, 92,1-103,2% közötti volt a visszamérés, így alkalmasnak találtam a kiválasztott belső standardet és kalibrációt.

A módszerrel 33, Hajdúhadházi és környékéről származó házi bor elemtartalmát vizsgáltam, főleg a hatályos egészségügyi határértéknek való megfelelés szempontjából.

Cu és Pb esetében nem találtam a hatályos határértéket meghaladó koncentrációjú mintákat. Egy minta ólomtartalmára mértem 148 ppb-t, ami megközelíti az O.I.V. által ajánlott maximális 150 ppb koncentrációt, viszont elmaradt a még engedélyezett 200 ppb határértéktől, így biztonságosnak mondható.

A minták Zn tartalma 3 esetben, Cd tartalma 2 esetben esett a hatályos határérték fölé, ami Zn esetében 10000 ppb, Cd esetében 20 ppb.

Ugyanakkor az egyik legnagyobb egészségügyi kockázatot jelentő Cd koncentrációja a minták felében nem haladta meg a 0,7 ppb-t, 75%-ában is csak valamivel magasabb, mint 2 ppb. Emellett a Zn koncentrációja a minták 75%-ában nagyon alacsonynak mondható, 1000 ppb alatti. Nem találtam átfedést a határértéket átlépő borok közt, így összességében elmondható, hogy 33 bormintából 5 volt az, ami egészségügyileg kifogásolható volt, ami a mintahalmaz kb. 15%-a.

SZAKIRODALOMJEGYZÉK

1. ACETO, M. - Robotti, E. - Oddone, M. - Baldizzone, M. - Bonifacino, G. - Bezzo, G. - Di Stefano, R. - Gosetti, F. - Mazzucco, E. - Manfredi, M.: 2013. A traceability on the Moscato wine chain. *Food Chemistry*. 138. 1914-1922. p.
2. ALMEIDA, C. M. - VASCONCELOS, M. T. S. D.: 2002. Advantages and limitations of the semi-quantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines. *Analytica Chimica Acta*. 463. 165-175. p.
3. ALMEIDA, C. M. R. - Vasconcelos, T. T. S. D. - Barbaste, M.-Medina, B.: 2002. ICP-MS multi-element analysis of wine samples – A comparative study of the methodologies used in two laboratories. *Anal Bioanal Chem*. 374. 314-322. p.
4. BARBASTE, M. - Halicz, L. - Galy, A. - Medina, B. - Emteborg, H. - Addams, F. C. - Lobinski, R.: 2001. Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratio in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta*. 54. 307-317. p.
5. BATISTA, B.L. - da Silva, L. R. S. - Rocha, B. A. - Rodriguez J. L. - Berretta-Silva, A. A. - Bonates, T. O. - Gomes, V. S. D. - Barbosa, R. M. - Barbosa, F.: 2012. Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques. *Food Research International*. 49. 209-215. p.
6. BAXTER, M. J. - Crews, H. M. - Dennis, M. J. - Goodall, I. - Anderson, D.: 1997. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry*. 60. 3. 443-450. p.
7. BENTLIN, F. R. S. - Pulgati, F. H. - Dressler, V. L. - Pozebon, D.: 2011. Elemental analysis of wines from South America and their classification according to country. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 22. 2. 327-336. p.
8. BERTALAN É.: 2006. Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria. In: *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Szerk. ZÁRAY GY. Akadémiai Kiadó, Budapest. 225-283. p.
9. BONG, Y. S. - Shin, W. J. - Gautam, M. K. - Jeong, Y. J. - Lee, A. R. – Jang, C. S. - Lim, Y. P. - Chung, G. S. - Lee, K. S.: 2012. Determining the geographical origin of

- Chinese cabbages using multielement composition and strontium isotope ratio analyses. Food Chemistry. 135. 2666-2674. p.
10. CAPRON, X. - Smeyers-Verbeke, J. - Massart, D. L.:2007. Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. Food Chemistry. 101. 1585-1597. p.
 11. CASTIÑEIRA, M. M. - Brandt, R. - von Bohlen, A. - Jakubowski, N.: 2001. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. FRESSENIUS Journal of Analytical Chemistry. 370. 553-558. p.
 12. CATARINO, S. - Curvelo-Garcia, A. S. - de Sousa, R. B.: 2006. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A comparison of two calibration approaches. Talanta. 70. 1073-1080. p.
 13. CAUMETTE, G. - Lienemann, P. - L. - Merdrignac, I. - Paucot, H. - Bouyssiere, B. - Lobinski, R.:Sensitivity improvement in ICP MS analysis of fuels and light petroleum matrices using a microflow nebuliser and a heated spray chambersample introduction. Talanta. 80. 1039-1043. p.
 14. CAVA-MONTESINOS, P. - Cervera, M. L. - Pastor, A. - de la Guardia, M.: 2005. Room temperature acid sonication ICP-MS multielemental analysis of milk. Analytica Chimica Acta. 531. 111-123. p.
 15. CHENG, H. - Liu, J. - Xu, Z. - Yin, X.: 2012. A micro-fluidic sub-microliter sample introduction system for direct analysis of Chinese rice wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using external aqueous calibration. Spectrochimica Acta Part B. 73. 55-61. p.
 16. CHUDZINSKA, M. - BARALKIEWICZ, D.: 2011. Application of ICP-MS method of determination of 15 elements in honey with chemometric approach for the verification of their authenticity. Food and Chemical Toxicology. 49. 2741-2749. p.
 17. CSAPÓ J. – CSAPÓ K. ZS.: 2003. Élelmiszer-kémia. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 468. p.
 18. DIKANOVIĆ-LUČAN, Ž. - Palić, A. - Hanser, D.: 1993. Determination of Ash Content in Wines by the Conductometric Method. Food Technology and Biotechnology. 31. 1. 15-18. p.
 19. DUTRA, S. V. - Adami, L. - Marcon, A. R. - Carnieli, G. J. - Roani, C. A. - Spinelli, F. R. - Leonardelli, S. - Vanderlinde, R.: 2013. Characterization of wines according the

- geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values. *Food Chemistry*. 141. 2148-2153. p.
20. FARSANG A.: 2011. A talajszennyezés megítélése a talajtulajdonságok függvényében. Határérték rendszerek. In. Talajvédelem. Digitális tankönyvtár. http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0021_Talajvedelem/ch05.html
 21. FIKET, Ž. - Mikac, N. - Kniewald, G.: 2011. Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry*. 126. 941–947. p.
 22. FINLEY-JONES, H. J. - Molloy, J. L. - Holcombe, J. A.: 2008. Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP(TOF)MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 23. 1214-1222. p.
 23. FU, L. - Nie, X. - Xie, H. - Ferro, M. D.: 2013. Rapid multi-element analysis of Chinese vinegar by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *European Food Research and Technology*. 237. 5. 795-800. p.
 24. GALGANO, F. - Favati, F. - Caruso, M. - Scarpa, T.-Palma, A.: 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *Food Science and Technology*. 41. 1808-1815
 25. GARCÍA-RUIZ, S. - Moldovan, M. - Fortunato, G. - Wunderli, S. - Alonso, J. I. G.: 2007. Evaluation of strontium isotope abundance ratio in combination with multi-elemental analysis as a possible tool to study the geographical origin of ciders. *Analytica Chimica Acta*. 590. 55-66. p.
 26. GEANA, I. - Iordache, A. - Ionette, R. - Marinescu, A. - Ranca, A. - Culea, M.: 2013. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry*. 138. 1125-1134. p.
 27. GONZÁLVEZ, A. - Llorens, A. - Cervera, M. L. - Armenta, S. - de la Guardia, M.: 2009. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry*. 112. 26-34. p.
 28. GRINDLAY, G. - Mora, J. - Loos-Vollebragt, M. - Vanhaecke, F.: 2013. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. 86. 42-49. p.
 29. GRINDLAY, G. - Mora, J. - Maestra, S. - Gras, L.: 2008. Application of a microwave-based desolvation system for multi-elemental analysis of wine by inductively coupled plasma based techniques. *Analytica Chimica Acta*. 629. 24-37. p.

30. HALÁSZ Z.: 1981. Könyv a magyar borról. Bp. Corvina Kiadó, 209 p.
31. HUSÁKOVÁ, L. - Urbanová, I. - Šrámková, J. - Černohorský, A. - Bednaříková, M. - Frýdová, E. - Nedělková, I. - Pilařová, L.: 2011 Analytical capabilities of inductively coupled plasma orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry (ICP-oe-TOF-MS) for multi-element analysis of food and beverages. Food Chemistry. 129. 3. 1287–1296. p.
32. IGLESIAS, M. - Besalú, E. - Anticó, E.: 2007. Internal standardisation-atomic spectrometry and geographical pattern recognition techniques for the multielement analysis and classification Catalanian red wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55. 219-225. p.
33. INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE: 2012. Compendium of International Methods of Wine and Must analysis. Volume 2. (<http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin>)
34. JARZYŃSKA, G, - FALANDYSZ, J.: 2011. Selenium and 17 other largely essential and toxic metals in muscle and organ meats of Red Deer (Cervus elaphus) - Consequences to human health. Environmental International. 37. 882-888. p.
35. JOEBSTL, D. - Bantonien, D. - Meisel, T. - Chatzistethis, S.: 2010. Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. Food Chemistry. 123. 1303-1309. p.
36. KÁLLAY M.: 2010. Borászati kémia - Borászat 2. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 206. p.
37. KATONA R. - Abrankó L. - Stefánka Zs.: 2012. Comparison of sample preparation techniques for multielemental analysis of wine samples by ICP-MS. Acta Alimentaria. 41. 83-91. p.
38. KOVÁCS B.: 1998. PhD értekezés. Debrecen. 150. p.
39. KROPF, U. - Korošec, M. - Bertonec, J. - Ogrinc, N. - Nečemer, M. - Kump, P. - Golob, T.: 2010. Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey. Food chemistry. 121. 839-846. p.
40. KSH: 2010. A szeszesital-fogyasztás alakulása. Statisztikai tükrök. IV. évf. 71. szám. 2. p.
41. LUYKX, D.M.A.M. - van RUTH, S.M.: 2008. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products. Food Chemistry. 107. 897-911. p.
42. MAGYAR BORKÖNYV: 2004. Borok vizsgálata. (<http://www.fvm.hu/doc/upload/200409/borvizsgalat.pdf>)

43. MARTIN, A. E. - Watling, R. J. - Lee, G. S.: 2012. The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry*. 133. 3. 1081-1089. p.
44. MAY, T. W. - WIEDMEYER, R. H.: 1998. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*. 19. 5. 150-155. p.
45. MERCZ Á.: 1999. A must és a bor egyszerű kezelése. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 143. p.
46. MONTASER, A.: 1998. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Wiley-VCH, New York, USA. 964. p.
47. NELMS, S. M.: 2005. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Blackwell Publishing, Oxford, UK. 485. p.
48. PARK, K.-S. - Kim, S.-T. - Kim, Y.-M. - Kim, Y. - Lee, W.: 2002. The matrix effect of biological concomitant element on the signal intensity of Ge, As, and Se in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. *Bulletin Korean Chemical Society*. 23. 10. 1389-1393. p.
49. PÉREZ-JORDÁN, M. Y. - Soldevila, J. - Salvador, A. - Pastor A. - de la Guardia, M.: Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1999. 14. 1. 33-39. p.
50. PETTINE, M. - Casentini, B. - Mastroianni, D.-Capri, S.: 2007. Dissolved inorganic carbon effect in the determination of arsenic and chromium in mineral waters by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 599. 191-198. p.
51. PILGRIM, T. S. - Watling, R. J. - Grice, K.: 2010. Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. *Food Chemistry*. 118. 921-926. p.
52. POHL, P.: 2007. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*. 26. 9. 941-949. p.
53. RODRIGUES, S. M. - Otero, M. - Alves, A. A. - Coimbra, J. - Coimbra, M. A. - Pereira, E. - Duarte, A. C.: 2011. Elemental analysis for categorization of wines and authentication of their certified brand of origin. *Journal of Food Composition and Analysis*. 24. 548-562. p.
54. SUHAJ, M. - KORENOVSKÁ, M.: 2005. Application of elemental analysis for identification of wine origin. *Acta Alimentaria*. 34. 4. 393-401. p.

55. SZILÁGYI J. E.: 2008. PhD értekezés. Miskolc. 424. p.
56. TAYLOR, H. E.: 2001. Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, Practices and Techniques. Academic Press. Orlando, USA. 294. p.
57. THIEL, G. - Geisler, G. - Blechschmidt, I. - Danzer, K.: 2004. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analitical and Bioanalitical Chemistry*. 378. 1630-1636. p.
58. THOMAS, R.: 2008. Practical Guide to ICP-MS, A Tutorial for Beginners, Second Edition. Taylor & Francis Group, New York, USA. 347. p.
59. TORMEN, L.-Torres, D. P.-Dittert, I. M.-Araújo, R. G. O.-Frescura, V. L. A.-Curtius, A. J.: Rapid assessment of metal contamination in commercial fruit juices by inductively coupled mass spectrometry after a simple dilution. *Journal of Food Composition and Analysis*. 24. 95-102. p.
60. TÖRÖK S.: 2009. Borászok zsebkönyve. Mezőgazda Kiadó, Budapest. 276. p.
61. VANHAECKE, F. - Vanhoe, H. - Dams, R.: 1992. The use of internal standards in ICP-MS. *Talanta*. Volume 39. Issue 7. 737-742. p.
62. WELNA, M. - SZYMCZYCHA-MADEJA, A. - POHL, P.: 2011. Quality of the trace element analysis: sample preparation steps. In: AKYAR, I. *Wide Spectra of Quality Control*. InTech. Rijeka, Croatia. 53-70. p.
63. WOODS, G.: 2002. Analysis of beer by ICP-MS. *Agilent ICP-MS Journal*. 14. 4. p.

RENDELET:

R.1.: http://net.jogtar.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=99900017.EUM

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm Andrási Dávidnak, amiért konzulensként a kutatómunkám szinte minden lépésekor készséggel segítségemre állt. A mérések nem valósulhattak volna meg a közreműködése nélkül.

Köszönöm Prof. Dr. Kovács Bélának, aki szintén konzulensként lehetőséget biztosított témám megvalósításához, emellett nagyban hozzájárult a dolgozat elkészüléséhez.

Köszönettel tartozom Dr. Rakonczás Nándornak és Fekete Istvánnak, amiért biztosították számomra a hajdúhadházi bormintákat.

Külön köszönöm Srepler Istvánnak, aki elkészítette a referenciaborok mikrohullámú roncsolását.

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.