

Különböző kalibrációs módok és belső sztenderdek alkalmazhatóságának vizsgálata borok destruktív minta-előkészítés nélküli mikroelem-tartalmának meghatározására ICP-MS-sel

Előadó: Soós Áron – élelmiszerbiztonsági és -minőségi mérnök MSc. hallgató

Témavezetők: Andrási Dávid – egyetemi tanársegéd

Prof. Dr. Kovács Béla – egyetemi tanár

Magyarország területén már évezredekkel ezelőtt is termesztettek szőlőt és ismerték a borkészítés rejtjelmeit. Napjainkban továbbra 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, mely adódhat többek között azok természetes vagy mesterséges forrásból származó mikroelem-tartalmából is (Pohl, 2007).

A borok elemtartalmának ismeretét a napjainkban egyre elterjedtebb eredet-meghatározás is indokolhatja, mellyel megállapítható a bor alapját képező szőlő termőterülete (Martin et al., 2012). Valamint megemlítendő, hogy néhány elem nagyobb mennyisége a bor kedvezőtlen organoleptikus tulajdonságait okozhatja (Pohl, 2007).

Az elemanalitikai vizsgálatokra számos lehetőség létezik, ugyanakkor az egyik leggyorsabb és legérzékenyebb ezek közül az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), ami alacsony kimutatási határt biztosít [ppt (ng L⁻¹) - ppb (µg L⁻¹)], és emellett a vizsgálható elemek izotóp összetételének meghatározására is lehetőséget nyújt (Thomas, 2008). További kedvező tulajdonságaihoz tartozik a multieleemes meghatározás, ami azt jelenti, hogy nem igényelnek külön mérést az egyes elemek, azok meghatározása kvázi egy időben történik.

Mint minden spektroszkópai módszernél, az ICP-MS-nél is különböző spektrális és nem spektrális (mátrix) hatások rontják az elemzés teljesítményjellemzőit (szelektivitás, pontosság, precizitás, kimutatási- és meghatározási határ).

A spektrális zavarás ICP-MS esetén jelenthet izobár zavarást és kettőstöltés-képződést is, de nagyobb problémát szokott okozni a poliadduktumok létrejötte a plazmában, ugyanakkor ez kivédhető az ütközési és reakciócella használatával, mely a korszerű készülékekben már rendelkezésre áll.

A nem spektrális eredetű zavarások közé az összes többi zavarást sorolják, melyek befolyásolják a jel nagyságot, összefoglaló néven mátrixhatásokként emlegetik őket. A mátrix az a közeg, ami a mérendő elemet körülveszi, befolyásolja annak jel nagyságát (Bertalan, 2006).

Destruktív minta-előkészítés

ICP-MS mérésnél hagyományos esetben a mintát előkészítik, folyékony halmazállapotot hoznak létre, emellett megszüntetik a szerves mátrixot (közeget), ami zavarást okozna. Élelmiszereknél gyakran alkalmazott eljárás bizonyos esetben a hamvasztás, illetve nedves roncsolás, amely történhet egyrészt blokkroncsolóban, ám manapság leggyakrabban

mikrohullámú roncsolást használnak (Husáková et al., 2011). A legkorszerűbb mikrohullámú roncsolás mellett, hogy nagyrészt megszünteti a szerves mátrixot, az egyéb roncsolásos minta-előkészítésekhez képest kényelmes kezelési módszernek számít, mellyel csökkenthető a roncsolás vegyszerszükséglete, mivel zárt rendszerről van szó, nem lép fel veszteség, és egyenletes hőeloszlást kap a minta (Mitra, 2003).

A mikrohullámú roncsolás számos előnye mellett hátrányokkal is rendelkezik. A hozzáadott sav hígítása miatt hígul a minta, ennek következtében egyes elemek mérendő mennyisége akár a vizsgálandó elem kimutatási határa alá is csökkenhet. A hamvasztáshoz és egyéb roncsoláshoz képest ugyan kevésbé időigényes, de még mindig körülményes módszernek tekinthető. Nagy a keresztzennyeződés esélye a roncsoló edénnyel érintkező minta, valamint a hozzáadott reagensek miatt (Mitra, 2003). Magas költséget jelent a nagy tisztaságú salétromsav használata, illetve szükséges lehet savdesztilláló készülék beszerzése. A vegyszerfelhasználás emellett környezetvédelmi szempontokat is érint.

A bor folyékony halmazállapotából adódóan lehetőség van a roncsolás elhagyására és a minta roncsolás nélküli közvetlen bevitelére, porlasztására. Ezáltal egyszerűsödik a minta-előkészítés, csökkenthető a minták keresztzennyeződésének a kockázata, minimalizálható az analízis vesztesége, valamint nem szükséges veszélyes vagy korrozív vegyszerek használata.

A visszamaradó szerves mátrix ugyanakkor befolyásolhatja:

- a minta porlasztási határfokát,
- a transzportját a plazmába
- a lerakódás-képződést a plazmaégőben és az ionoptikában (Grindlay et al., 2008),
- a mintázó kónusz nyílásának átmérőjét, így csökkenti a tömeganalizátorba jutó ionok mennyiségét (Thomas, 2008),
- az egyes magas ionizációs energiájú elemek (pl. As, Se) ionizációjának mértékét (Grindlay et al., 2013).

Roncsolás nélküli beviteli technikák

Sztenderd addíciós technikával hatékonyan ki lehet küszöbölni a minta mátrixhatását a minta többszöri spike-olásával. Elmondható, hogy talán az egyik legpontosabb eredményt szolgáltatja, ám nagyszámú minta elemzésére nem alkalmas módszer, mivel időigényes és költséges (Grindlay et al., 2008).

A bor bepárlása során az illékony szerves komponensek, főleg az etanol eltávolítása a cél, mely a legnagyobb szénforrást jelenti. Ugyanakkor egyes elemek illékonyasága révén (As, Cd, Zn, Ni) veszteség léphet fel, ezáltal torzítottá válhat az eredmény (Katona et al., 2012).

A minta hígításával csökken az elemek mennyisége és a mátrix mennyisége is, viszont az általa kifejtett mátrixhatás exponenciálisan változik negatív irányba (Bertalan, 2006). A hígítás szükséges továbbá azért is, mert magas szerves tartalom esetén szilárdanyag kiválás léphet fel a kis átmérőjű (0,6-1,2 mm) kónuszok nyílásán (Thomas, 2008). A boroknál elegendő lehet a 2-szeres hígítás (Pérez-Jordán et al., 1999), ugyanakkor elterjedtebb a 10-szeres hígításuk (Martin et al., 2012)

A belső sztenderdzálás vagy belső sztenderd elem(ek) használata egy analitikai jelkorrigálási lehetőség. Ahhoz, hogy eredményesen működhessen, azt kell biztosítanunk, hogy az analitikai vakban, a kalibráló sorban és a mintákban állandó legyen a tényleges mennyisége a kiválasztott belső sztenderdnek, és a készülék által meghatározott koncentrációja csak a mérés körülményeitől, a készülék érzékenységétől függjön. Ezt úgy tudjuk elérni, hogy a vakhoz, kalibrálósorhoz és mintákhoz állandó koncentrációban adjuk hozzá őket. Ebből adódik, hogy ha állandó koncentrációt szeretnénk biztosítani, akkor ez(eke)t az elem(ek)et csak elhanyagolhatóak kis mennyiségben szabad tartalmazza a minta.

A fentebb említett követelményeken túl elengedhetetlen, hogy hasonlóan viselkedjen, mint a meghatározni kívánt elem. Az azonos viselkedés alapját adhatja a hasonló tömeg, ionizációs potenciál, kémiai viselkedés, valamint egyéb tulajdonságok is. Ugyanakkor, ha az összes mérendő elemre mindössze egy belső sztenderdet választunk ki, akár rosszabb eredményt is kaphatunk egyes elemekre, ahhoz képest mintha nem alkalmaztunk volna korrekciót (Finley-Jones et al., 2008).

Roncsolásos minta-előkészítést követően is alkalmazható ez a technika, ugyanakkor a roncsolás elhagyása esetén felértékelődik a szerepe. Gyakran alkalmazott belső sztenderd a Rh (Pérez-Jordán et al., 1999) Rh és Tl (Iglesias et al., 2007), Rh és Ir (Martin et al., 2012), In (Rodriguez et al., 2011), ill. Rh és In (Thiel et al., 2004).

A mátrixillesztésnél a kalibrálósor összetételét a mérendő mintához hasonlóvá alakítják. Ezáltal a belső sztenderdnek kisebb mértékben kell korrigálnia az érzékenységváltozást és a mátrixhatásokat. Boroknál leggyakrabban etanolt használnak, az alkalmazott hígítástól függő koncentrációban (Pérez-Jordán et al., 1999; Rodriguez et al., 2011). Az etanolon kívül nem találtam olyan szakirodalmat, melyben az egyéb jelen lévő szerves komponensekkel számolnának, melyek esetleg másként befolyásoló tényezőként viselkednek, mint pl. a glicerin, szerves savak, cukrok.

A fent említett módszerekközül főleg a minta hígítása, a kalibrálósor mátrixillesztése és belső sztenderdek alkalmazása elterjedt eljárás borok elemtartalmának meghatározásakor. Az alkalmazott módszerek az 1. táblázatban láthatóak.

1. táblázat: a korábban alkalmazott technikák borok direkt mintabevitelű mérésére

hígítás mértéke (minta+ hígítószer)	belső sztenderd	mátrix- illesztés	hivatkozás
1+1	Rh	etanol	Pérez-Jordán et al., 1999
3+2	Rh, Tl	etanol	Iglesias et al., 2007
1+9	In	etanol	Rodriguez et al., 2011
1+9	In	-	Fiket et al, 2011
1+9	Rh, Ir	etanol	Martin et al., 2012

Célkitűzés

A céloom két részre tagolódott:

1. Egyrészt szükséges kifejleszteni egy olyan módszert, mellyel roncsolásos minta-előkészítés nélkül megbízhatóan, egyszerűen, gyorsan meg tudom határozni a borok mikroelem-tartalmát. Ehhez a mintát célszerűen 10-szeresére hígítom, a vizes kalibráció mellett kipróbálom az etanolt tartalmazó kalibrációs sort is, emellett a legnagyobb hangsúlyt a megfelelő belső sztenderd kiválasztására helyezem az egyes mérendő elemek esetében. A kiválasztásának legfontosabb szempontja a korrekció mértéke legyen.
2. Ezután háztáji borok elemtartalmát határozom meg, majd a hatályos jogszabályban foglaltakhoz hasonlítom az eredményeket, melyeknél létezik ilyen előírás.

Anyag és módszer.

Oldatkészítéshez és hígításhoz 18,2 MΩ cm ellenállású ionmentes vizet használtam (MilliQ). A mintaként használt borokat 10-szeresére hígítottam így megfelelő mértékben csökkenthető a szerves anyagok mátrixhatása. A mérendő elemek kalibrációs sorai 1000 mg L⁻¹ törzsoldatokból készültek (Scharlau, Barcelona, Spanyolország). A vizes kalibráció mellett készítettem mátrixillesztett kalibrációs sort is, 1,25 V/V%-os etanol-tartalommal, melyet 96%-os törzsoldatból kevertem (GBR Rectapur, VWR International, Fontenay sous Bois, Franciaország). Megvizsgáltam az Y, Rh, In, Te belső sztenderdek korrekcióját is, melyeket 100 ppb (μg L⁻¹) koncentrációban adtam a kalibrálókhoz és a mintákhoz. A korrekció megfelelőségét spike-olással ellenőriztem 8 magyar háztáji boron.

A spike-olás lényege, hogy egy ismeretlen koncentrációjú mintát lemérünk, majd ismert koncentrációban adunk hozzá a meghatározni kívánt elemből, amit újabb mérés követ. Amennyiben az elméletileg hozzáadott koncentrációval kapunk többet a második mintában, abban az esetben a módszer jónak mondható. A spike-visszanyerést az alábbi képlet fejez ki:

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

Minél közelebb van a 100%-hoz a kapott érték, annál kedvezőbb, de 90-110% között elfogadhatónak számít.

A mérésekhez a Thermo Scientific X-Series 2 Quadrupole ICP-MS-t használtam, hexapol ütközési és reakció cellával (CCT) (Bremen, Németország), ütközési és reakciógázként pedig H₂-He 7:93 arányú keverékét alkalmaztam. A mintabevitel Meinhard típusú koncentrikus porlasztóval történt, melyhez egy Peltier hűtésű (2°C), kúp alakú kvarc ködkamra kapcsolódott. A meghatározott izotópok voltak az ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶⁵Cu, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ¹¹¹Cd, ¹³⁷Ba, ²⁰⁸Pb, valamint a ⁸⁹Y, ¹⁰³Rh, ¹¹⁵In és a ¹²⁵Te. A legfontosabb ICP-MS paraméterek a következők voltak: RF generátor: 1400 W, plazma gáz: 13.5 L perc⁻¹, segédgáz: 0.9 L perc⁻¹, porlasztógáz: 0.91 L perc⁻¹, mintafelszívás 0,8 mL perc⁻¹, pole bias: -18.0 V, hexapole bias: -7.8 V, CCT gáz: 6 mL perc⁻¹, ismétlésszám: 3 db, mérési idő 100 ms,

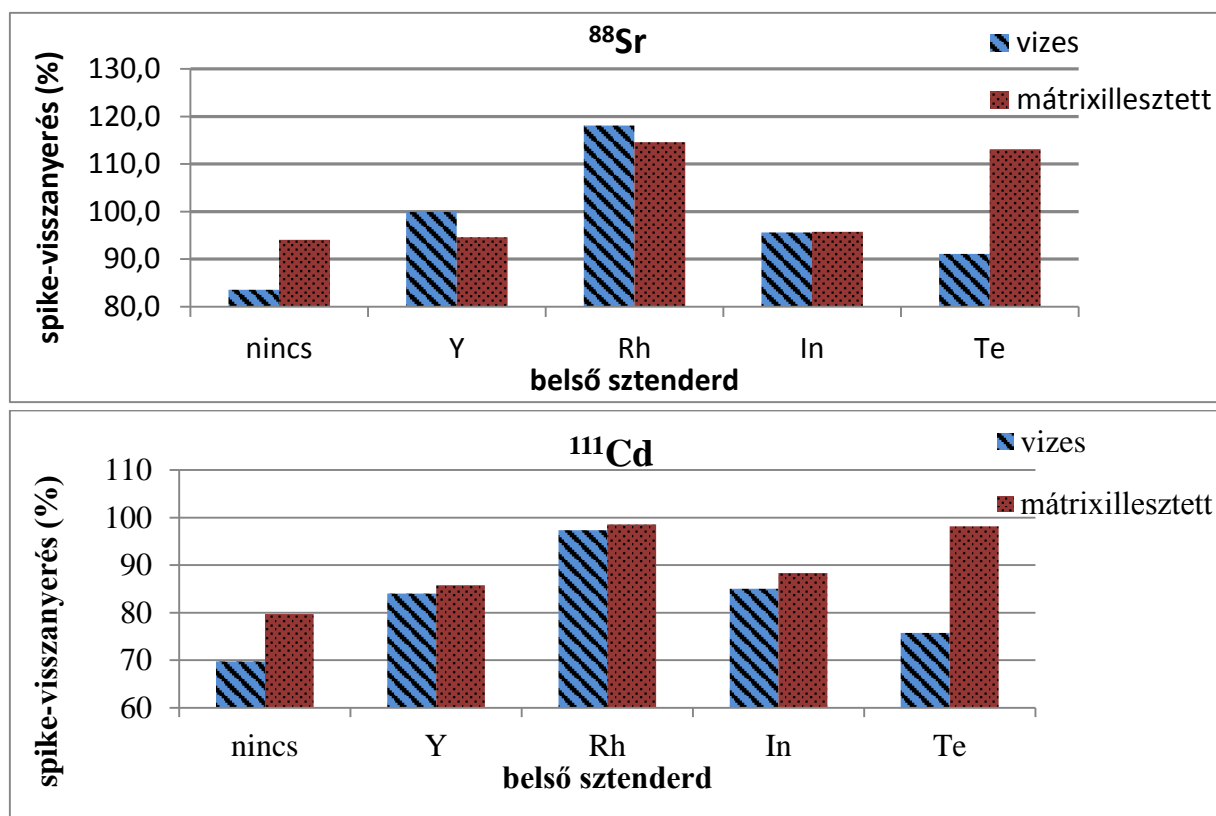
átfutások száma: 5 db. Minden mérést a készülék paramétereinek hangolása előzött meg („tune”), vagyis az ^{59}Co , a ^{115}In és a ^{238}U izotópokat jelmaximumokra, valamint a kettős töltésű ionokat ($\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$) és az oxidok képződését (CeO^+/Ce^+) a legalacsonyabb értékére optimáltam ($<0,02$).

Minták

Hajdúhadházi és környékéről származó, 33 házi vörösbor mintát elemeztem. Ezek feltételezhetően a ház környéki kertben termő szőlőből készült borok lehettek, ahol jellemzően homoktalaj dominál.

Módszerfejlesztés

A legeredményesebb és legszemléletesebb módja a módszer igazolásának a spike-visszanyerés eredményei. Az 1. diagram A és B részén található a belső sztenderdek és a kétféle kalibrációs mód hatása a spike-visszanyerésre, Sr és Cd mért elemek esetében.



1. diagram A és B rész: a stroncium (^{88}Sr) és a kadmium (^{111}Cd) spike-visszanyerésének eredményei (%) különböző belső sztenderdek és kalibrációs módok mellett

Látható, hogy a belső sztenderdek különböző módon korrigálják a spike-visszanyerést. Az elemeket összehasonlítva szabályosság is megfigyelhető a korrekcióban. Vizsgálatom során a Rh jellemzően magasabb visszanyerést eredményezett, míg pl. az Y alacsonyabb eredményeket produkált.

A Cd esetében a Rh belső sztenderddel 100% körüli visszanyerést értünk el, ami az ideális, míg Y-mal 85% körülit. Ugyanakkor Sr elemnél a Rh korrekciója közel 20%-kal

magasabb visszanyerést eredményezett az ideálistól, míg az Y biztosított megfelelő spike-visszanyerést. 10%-nál nagyobb eltérést a vizes, és az etanollal kiegészített kalibráció módja közt mindössze Te belső sztenderd használatakor, ill. belső sztenderd nélküli kiértékelésnél tapasztaltam.

Ezek alapján látható, hogy milyen mértékben befolyásolja az eredményeket a kiválasztott belső sztenderd elem. A megfelelő analit - belső sztenderd pár meghatározása nélkülözhetetlen feladat. Az összes vizsgált elemre vonatkozó spike-visszanyerések értékei a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat a mért elemek spike-visszanyerésének (%) átlaga (\bar{X}), illetve szórása (S) különböző belső sztenderdek és kalibrációs módok mellett

		⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	¹¹¹ Cd	¹³⁷ Ba	²⁰⁸ Pb	
vizes kalibráció	nincs	\bar{X}	70,9	77,0	78,4	76,5	69,8	71,7	62,7	94,7	83,6	69,7	87,9	86,6
		S	2,8	3,3	1,6	6,3	5,9	8,4	12,9	10,4	4,1	7,6	6,4	6,9
	Y	\bar{X}	86,1	94,8	96,1	94,7	84,5	87,8	72,3	109,8	99,9	84,0	107,5	105,4
		S	3,7	6,9	11,6	9,5	7,7	5,8	15,3	13,2	2,6	11,9	11,5	6,7
	Rh	\bar{X}	97,0	106,4	99,5	108,0	90,5	102,4	82,4	129,4	118,1	97,3	118,8	116,3
		S	4,0	5,7	18,4	7,9	10,8	6,7	18,2	14,4	3,1	7,6	5,6	10,5
	In	\bar{X}	85,4	96,4	96,6	100,2	90,8	72,8	70,1	104,4	95,6	85,0	108,4	105,1
		S	4,2	6,6	6,9	16,1	7,3	38,9	15,4	13,4	4,3	7,6	8,1	5,5
	Te	\bar{X}	76,0	82,4	79,0	81,9	73,6	78,8	66,1	102,5	91,1	75,8	93,2	92,2
		S	4,7	5,9	16,1	5,2	7,8	7,3	12,0	15,0	4,2	7,0	5,5	7,6
mátrixillesztett kalibráció	nincs	\bar{X}	80,8	88,4	94,1	89,5	81,8	76,8	80,6	106,0	94,1	79,7	96,6	87,9
		S	3,3	6,4	6,3	10,2	3,6	11,0	13,4	12,6	3,9	7,5	7,6	3,5
	Y	\bar{X}	85,9	93,2	96,1	96,0	89,1	84,3	79,7	106,3	94,6	85,8	101,6	93,3
		S	5,0	8,8	8,6	14,3	7,3	6,8	13,3	15,3	2,5	16,2	12,6	3,2
	Rh	\bar{X}	98,8	107,0	89,8	106,9	100,2	97,5	94,4	124,7	114,6	98,5	110,4	105,2
		S	4,8	9,4	21,3	9,4	8,5	7,2	16,1	13,6	3,3	10,8	4,0	5,4
	In	\bar{X}	90,8	97,2	90,5	106,9	105,8	106,4	79,3	106,6	95,8	88,4	103,7	96,7
		S	5,3	9,6	13,4	28,4	23,8	55,6	13,2	18,7	5,5	12,0	7,8	3,5
	Te	\bar{X}	98,2	104,2	89,2	104,4	99,7	95,5	92,5	123,4	113,1	98,1	108,4	103,5
		S	6,3	9,2	21,6	7,5	10,7	10,1	15,0	14,7	4,8	11,5	6,0	7,4

Zöld háttérszínnel vannak kiemelve a 90 és 110% közötti visszanyerési átlagok, melyek a legideálisabbnak mondhatóak. Látható, hogy nincsen olyan belső sztenderd, egyfajta kalibrációs mód mellett, mely minden mérendő elemnél ki lenne emelve, sőt bizonyos esetben jelentős eltérések mutatnak a 100%-tól.

Belső sztenderd nélküli értékelés vizes kalibrációval egyáltalán nem ajánlott a legtöbb esetben (kivéve Rb), ugyanakkor a mátrixillesztéssel alkalmassá tehető Rb, Sr és Ba mérésére.

Az Y belső sztenderd a 12 elemből 7 esetben eredményezett megfelelő eredményt, a mátrixillesztés pedig szinte egyáltalán nem változtatott ezeken.

A szakirodalomban leggyakrabban (sokszor egyedüli belső sztenderdként) alkalmazott Rh mátrixillesztés nélkül a spike-visszanyerések eredményei alapján nem a legideálisabb Zn, Rb, Sr, Ba és Pb meghatározásra, de mátrixillesztés mellett sem ajánlott Rb, Sr és Ba mérések.

Az In-ot is előszeretettel alkalmazzák a szakirodalomban, ugyanakkor néhány esetben nagy szórást mutattak a visszanyerések. Abban az esetben tudnám csak javasolni, amennyiben egy mérendő elemre csak ez a belső sztenderd szolgáltatná a legjobb eredményeket, ám mivel láthatóan nincs ilyen elem a kiválasztottak közül, így nem tartom ideális választásnak.

A Te viselkedése nagy eltérést mutat vizes és mátrixillesztett kalibráció mellett, ugyanis azon elemek közé tartozik, melyeknél széntartalom (etanol) jelenléte mellett fokozódik az ionizáció mértéke. Emiatt érdemes külön értékelni. Vizes kalibráció mellett viszonylag kevesebb elemre ideális, ugyanakkor ezekre kifejezetten ajánlottnak tartom. Ilyen a Rb, Sr, Ba és az Pb. Etanolos kalibrációt alkalmazva más elemek mérésére válik alkalmassá. Ugyanakkor a Ba és az Pb átfedést mutat a két kalibrációs mód között.

Mivel nincs egyetlen olyan belső sztenderd egyetlen kalibrációs mód mellett, mely alkalmas lenne az összes elem mérésére, ezért ki kellett választani a legideálisabb mérendő elem-belső sztenderd párokat adott kalibrációnál. Ideális belső sztenderd választás lehet vizes kalibrációval a Rh, etanolos kalibráció mellett pedig a Rh, ill. Te használata a legtöbb elemre (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn Cd, Ba, Pb). Ugyanakkor a Rb és Sr meghatározására vizes kalibráció mellett a Te vagy Y belső sztenderdet, etanolos kalibrációval pedig az Y-ot tartom legalkalmasabbnak. Mivel a későbbiekben időt és költségeket lehet spórolni egyetlen kalibrációsor elkészítésével, javaslom az mátrixillesztett kalibrációsor megtartását. Belső sztenderdként pedig a Fe, Rb és Sr elemekre az Y, a többi mérendő elemre pedig a Te belső sztenderd használatát. A kiértékeléshez ajánlott és használt beállításokat a 3. táblázat foglalja össze.

3. táblázat: a kiválasztott kiértékelés módja kalibráció és belső sztenderdek szerint az egyes mérendő elemeknél

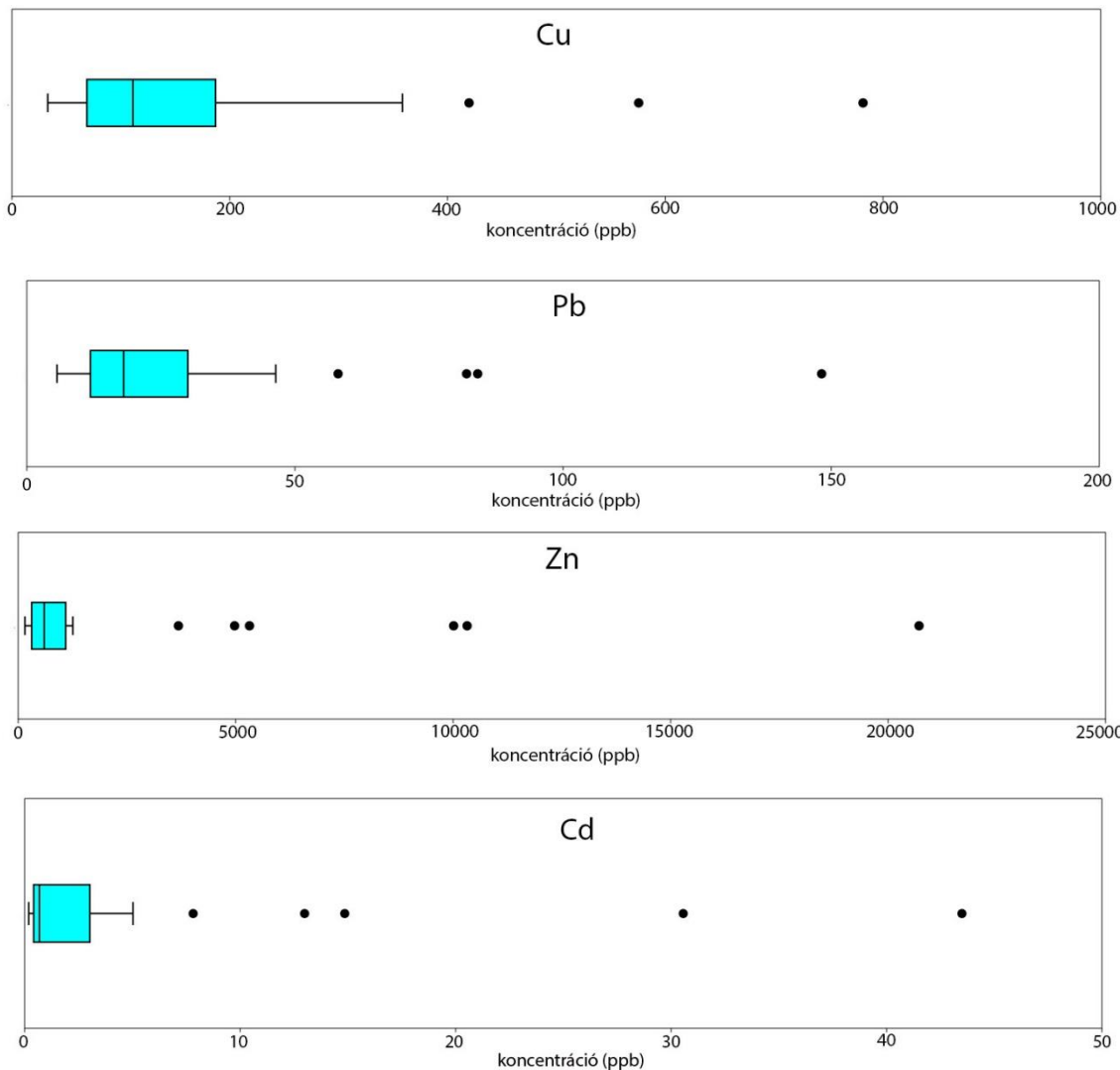
mért elem	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Ba	Pb
belső sztenderd	Te	Te	Y	Te	Te	Te	Te	Y	Y	Te	Te	Te
kalibráció	mátrixillesztett											

A módszer alkalmazása

Hajdúhadházi és környékéről származó, 33 háztáji bormintában vizsgáltam a fent említett módszerrel az elemek mennyiségét. „Box plot” formátumban ábrázoltam azon elemek mért koncentrációit, melyekre egészségügyi határérték is vonatkozik. Az egészségügyi határértékeket a 4. táblázat foglalja össze. A kék téglalap két függőleges oldala a minták 25-75%-os kvartiliséit jelöli, a téglalapban függőlegesen elhelyezkedő vonal pedig a mediánt jelenti. A téglalaptól vízszintes irányban kinyúló vonalak az efölé, ill. alá nyúló értékeket jelölik, melyek hossza maximum a téglalap hosszának 1,5-szerese. Ezen kívül különálló pontként vannak ábrázolva a minták.

4. táblázat: A 17/1999. (VI. 16.) EüM rendelet és a International Organisation Of Vine And Wine (OIV) (2012.) 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. diagram A, B, C és D rész: a réz (Cu), az ólom (Pb), a cink (Zn) és kadmium (Cd) koncentrációi a bormintákban

Az ólom és a réz koncentrációja a minták egyikében sem lépte túl a megengedett egészségügyi határértéket (Pb: 200 ppb, Cu: 10000 ppb). Ugyanakkor az OIV ólomra vonatkozó maximális határértékének (150 ppb) közelében található egy minta, annak 148,2 ppb koncentrációjával.

Cinknél 2 minta a 10000 ppb koncentrációjú határérték közelében található, ugyanakkor egy minta, több mint kétszeres cink koncentrációjával egyértelműen túllépi azt.

Kadmiumnál az egészségügyi határérték 20 ppb, melyet két minta lépett túl 30,6 és 43,5 ppb értékükkel.

Összességében látszik, hogy a 33 bormintából 2-ben egyértelműen magasabb a kadmium, egy esetben pedig a cink koncentrációja, illetve 2 minta esetében a határérték közelében mértem annak cink koncentrációját. Mivel nem volt átfedés a két halmaz közt, így elmondható, hogy 33 esetből 3 minta volt egészségügyileg kifogásolható (~9%), azok Cd és Zn tartalma miatt. Mivel feltételezhetően nem talaj eredetű szennyeződésről van szó, valószínűbb a technológiai ok. Ez felhívja a figyelmet a gondos eszköz- és gyümölcscsel érintkező felület megválasztására a szőlő feldolgozása során.

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” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

Irodalomjegyzék

1. Bertalan É. (2006): Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria. In: Az elemanalitika korszerű módszerei. Szerk. Zárny Gy. Akadémiai Kiadó, Budapest. 225-283.
2. Fiket, Ž., Mikac, N., Kniewald, G. (2011): Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry* 126, 941-947.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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-oo-TOF-MS) for multi-element analysis of food and beverages. *Food Chemistry* 129 (3) 1287-1296.
7. Igleasias, M., Besalú, E., Anticó, E. (2007): Internal standardization-atomic spectrometry and geographical pattern recognition techniques for the multielement analysis and classification of Catalanian red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 219-225.
8. 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.
9. 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.
10. Mitra, S. (2003): Preparation of samples for metal analysis. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons. New Jersey, USA. 227-270.
11. Pérez-Jordán, M.Y., Soldevila, J., Salvador, A., Pastor A., de la Guardia, M. (1999): Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1), 33-39.
12. Pohl, P. (2007) What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry* 26 (9), 941-949.
13. Rodriguez, 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.
14. Thomas, R. (2008): *Practical Guide to ICP-MS, A Tutorial for Beginners, Second Edition*. Taylor & Francis Group, New York, USA. 347.