

Hazai kékfrankos borok toxikus elem koncentrációja

Soós Áron–Várallyay Szilvia–Kovács Béla

Debreceni Egyetem Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar,
Élelmiszertudományi Intézet, Debrecen
soos.aron@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

A toxikus elemek koncentrációja jelenti az egyik élelmiszerbiztonsági kockázatot a borok esetében, ezért az International Organization of Vine and Wine (O.I.V.) maximalizálta néhány elem koncentrációját a borokban. Harminc hazai kékfrankos bort vizsgáltunk meg ICP-MS technikával, toxikus elemek koncentrációjának meghatározása céljából. A vizsgálatokból az látszik, hogy az O.I.V. ajánlásoknak mindegyik borminta megfelelt a vizsgált toxikus elemek (Cu, Zn, Cd, Pb) tekintetében. Kiugróan magas értéket egyedül a réz esetében tapasztaltunk, ugyanakkor ez sem lépte túl a megengedhető szintet. Cinkből a legnagyobb mért érték megközelítőleg negyede, kadmiumból és ólomból pedig kevesebb, mint tizede, illetve hatoda az egészségügyileg megengedhető koncentrációnak az O.I.V. ajánlása alapján.

Kulcsszavak: bor; kékfrankos, toxikus elemek, ICP-MS

SUMMARY

Toxic elemental contents are one of the food safety risks in wines. Therefore International Organization of Vine and Wine (O.I.V.) defined the limit of some elements in it. Thirty Hungarian blaufränkisch wines were analysed by ICP-MS in order to determine the concentration of toxic elements. All wines are passed by the O.I.V. limits to toxic element content (Cu, Zn, Cd, Pb) according to analysis. Copper is the only outlier in some samples, but they also did not overstep the limit. In the case of zinc the maximum is approximately fourth, in case of cadmium and lead the highest concentration is less than tenth and sixth of the O.I.V. limit, respectively.

Keywords: wine, blaufränkisch, toxic elements, ICP-MS

BEVEZETÉS

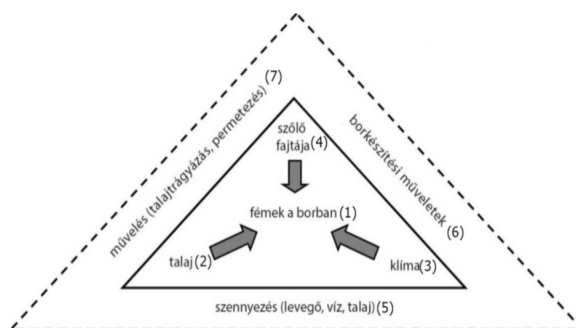
Magyarország területén évezredek hagyományokkal rendelkezik a szőlészet és a borkészítés. Ennek eredménye, hogy jelenleg 22 borvidékkel rendelkezünk, továbbá 37 területről pedig valamilyen földrajzi árujelzővel ellátott borhoz juthatunk (Net1). Egyik legjellemzőbb szőlőfajtánk a kékfrankos (Net2). Eredete vitatott, ugyanakkor tény, hogy több mint 100 éve termesztik Magyarországon. Minden vörösbortermő vidékünkön megtalálható, a soproni borvidék uralkodó fajtájának számít. Számottevő termőterülettel rendelkezik továbbá Németországban és Ausztriában, de más közép-európai országban is jelen van (Hajdu 2003). További népszerűsítésére egy példa a már másodjára megrendezett Kékfrankos MOST! egész hónapos programszorozat (Net3).

A toxikus elemek koncentrációja jelenti az egyik élelmiszerbiztonsági kockázatot a borok esetében. Az elemtartalom-meghatározásra számos technika létezik (TXRF, FAAS, GFAAS, ICP-OES, NAA), ugyanakkor az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) teljesítményjellemzőinek köszönhetően kiemelkedő tulajdonságokkal bír. Leginkább érzékenysége, alacsony kimutatási határa (ng/l – µg/l), gyorsasága és multielemes meghatározása emelhető ki ezek közül, emellett az izotóp-összetételről is információt nyújt (Thomas 2008).

A bor elemtartalmi összetételét számos tényező befolyásolja. Az összetétel alapját az termőterület talajának elemtartalma adja, azon belül is az oldható szervesen komponensek mennyisége és minősége a talajban, melyeket a növény fel tud venni. Ezt befolyásolja még

az időjárás, a mezőgazdasági műveletek, a környezeti tényezők és 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 különböző szennyeződési lehetőségek 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 és Korenovská 2005, Pohl 2007). A bor elemtartalmi összetételét befolyásoló tényezőket az 1. ábra foglalja össze.

1. ábra: A bor elemtartalmának belső (folyamatos vonal) és külső (szaggatott vonal) forrásai



Forrás: Pohl (2007)

Figure 1: Endogenous (solid line) and exogenous (dotted line) sources of metals in wine

Metals in wine(1), Soil(2), Climate(3), Grape variety(4), Pollution (air, water and soil)(5), Vinification (winemaking processes)(6), Cultivation (soil fertilization, foliar sprays)(7), Source: Pohl (2007)

Az élelmiszerek vegyi szennyezettségének megengedhető mértékéről szóló 17/1999. (VI. 16.) EüM. rendelet visszavonását követően a 49/2014. (IV. 29.) VM rendelet lépett érvénybe. Ez nem tartalmaz borokra vonatkozó határértéket, kizárólag azt köti ki, hogy „... a termelési és technikai műveletek során nem kerülhetnek az élelmiszerekkel rendeltetészerűen érintkezésbe ólomból, kadmiumból, cinkből (horganyból) vagy sárgaréz-ből készült felületek, alkatrészek, illetve bevonatok.”

Az International Organization of Vine and Wine (O.I.V.) (2012) maximalizálta néhány elem koncentrációját a borokban. A vizsgált elemek közül határérték vonatkozik a rézre (Cu) (1000 µg/l), a cinkre (Zn) (5000 µg/l), a kadmiumra (Cd) (10 µg/l) és az ólomra (Pb) (150 µg/l).

Célunk az volt, hogy ezen elemek koncentrációját meghatározzuk hazai kékfrankos borokban és összevessük őket az O.I.V. ajánlásaival.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A kalibrálóoldatok elkészítésére és a borok hígítására 18,2 MΩ cm ellenállású ionmentes vizet használtunk (MilliQ, Millipore Corp., Bedford, MA, USA). A mérések előtt a borokat tízszeresére hígítottuk. A kalibrálósort 1000 mg/l koncentrációjú monoelemes törzsoldatokból állítottuk össze (Scharlau, Barcelona, Spanyolország). Belső sztenderdként ródiót (Fluka, Buchs, Svájc) és tellúrt (Spectrosol, Merck, Poole, Dorset, UK) használtunk 100 µg/l koncentrációban. A kalibrálósort mátrixillesztésére nagy tisztaságú abszolút etanolt alkalmaztunk (VWR International, Fontenay sous Bois, Franciaország), melynek végső koncentrációja 1,25 V/V% volt.

A méréseket egy Thermo Scientific X-Series 2 típusú kvadrupol ICP-MS készülékkel végeztük, mely hexapol ütközési és reakciócellával rendelkezett. Ütközési és reakciógázként H₂-He 7:93 arányú keverékét használtuk. A mintabevitelt perisztaltikus pumpa végezte. Meinhard típusú koncentrikus porlasztót alkalmaztunk, melyhez Peltier hűtésű (2 °C), kúp alakú kvarc kódkamra kapcsolódott. A készülék beállításait az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

ICP-MS mérési paraméterek

RF teljesítmény(1)	1400 W
Hűtőgáz áramlási sebesség(2)	14,00 l/min
Segédgáz áramlási sebesség(3)	1,00 l/min
Porlasztógáz áramlási sebesség(4)	0,93 l/min
Mintaáramlási sebesség(5)	0,5 ml/min
Pole Bias	-18,0 V
Hexapole Bias	-7,8 V
CCT gázkeverék sebesség(6)	6 ml/min
Ismétlésszám(7)	3
Mérési idő(8)	100 ms
Átfutások száma(9)	5

Table 1: ICP-MS parameters

RF power(1), Plasma gas flow rate(2), Auxiliary gas flow rate(3), Nebulizer gas flow rate(4), Sample flow rate(5), CCT gas flow rate(6), Main run(7), Dwell time(8), Sweep(9)

Az ⁵⁹Co, a ¹¹⁵In és a ²³⁸U izotópokat jelmaximokra, valamint a kettős töltésű ionokat (Ba²⁺/Ba⁺) és az oxidok képződését (CeO⁺/Ce⁺) a legalacsonyabb értékére optimaltunk (<2%). A mennyiségi meghatározás a ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ¹¹¹Cd és a ²⁰⁶Pb izotópok mérése alapján történt.

Kereskedelmi forgalomban kapható, 30 hazai kékfrankos mintát vizsgáltunk, melyet hipermarketekből és borkereskedésekből szereztünk be. Az eredmények validálását spike-visszanyeréssel ellenőriztük.

Az adatok értékelése és a diagramok elkészítése az SPSS 22 statisztikai programmal készült.

EREDMÉNYEK

A 30 kékfrankos bormintában mért Cu, Zn, Cd és Pb mennyiségének statisztikai jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

A vizsgált kékfrankos borok leíró statisztikai jellemzői (µg/l) (n=30)

	Cu	Zn	Cd	Pb
Átlag(1)	105	669	0,214	8,06
Medián(2)	50,7	610	0,160	5,66
Szórás(3)	194	304	0,183	5,58
Minimum(4)	10,8	229	0,038	1,60
Maximum(5)	915	1219	0,877	23,1

Table 2: Descriptive statistics of the analysed blaufränkisch wines (µg l⁻¹) (n=30)

Average(1), Median(2), Standard deviation(3), Minimum(4), Maximum(5)

A réz

A réztartalmú permetezőszerek a szőlő növényvédelmében elengedhetetlen szerepet töltenek be. Ugyanakkor az élelmezés-egészségügyi várakozási idő betartásával a koncentrációja a növényben a tolerálható szint alá csökken.

A réz alapvetően esszenciális elemnek tekinthető, amit annak köszönhet, hogy oxidációs szám változtatásra képes. Szerepe van a szabadgyökök megszüntetésében, a kötőszövetképzésben vagy a vas homeosztázisában. Ugyanakkor a magas koncentrációjú réz bizonyos fémek esetében a homeosztázis felborulásához vezethet vagy reaktív oxigén specieszek (ROS) képződését okozhatja, melyek károsítják a DNS-t (Aruoma et al. 1991, Zhou és Gitschier 1997)

Koncentrációja 10,8–915 µg/l tartományban volt mérhető a borokban. Az átlaga (105 µg/l) és mediánja (50,7 µg/l) távol esett egymástól, ami nem normális eloszlására utal. A vizsgálatok két kiugró mintát mutattak, melyekben a koncentrációja 663 µg/l és 915 µg/l volt, ugyanakkor ezek a minták sem lépték túl a megengedhető 1000 µg/l-es O.I.V. határértéket (2. ábra).

2. ábra: A réz koncentrációjának eloszlása a kékfrankos borokban ($\mu\text{g/l}$) ($n=30$)

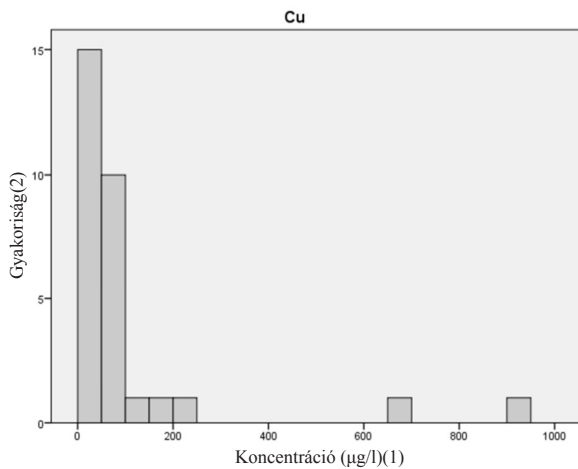


Figure 2: Elemental content of copper in blaifränkisch wines ($\mu\text{g l}^{-1}$) ($n=30$)

Concentration(1), Frequency(2)

A cink

A cink kis koncentrációban szintén esszenciális az emberi szervezet számára. Számatalan szabályozó, strukturális és enzimikus tulajdonságú fehérjében játszik szerepet. Emellett a központ idegrendszer speciális neuronjainak működésében is elengedhetetlen (Frederickson et al. 2000). Ugyanakkor technológiai szennyezőként nagy koncentrációban kedvezőtlen hatással lehet az emberi egészségre.

A cink egészségügyi határértéke az O.I.V. megállapítása alapján $5000 \mu\text{g/l}$. Ettől a mért értékek lényegesen elmaradnak, a legalacsonyabb és a legmagasabb koncentráció 229 és $1219 \mu\text{g/l}$ volt. Az átlag ($669 \mu\text{g/l}$) és a medián ($610 \mu\text{g/l}$) közel esik egymáshoz. A histogramja alapján egyenletes eloszlást mutat, mely a 3. ábrán látható.

3. ábra: A cink koncentrációjának eloszlása a kékfrankos borokban ($\mu\text{g/l}$) ($n=30$)

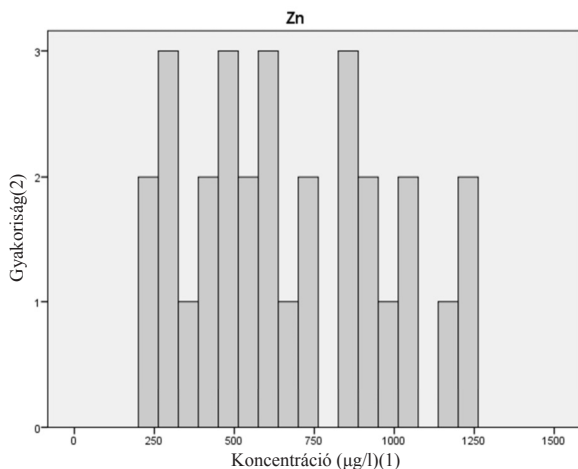


Figure 3: Elemental content of zinc in blaifränkisch wines ($\mu\text{g l}^{-1}$) ($n=30$)

Concentration(1), Frequency(2)

A kadmium

A kadmium az egyik legtoxikusabb nehézfém, élet-tani hasznosságát még nem mutatták ki (Jolibois et al. 1999). A nagy koncentrációjú expozíció fő tünetei a vesekárosodás és a csontkárosodás, csonttritkulás. Kezdetben combcsonti fájdalom és lumbago jellemző, mely később kiterjed az egész testre. Gyakori a vese elégtelen működése, ami végül a beteg halálához vezet (Inaba et al. 2005). Legnagyobb részt a vesében akkumulálódik, ahol nagyon magas, $15-30$ év a biológiai felezési ideje, addig folyamatosan kifejti toxikus hatását (Gobe és Crane 2010). Emiatt a bevitt mennyiséget mindenképp a legalacsonyabb szinten kell tartani.

Az O.I.V. szerint a koncentrációja nem haladhatja meg a $10 \mu\text{g/l}$ értéket a borokban. A vizsgált minták esetében ez teljesült, ugyanis az átlaga $0,214 \mu\text{g/l}$, a legmagasabb mért koncentrációja pedig $0,877 \mu\text{g/l}$ volt. Elmondható, hogy a kadmium nem jelent egészségügyi kockázatot a mintákban. Eloszlását a 4. ábra mutatja.

4. ábra: A kadmium koncentrációjának eloszlása a kékfrankos borokban ($\mu\text{g/l}$) ($n=30$)

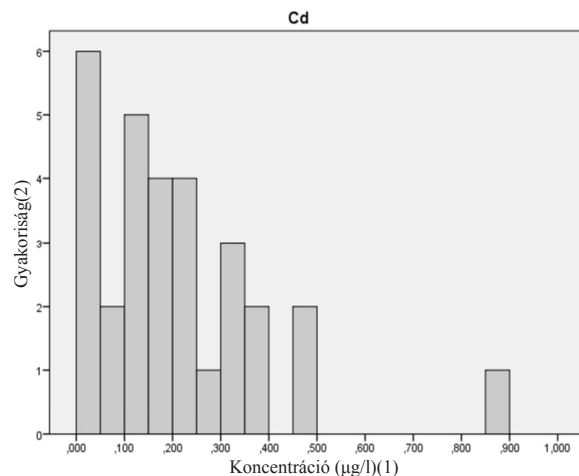


Figure 4: Elemental content of cadmium in blaifränkisch wines ($\mu\text{g l}^{-1}$) ($n=30$)

Concentration(1), Frequency(2)

Az ólom

Az ólom toxikus hatását főleg a központi idegrendszerre fejt ki. Ezen kívül hatással van a növekedésre, az idegrendszer fejlődésére, a tanulási képességekre és az emlékezőképességre, valamint ronthatja a kognitív képességeket és pszichológiai rendellenességeket okozhat (Luo et al. 2012). ROS képződésének elősegítésén keresztül károsítja a membránokat, ezen keresztül a sejteket (Ibrahim et al. 2012). Az expozíció mértékét növelheti többek között az ipari tevékenység (Ji et al. 2011) vagy a mára már a legtöbb országban betiltott ólmozott benzin használata (Kristensen 2015).

Az ólom O.I.V. határértéke $150 \mu\text{g/l}$. A mért értékek mindegyike elmarad ettől, ugyanis átlaga $8,01 \mu\text{g/l}$, maximuma pedig $23,1 \mu\text{g/l}$. Eloszlását az 5. ábra szemlélteti.

5. ábra: Az ólom koncentrációjának eloszlása a kékfrankos borokban ($\mu\text{g/l}$) ($n=30$)

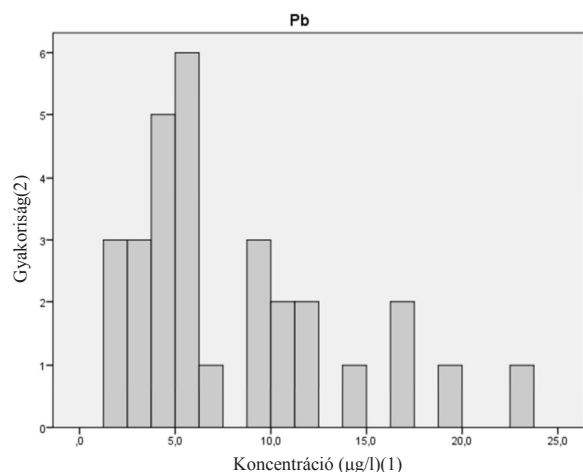


Figure 5: Elemental content of lead in blaifränkisch wines ($\mu\text{g l}^{-1}$) ($n=30$)
Concentration(1), Frequency(2)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

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” c. kiemelt projekt keretei között valósult meg.

IRODALOM

- Aruoma, O. I.–Halliwell, B.–Gajewski, E.–Dizdaroglu, M. (1991): Copper-ion-dependent damage to the bases in DNA in the presence of hydrogen peroxide. *Biochemical Journal*. 273: 601–604.
- Frederickson, C. J.–Suh, S. W.–Silva, D.–Frederickson, C. J.–Thompson, R. B. (2000): Importance of Zinc in the Central Nervous System: The Zinc-Containing Neuron. *American Society for Nutritional Sciences*. 130: 1471S–1483S.
- Gobe, G.–Crane, D. (2010): Mitochondria, reactive oxygen species and cadmium toxicity in the kidney. *Toxicology Letters*. 198: 49–55.
- Hajdu E. (2003): Magyar szőlőfajták. Mezőgazda Kiadó. Budapest. 258.
- Ibrahim, N. M.–Eweis, E. A.–El-Beltagi, H. S.–Abdel-Mobdy, Y. E. (2012): Effect of lead acetate toxicity on experimental male albino rat. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2. 1: 41–46.
- Inaba, T.–Kobayashi, E.–Suwazono, Y.–Uetani, M.–Oishi, M.–Nakagawa, H.–Nogawa, K. (2005): Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai–itai disease. *Toxicology Letters*. 159: 192–201.
- 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>
- Ji, A.–Wang, F.–Luo, W.–Yang, R.–Chen, J.–Cai, T. (2011): Lead poisoning in China: a nightmare from industrialisation. *Lancet*. 377. 9776: 1474–1476.
- Jolibois, L. S. Jr.–Shi, W.–George, W. J.–Henson, M. C.–Anderson, M. B. (1999): Cadmium accumulation and effects on progesterone release by cultured human trophoblast cells. *Reproductive Toxicology*. 13. 3: 215–221.
- Kristensen, L. J. (2015): Quantification of atmospheric lead emissions from 70 years of leaded petrol consumption in Australia. *Atmospheric Environment*. 111: 195–201.
- Luo, W.–Ruan, D.–Yan, C.–Yin, S.–Chen, J. (2012): Effects of chronic lead exposure on functions of nervous system in Chinese children and developmental rats. *Neurotoxicology*. 33: 862–871.
- Net1: <http://boraszat.kormany.hu/termekleirasok2>
- Net2: http://inyt.pte.hu/migkomm/munkaanyag/magyarorszag_legjellemzbb_szfajti.html
- Net3: <http://kekfrankosmost.hu>
- Pohl, P. (2007): What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry*. 26. 9: 941–949.
- Suhaj, M.–Korenovská, M. (2005): Application of elemental analysis for identification of wine origin. *Acta Alimentaria*. 34. 4: 393–401.
- Thomas, R. (2008): Practical Guide to ICP-MS. (A Tutorial for Beginners, Second Edition.) Taylor & Francis Group, New York. USA. 347.
- Zhou, B.–Gitschier, J. (1997): hCTR1: A human gene for copper uptake identified by complementation in yeast. *The National Academy of Sciences of the USA*. 94: 7481–7486.