

A borok elemtartalmának vizsgálatára kidolgozott különböző mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása

Fekete István – András Dávid – Kovács Béla

Debreceni Egyetem Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma, Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet, Debrecen
feketei@agr.unideb.hu

ÖSSZEFOGLALÁS

A borok elemtartalmának vizsgálata koránt sem egyszerű feladat, mivel a legtöbb potenciálisan toxikus elem igen kis koncentrációban (mg/kg vagy µg/kg) van jelen a borban illetve a borok nagy mennyiségű szerves mátrixot tartalmaznak. Az elemtartalom pontos meghatározásához elengedhetetlen a minél hatékonyabb mintaelőkészítés. Célunk volt meghatározni, hogy mely mintaelőkészítési eljárás bizonyul a legeredményesebbnek a borok ICP technológiával történő vizsgálata esetén.

A vizsgált borminta az egeri borvidékről származó 2008-as chardonnay volt. A mintaelőkészítést és az analitikai vizsgálatokat a Debreceni Egyetem, Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézetében végeztük. Az analitikai mérések elvégzése ICP-MS (induktív csatolású plazma-tömegspektrométer) készülékkel történt. A különböző mintaelőkészítéseket és az azt követő méréseket minden esetben három ismétlésben végeztük. Az alkalmazott mintaelőkészítési eljárások a következők voltak: desztillált vízzel való hígítás, atmoszférikus roncsolás és mikrohullámú roncsolás.

Borok esetében a B, az Al, a Mn, a Fe és a Zn csak hígításos és atmoszférikus roncsolásos mintaelőkészítéssel volt mérhető. A kisebb mennyiségben jelenlévő Sr és Ba jól mérhető volt a borban mind a három eljárás esetében. A Co-ot hígításos és atmoszférikus roncsolásos módszerrel, míg a Cr-ot, a Ni-t és a Te-t csak hígításos módszerrel tudtuk mérni. Az arzén tartalom mérése során hígításos és atmoszférikus roncsolásos eljárással sem tudtunk megbízható eredményt mérni a jelenlévő szerves mátrix és az egyéb alkotók (alkoholok, monoszacharidok, poliszacharidok, polialkoholok, szervetlen sók) jelenléte miatt. Összességében elmondható, hogy mind az atmoszférikus, mind a hígításos mintaelőkészítés egyes elemek (B, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba) esetében jól alkalmazható további elemek esetében viszont a módszer fejlesztésére van szükség (As, Al, V, Cr, Se, Mo, Cd, Hg, Pb). A fejlesztés egyik iránya lehet, ha nem általánosan a borra, hanem specifikusan a vizsgált elemre dolgozunk ki mintaelőkészítési módszereket.

Kulcsszavak: bor, elemtartalom, mintaelőkészítés, hígítás, roncsolás

SUMMARY

The examination of the potentially toxic elements content of the wines is not easy task, because the most elements are in little concentration (mg kg⁻¹ or µg kg⁻¹) in the wine and the wines contain great amount of organic matrix. The efficient sample preparation is essential for the accurate determination of element content. The aim of our research was to determine which sample preparation method will be the most efficient in examination of wines with ICP technology.

The examined wine sample was a 2008 Chardonnay from the Eger wine region. We did the sample preparation and analysis examination in University of Debrecen, Centre for Agricultural and Applied Economic

Sciences, Institute of Food Science, Quality Assurance and Microbiology. We did the analysis examinations with ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectroscopy). We always did the sample preparations and the examinations in three times rehearsal. The applied sample preparation methods: dilution with distilled water, open digestion and microwave digestion.

We were able to measure B, Al, Mn, Fe and Zn with only dilution and open sample preparation. In the smaller quantity present Sr and Ba were measurable in the wine in the case of all three methods well. We were able to measure the Co with dilution and open digestion method, while Cr, Ni, and Te with only dilution method. In the case of arsenic we were not able to measure reliable result with dilution and open digestion method because of organic matrix and other components (alcohols, monosaccharides, polysaccharides, polyalcohols and inorganic salts). On the whole we are able to say that in the case of certain elements (B, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba) the open digestion and dilution sample preparation is applicable well, however, in the case of certain elements (As, Al, V, Cr, Se, Mo, Cd, Hg, Pb) we have to develop the methods. It may be development of one of the way, if we develop sample preparation methods to examined element specifically and not to wine generally.

Keywords: wine, element content, sample preparation, dilution, digestion

BEVEZETÉS, IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Napjainkban egyre nagyobb jelentőséget tulajdonítanak a bornak egészségünk megőrzésében. Magyarországon is megfigyelhető az a tendencia, hogy egyre több családi borászat alakul, ahol a borászok a bort élethivatásuknak tekintik. A bor mérsékelt mennyiségben történő fogyasztása esetén, jelentős mértékben hozzájárul szervezetünk megfelelő működéséhez, mivel az emberi szervezet számára esszenciális elemeket tartalmaz, ilyen például a K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, Zn (Eschnauer és Neeb, 1988). Ezen elemek megnövekedett koncentrációi már toxikusak lehetnek az emberi szervezetre. Ennek szemléletes példaként említendő a réz, mely egyben esszenciális, viszont annak nagyobb mennyiségű bevitel esetén toxikus is lehet (Scheinberg, 1991). A szőlő növényvédelme, valamint a borászati technológiák során, több olyan potenciálisan toxikus vegyület kerülhet a borba, melyek vizsgálata élelmiszerbiztonsági szempontból meghatározó lehet. Például a foszfor műtrágyázás növeli a talajban a felvehető kadmium tartalmát (Ramachandran és D'Souza, 1998). Míg a szőlőtermesztési technológia során alkalmazott növényvédőszerrel növelhetik a mustok és ezáltal a borok arzén, cink és réz tartalmát (Kment et al., 2005). Az Office International de la Vigne et du Vin (O.I.V.) nemzetközi szervezet által a toxicitás szempontjából leg-

fontosabbnak ítélt elemek a következők: As, B, Br, Cd, Cu, Au, F, Pb, Zn, Na (O.I.V., 2010).

A borok elemtartalmának vizsgálata azonban koránt sem egyszerű feladat, mivel a legtöbb potenciálisan toxikus elem igen kis koncentrációban (mg/kg vagy µg/kg) van jelen a mintában. A bor elemtartalmának meghatározására a legáltalánosabban használt módszer az induktív csatolású plazmán alapuló technológia (ICP-MS, ICP-OES), ennek oka főleg a multi elemes mérési lehetőség és az alacsony kimutatási határ. Viszont a minták pontos mérhetőségét nagyban meghatározza a borokban lévő szerves mátrix, mely igen jelentős zavaró hatással bír (Grindlay et al., 2008). A bor szerves anyagai közül a legjelentősebb az alkohol (10–15%), így a mérések során fellépő zavaró hatások egyik legfontosabb forrása is. A borban lévő magas koncentrációjú etanol a mérés során a plazmában számos spektrális és nem spektrális interferenciákat okozhat (Evans et al., 1993). De a mérések pontosságát ronthatják még a különböző monoszacharidok, poliszacharidok, polialkoholok és sók (Na, Ca) jelenléte is (Cabanis et al., 1998). Összességében a mintaelőkészítés célja az, hogy a szerves alkotókat (elemeket) oldatba vigyük, illetve a borban lévő nagy mennyiségű szerves mátrixot eltávolítsuk. Ez azért elengedhetetlen, mert a magas szervesanyag koncentráció megváltoztatja a porlasztás, illetve a plazma paramétereit és fizikai zavaró hatások léphetnek fel. Ez az oka, hogy borok esetében elengedhetetlen a hatékony mintaelőkészítés (Murányi, 2002). Számos eljárás született a mátrix hatás csökkentésére, avagy megszüntetésére.

Egyik leggyorsabb módszerként ismert mintaelőkészítés a hígítás, amikor is a borban lévő alkohol koncentrációt 5 és 6% közé csökkentjük, amely elég alacsony ahhoz, hogy a plazma instabilitása és a mátrix hatás csökkenjen. A vizsgálatok alapján a hígítás ellenére a legtöbb elem – kivételt képeznek a ritka földfémek – a kimutatási határ fölött marad. A hígítás nagy előnye, hogy kisebb a szennyeződés veszélye és a veszteség kockázata, ezen kívül kevésbé időigényes és egyszerűen elvégezhető (Coetsee et al., 2005). Borok esetében a hígítási eljárást gyakran megelőzi egy membrán filteren át történő szűrés (0,45 µm), rázatás (3 óra, 70 fordulat/perc) és/vagy centrifugálás (5 perc, 4000 fordulat/perc) (Nicolini et al., 2004). Murányi (2002) szerint, azonban a hígítási mintaelőkészítés nem elegendő a borok elemtartalmának pontos meghatározására, mivel a szerves mátrix ugyanúgy jelen marad a mintában, amely ronthatja az ICP technológia pontosságát.

A mintaelőkészítés egyik leggyakrabban alkalmazott módja a nedves roncsolás, mely lehet zárt, illetve atmoszférikus. Az atmoszférikus roncsolás tekinthető az egyik leggazdaságosabb és legegyszerűbb módszernek. A módszer lényege, hogy atmoszférikus nyomáson valamely oxidálósav-elegy (salétromsav, hidrogénperoxid, kénsav... stb.) segítségével roncsoljuk el a mintából a szerves anyagot úgy, hogy közben a minta-sav eleggyel hőt közlünk. Kovács et al. (1996, 2000) szerint a hőközlés áll egy 30 perces 60 °C-on történő előroncsolásból és egy 90 perces 120 °C-on történő főroncsolásból. Viszont ennek a módszernek egyik nagy hátránya, hogy bizonyos illékony elemek (arzen, szelén) egy része eltávozhat illetve szennyező-

dés történhet mind az edényzetből (pl.: roncsolócsövek) mind pedig a levegőből (Greber et al., 1989). González et al. (2008) szerint is az egyik legnagyobb probléma nyílt roncsolás esetén, hogy a minta Se tartalmának mérése hibás eredményt adhat.

Az utóbbi években egyre inkább kezd egyeduralkodóvá válni az előzőekben említett hátrányok miatt a nedves roncsolás területén a zárt rendszerű mikrohullámú roncsolás, mely során úgynevezett teflonedényeket (PTFE) használnak és azokat mikrohullámú roncsolókban hevítik. A rendszer nagy előnye, hogy az illékony elemek sem tudnak eltávozni illetve a kontaminációnak is jóval kisebb az esélye. Ezen teflonedényeknek kiváló a sav, a lúg és a hőállóságuk és könnyű a tisztántartásuk, illetve szinte bármilyen méretben kaphatóak (Dernovics, 2003).

A legegyszerűbb roncsolási eljárásnak tekinthető az úgynevezett száraz roncsolás, más néven hamvasztás. Az eljárás lényege, hogy egy hőmérséklet szabályozott (500–550 °C) rendszerben (kemencében) a szerves anyag oxigén segítségével elég és a mintából szervesen hamu keletkezik (fémoxidok és nehezen párologó szulfát-, szilikát- és foszfátsók). Ezen eljárás viszont nem igazán alkalmazható nyomelem analízishez, mivel az illékony komponensek (S, Se, P, As, Sb, Hg, Tl, Ge) elveszhetnek, illetve ilyen magas hőmérsékleten a minta reagálhat az edény anyagával (Galbács, 2010). Ezért alkalmazhatósága nyomelemanalízis terén meglehetősen kérdéses.

Az egyes szerzők különböző mintaelőkészítési technikákat alkalmaznak, és a mai napig folynak vizsgálatok a különböző mérés technikai módszerek hatékonyságának feltérképezése és összehasonlítása végett.

Kutatásunk célja meghatározni, hogy mely mintaelőkészítési eljárás bizonyul a legeredményesebbnek a borok ICP technológiával történő vizsgálata esetén.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgálat helyszíne

A mintaelőkészítést és az analitikai vizsgálatokat a Debreceni Egyetem, Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézetében végeztük.

A vizsgált anyagok

A vizsgált bor az egri borvidékről származó 2008-as chardonnay volt.

A felhasznált anyagok

- Nagy tisztaságú desztillált víz (0,055 µS/cm³), mely a Milli-Q Integral 3 (Millipore Inc., Párizs, Franciaország) berendezéssel lett előállítva.
- 69%-os salétromsav (BDH® ARISTAR®, Poole, Anglia).
- 30%-os sósav (Scharlau Chemie S.A., Barcelona, Spanyolország).
- Rh (200 µg/kg), Au (200 µg/kg), Y (200 µg/kg) mint belső standard (Scharlau Chemie S.A., Barcelona, Spanyolország).

- B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Hg, Pb, Bi, mint multi-elemes standard törzsolat (Scharlau Chemie S.A., Barcelona, Spanyolország).

Mintaelőkészítések ICP-MS számára

A különböző mintaelőkészítéseket és az azt követő méréseket minden esetben három ismétlésben végeztük.

Hígítás

A frissen bontott boros palackból kémcsövekbe kimértünk 0,1 cm³, 0,2 cm³ és 0,5 cm³ bort, majd hozzá-mértünk 0,1 cm³ belső standard-et és az oldatokat desztillált vízzel kiegészítettük 5 cm³-re.

Atmoszférikus (nyitott) nedves roncsolás

A borból kimértünk 25 cm³-t, 10 cm³-t és 5 cm³-t az előzetesen kisavazott roncsolócsövekbe, melyek tömegét analitikai mérlegel meghatároztuk. Az előroncsolás során 10 cm³ 69%-os HNO₃-at pipettáztunk a roncsolócsövekbe, majd ezt követően 30 percen keresztül hagytuk állni, mivel a bor meglehetősen intenzív reakcióba lépett a HNO₃-val. A 30 perc állást követően a mintákat 30 percig 60 °C-on roncsoltuk. Ezután 10 percen keresztül hűtöttük a mintákat, majd 3 cm³ 30%-os H₂O₂-at adagoltunk hozzá és 90 percen keresztül 120 °C-on teljesen elroncsoltuk a bormintákat. A roncsolmányok lehűlése után azokat 50 cm³-re töltöttük desztillált vízzel, majd szűrtük azokat FILTRAK 388 típusú szűrővel. Az ICP-MS-be történő beméréshez az elroncsolt mintákat tovább hígítottuk úgy hogy 1 cm³ roncsolt mintához 0,1 cm³ belső standard-et adtunk, illetve azokat feltöltöttük 5 cm³-re desztillált vízzel.

Zárt (teflonbombás) nedves roncsolás

0,5 g bor mintát mértünk be a teflonbombákba, melyhez 7 cm³ 69%-os HNO₃-at és 1 cm³ 30%-os H₂O₂-at adagoltunk, majd a teflonbombákat lezárva behelyeztük a mikrohullámú roncsolóba, és a gyártó által ajánlott fűtési programot alkalmaztuk. A program egy 10 perces 200 °C-ra történő melegítésből, illetve egy 10 percen át tartó 200 °C-os hőntartásból állt (Milestone, 2005). A roncsolmányokat 25 cm³-re töltöttük desztillált vízzel majd ICP-MS-be történő beméréshez tovább hígítottuk azokat úgy, hogy 1 cm³ roncsolt mintához adtunk 0,1 cm³ belső standard-et, és azokat feltöltöttük 5 cm³-re desztillált vízzel.

Alkalmazott berendezések

A mikrohullámú roncsolásokhoz Milestone START 260 D típusú mikrohullámú roncsolót használtunk, mely egy nagynyomású MDR biztonsági technológiával ellátott 10 férőhelyes rotorral rendelkezik. A készülékhez ezenkívül tartozik 10 darab TFM-teflonból készült roncsolóbomba, mely rendkívül ellenálló a legtöbb oldószerrel, savval szemben és jól viseli a szélsőséges hőmérsékleti viszonyokat (max. 260 °C) is.

Az atmoszférikus nyomáson történő roncsoláshoz egy LABOR MIM OE 718/A típusú blokkroncsoló berendezést használtunk.

Minden egyes tömeg mérést egy RADWAG WPS 210-es típusú analitikai mérlegel végeztük.

Az analitikai mérések elvégzése ICP-MS (induktív csatolású plazma-tömegspektrométer) készülékkel történtek. A 1. táblázatban az ICP-MS készülék beállítási és mérési paramétereit ismertetjük.

1. táblázat

ICP-MS paramétereit és beállítási értékeit

Gyártó(1)	Thermo Fischer Scientific Inc.
Típus(2)	X Series 2 ICP-MS
RF kicsatolt teljesítmény(3)	1400 W
Plazmagáz áramlási sebesség(4)	13 dm ³ /min
Porlasztógáz áramlási sebesség(5)	0,9 dm ³ /min
Segédgáz áramlási sebesség(6)	0,9 dm ³ /min
Mintabetáplálás sebessége(7)	0,9 cm ³ /min
Pole Bias	-20 V
Hexapole Bias	-11,9 V
Extrahció(8)	-176 V
Fókusz(9)	-2,9 V
Analóg detektor(10)	1800 V
PC detektor(11)	3004 V
CCT gáz áramlási sebesség(12) (7% H ₂ + 93% He)	6 cm ³ /min
Integrációs idő(13)	0,1 s
Stabilizációs idő(14)	35 s
Mintaszállító pumpa típusa(15)	narancssárga(16)

Table 1: Parameters and setting values of ICP-MS

Manufacturer(1), Type(2), Forward power(3), Plasma gas flow(4), Nebuliser gas flow(5), Auxiliary gas flow(6), Sample uptake rate(7), Extraction(8), Focus(9), Analogue detector(10), PC detector(11), CCT gas flow(12), Integration time(14), Stabilization time(14), Type of pump tube(15), Orange(16)

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A különböző mintaelőkészítési eljárásokkal kapott eredmények

A mérések során arra kerestük a választ, hogy a különböző mintaelőkészítési eljárások alkalmazásával, mely potenciálisan toxikus elemek és milyen biztonsággal mérhetőek a borokban, illetve hogy a különböző mintaelőkészítési módszerek által kapott eredmények milyen mértékben hasonlíthatóak össze egymással.

Az 1. ábra szemlélteti a különböző mintaelőkészítési eljárással előkészített borminták esetében azon elemek koncentrációját a vizsgált elemek közül, melyeket a legnagyobb koncentrációban sikerült mérni. A grafikonon jól megfigyelhető, hogy a bor esetében a B, az Al, a Mn, a Fe és a Zn csak hígítási és atmoszférikus roncsolásos mintaelőkészítéssel volt mérhető. Ezen elemeket mikrohullámú roncsolással nem tudtuk mérni. Ennek oka nagy valószínűséggel a mikrohullámú roncsolásnál alkalmazott magas 250-szeres hígítási faktor volt, mivel ezen elemek már az ICP-MS kimutatási határa alá estek. A B, az Al és a Zn koncentráció mindkét módszerrel mérhető volt, viszont az eredmények jelentősebb mértékben eltértek egymástól, melynek egyik oka lehetett a hígítási módszernél fellépő mátrix hatás, mely zavarást fejtett ki az ICP-MS plazmájára.

1. ábra: Különböző mintaelőkészítési eljárások során mért értékek bor esetében

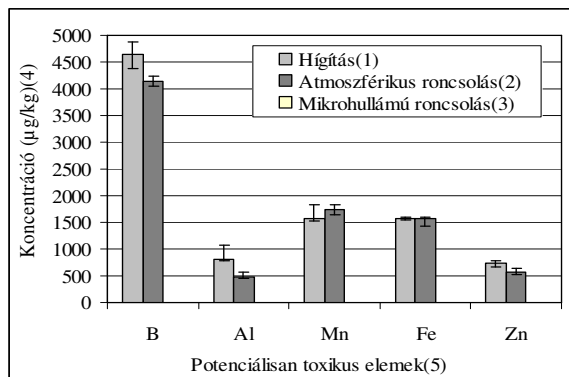


Figure 1: Measured rates in wine in case of different kinds of sample preparations

Dilution(1), Open digestion(2), Concentration($\mu\text{g kg}^{-1}$)(3)

A B, a Fe, a Mn és a Zn esetében az is megfigyelhető volt a mérések során, hogy mindegyik bemérési tömeg (25 cm^3 , 10 cm^3 , 5 cm^3) esetén megközelítően azonos eredményeket kaptunk. Tehát ebből az következik, hogy ezen elemek mérése kevésbé függ a bemérési tömegtől.

A 2. ábrán látható, hogy a kisebb mennyiségben jelenlévő Sr és Ba is jól mérhető volt a borban, még a magas hígítási faktorról rendelkező mikrohullámú roncsolás esetében is. Bár mikrohullámú roncsolásnál mind a Sr, mind a Ba mérési eredményei alacsonyabban a másik két mintaelőkészítési módszerrel szemben, ennek oka a másik két módszerhez (hígítás, atmoszférikus roncsolás) képest alkalmazott magasabb hígítási faktor lehet. Sr esetében az atmoszférikus roncsolással előkészített minta vizsgálatánál tapasztaltuk a legnagyobb mért értéket, ez annak is tulajdonítható, hogy a nyílt roncsolásos előkészítési eljárás miatt a minta szennyeződhetett.

Az eredményekből megállapítható, hogy mindkét elem (Ba, Sr) mérhető volt mindhárom mintaelőkészítési módszerrel.

2. ábra: Különböző mintaelőkészítési eljárások során mért értékek bor esetében

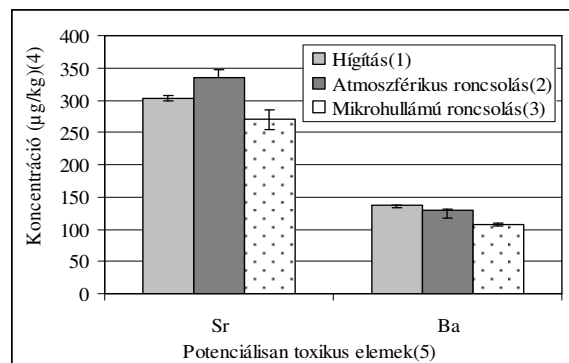


Figure 2: Measured rates in wine in case of different kinds of sample preparations

Dilution(1), Open digestion(2), Microwave digestion(3), Concentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$)(4)

A 3. ábra megfelelően szemlélteti a különböző mintaelőkészítési eljárással előkészített borminták esetében azon elemek koncentrációját a többi elem közül, melyeket a legkisebb koncentrációban sikerült mérni. Az ábrán egyértelműen látható, hogy a Co kivételével a többi elem csak hígításos módszerrel volt mérhető. Valószínűsíthető, a Cr, a Ni és a Te esetében, hogy az atmoszférikus roncsolás során alkalmazott magas hőmérséklet hatására ezen elemek olyan mértékben eltávozhattak a mintából, hogy azok a kimutatási határ alá csökkentek és azokat nem lehetett mérni. Az atmoszférikus roncsolással előkészített mintában mért magasabb Co koncentrációt pedig valószínűleg a roncsolás hatására bekövetkezett kontamináció okozhatta. Megfigyelhető továbbá az is, hogy a mikrohullámú roncsolásos előkészítés sem bizonyult hatékonynak. A Cr, a Ni, a Te és a Co mérési bizonytalanságát – mindhárom mintaelőkészítési módszer esetén – okozhatta még a nem megfelelő standard sor alkalmazása is, vagyis ezen elemek koncentrációja a kalibrálási tartományon kívül esett.

3. ábra: Különböző mintaelőkészítési eljárások során mért értékek bor esetében

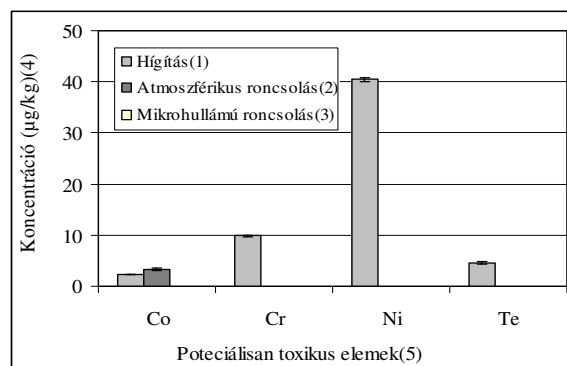


Figure 3: Measured rates in wine in case of different kinds of sample preparations

Dilution(1), Open digestion(2), Concentration($\mu\text{g kg}^{-1}$)(3)

A 4. ábra az arzén tartalom mérés eredményét mutatja a borban. Hígításos eljárással előkészített bormintákban $463,9\text{ }\mu\text{g/kg}$, míg roncsolásos eljárással előkészített bormintákban pedig $103,4\text{ }\mu\text{g/kg}$ koncentrációjú arzént mértünk ami jóval magasabb, mint amit a nemzetközi előírások maximálisan megengednek. A szakirodalmi adatok alapján is a bor általánosan $10\text{ }\mu\text{g/kg}$ arzént tartalmaz (Kállay, 2010). Ugyanezen borminták újra mérése során, de már ICP-OES-sel nem találtunk kimutatható arzén tartalmat, illetve a mikrohullámú roncsolás során sem tudtunk arzént mérni. Ezen mérési eredmények és a szakirodalmi adatok figyelembe vételével megállapítottuk, hogy a hígításos módszer során a borban jelen maradt szerves szén és alkohol jelentős zavaró hatást fejtett ki, amely módosította az ICP plazmájának érzékenységét és ezáltal torz eredményt adott. Az atmoszférikus roncsolásos mintaelőkészítési módszerrel sem mérhető megfelelően az arzén koncentráció borban, mivel valószínűleg a roncsolmányban is visszamaradnak olyan anyagok, melyek a mérési érzékenységet jelentősen rontják.

4. ábra: Különböző mintaelőkészítési eljárások során mért As koncentráció bor esetében

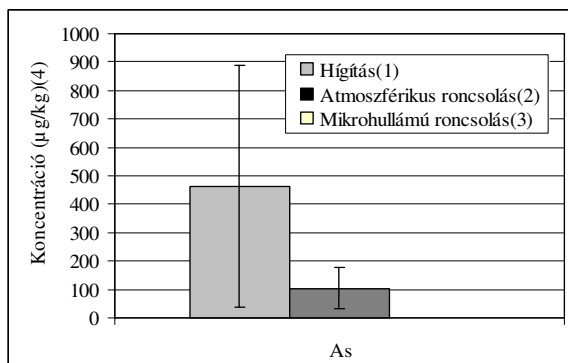


Figure 4: Measured As concentration in wine in case of different kinds of sample preparations

Dilution(1), Open digestion(2), Concentration($\mu\text{g kg}^{-1}$)(3)

A 2. táblázatban fel nem tüntetett elemek (V, Cr, Se, Mo, Cd, Hg, Pb) esetében nem sikerült megfelelő pontosságú és összehasonlíthatóságú eredményeket kapni.

KÖVETKEZTETÉSEK, JAVASLATOK

Vizsgálataink során adatokat kaptunk a különböző mintaelőkészítési eljárással előkészített bor elemtartalmára. A mérések alapján megállapítható, hogy a mikrohullámú roncsolás ebben a formában, a magas hígítási faktor végett, nem alkalmas borok nyomelemtartalmának vizsgálatára. Ezért a teflonbombákba való bemérést megelőzően elengedhetetlen a borok bepárlása, ezzel csökkentve a nagy mértékű hígulást és ezzel elkerülve, hogy a különböző kis koncentrációban jelenlévő elemek a kimutatási határ alá csökkenjenek és ezáltal nem mérhetővé váljanak. A bepárlásnál viszont figyelni kell a megfelelő hőmérséklet alkalmazására, mivel a hőre érzékeny elemek elillanhatnak még azelőtt, hogy mérnénk őket.

A borban nagyobb koncentrációban jelenlévő mikroelemek (B, Al, Mn, Fe, Zn) hígítással és atmoszférikus roncsolással mintaelőkészítési módszerrel is jól mérhetőek, viszont a B, az Al és a Zn esetében mért magasabb koncentráció hígítással azt mutatja, hogy a szerves mátrix és az alkohol nem elhanyagolható tényező, ezért hígítással mintaelőkészítés alkalmazásakor ezen zavaró hatások kiküszöbölésére kell törekedni.

2. táblázat

A különböző mintaelőkészítési eljárásokkal kapott eredmények

ppb	Mintaelőkészítési eljárások(1)					
	Hígítással(2)	Szórás(3)	Atm. roncsolással(4)	Szórás(5)	MW roncsolással(6)	Szórás(7)
B	4639,44	249,91	4141,73	97,49	-	-
Al	818,80	30,00	485,35	26,47	-	-
Mn	1577,78	57,84	1729,49	85,32	-	-
Fe	1573,50	26,16	1577,81	158,33	-	-
Zn	733,58	58,72	563,76	50,51	-	-
Sr	303,49	3,57	335,79	12,19	269,74	15,39
Ba	136,87	4,00	128,62	2,12	107,38	2,62
Co	2,20	0,02	3,27	0,22	-	-
Cr	9,88	0,16	-	-	-	-
Ni	40,52	0,41	-	-	-	-
Te	4,59	0,36	-	-	-	-
As	463,90	425,60	103,40	73,00	-	-

Table 2: Results with different kinds of sample preparation

Sample preparation(1), Dilution(2), Deviation(3), Open digestion(4), Deviation(5), MW digestion(6), Deviation

Sr-nál és a Ba-nál kevésbé volt érezhető a mátrix hatás, mindhárom módszerrel összehasonlítható eredményt kaptunk. Érdemes megemlíteni, hogy mind a Sr és mind a Ba jól mérhető volt (az alacsonyabb mérték ellenére is) mikrohullámú roncsolással mintaelőkészítéssel is a magas hígítási faktor ellenére, tehát ezen elemek mérhetősége igen jó hatásfokú, még magasabb hígítás mellett is.

Rendkívül gondos mintaelőkészítést igényel az As koncentráció mérése borban, mivel ezen elem mérhetőségét sok tényező befolyásolja (szerves savak, alkohol, szervetlen sók). Vizsgálataink alapján olyan mintaelőkészítést kell alkalmazni, ahol a szén tartamú vegyületek, mint az etil-alkohol koncentrációja a lehető leg-

kisebb. As mérésnél nagyon fontos az ICP megfelelő kalibrációja, illetve standard addíció készítése a korrekció végett.

Összességében elmondható, hogy mind az atmoszférikus, mind a hígítással mintaelőkészítés egyes elemek (B, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba) esetében jól alkalmazható, további elemek esetében viszont a módszer fejlesztésére van szükség (As, Al, V, Cr, Se, Mo, Cd, Hg, Pb). Hígítással mintaelőkészítésnél mindenképpen előnyös lehet, ha az ICP-MS-be O_2 -t vezetünk, és ezáltal a borban lévő alkoholokat el tudjuk égetni széndioxidá és szénmonoxiddá, ezáltal pedig tudjuk csökkenteni a zavaró hatásokat. A jól megtervezett mintaelőkészítés elengedhetetlen a pontos mérés érdekében. Olyan mint egyet-

len alkalmas módszer szerintünk nem létezik, a bor elemtartalmának vizsgálatakor nem általánosan a borra, hanem specifikusan a mérni kívánt elemre, esetleg elemekre kell kidolgozni mintaelőkészítési eljárásokat, mivel lehet hogy egy-két elem jól mérhető egy bizonyos mintaelőkészítési eljárással, viszont más elemek nem.

Méréseink alapján megállapítottuk, hogy a mintaelőkészítési módszerek eredményessége növelhető a hígítási faktor csökkentésével, illetve a mintaelőkészítés során alkalmazott hígítási eljárással, mely csökkenti a kontaminációnak és az illó elemek eltávozásának az esélyét.

IRODALOM

- Cabanis, J.C.–Cabanis, M.T.–Cheynier, V.–Teissedre, P.L. (1998): [In: Flanzy, C. (ed.) *Oenologie, Fondements Scientifiques et Technologiques*.] Lavoisier. Paris. 318–336.
- Coetzee, P.–Steffens, F.E.–Eiselen, R.J.–Augustyn, O.P.–Balcaen, L.–Vanhaecke, F. (2005): Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53. 13: 5060–5066.
- Office International de la Vigne et du Vin (2010): Maximum acceptable limits of various substances contained in wine., *Commendium of international methods of analysis-OIV*.
- Dernovics M. (2003): Mintaelőkészítési módszerek kidolgozása és referenciaanyagok előállítása módosulatanalitikai célokra. Ph.D doktori értekezés. Budapest.
- Eschner, H.–Neeb, R. (1988): Micro-element analysis in wine and grapes. [In: Linskens, H.I.–Jackson, J.F. (eds.) *Modern methods of plant analysis*.] Springer-Verlag. Berlin. 67–91.
- Evans, E.H.–Giglio, J.J. (1993): Interferences in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 8: 1–18.
- Galbács G. (2010): Műszaki analitikai kémia. Mintavétel, mintaelőkészítés előadásanyag. Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék. Szeged.
- González, A.–Armenta, S.–Pastor, A.–de la Guardia, M. (2008): Searching the most appropriate sample pretreatment for the elemental analysis of wines by inductively coupled plasma-based techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56. 13: 4943–4954.
- Greber, P.–Heppler, Ch.–Hodel, Ch.–Lang, H.R.–Mauser, R.–Renst, J.B.–Seltner, H.D. (1989): Methoden zur Elementspurenbestimmung. *Swiss food*. 11. 12: 187–201.
- Grindlay, G.–Mora, J.–Maestre, 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.
- Kállay M. (2010). *Borászati kémia*. Mezőgazda Kiadó. Budapest. 206.
- Kment, P.–Mihaljevic, M.–Ettler, V.–Sebek, O.–Strnad, L.–Rohlová, L. (2005): Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil, *Food Chemistry*. 91: 157–165.
- Kovács, B.–Győri, Z.–Prokisch, J.–Loch, J.–Dániel, P. (1996): A study of plant sample preparation and inductively coupled plasma emission spectrometry parameters. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 27: 1177–1198.
- Kovács, B.–Prokisch, J.–Győri, Z.–Balla Kovács, A.–Palencsár, A.J. (2000): Studies on soil sample preparation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry analysis. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 31: 1949–1963.
- Milestone Microwave Laboratory System (2005): Cook book Digestion Rev. 03–04. Application notes for Digestion. Wine. Digestion Application Note: DG–FO–64.
- Murányi Z. (2002): Újabb eredmények a borok nyomelemtartalmáról. Ph.D doktori értekezés. Debrecen.
- Nicolini, G.–Larcher, R.–Pangrazzi, P.–Bontempo, L. (2004): Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis*. 43. 1: 41–45.
- Ramachandran, V.–di Souza, T.J. (1998): Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 61: 347–354.
- Scheinberg, I.H. (1991): Copper. In *Metals and Their Compounds in the Environment – Occurrence, analysis and biological relevance*. Verlag Chemie. Weinheim. 893.