



Újabb eredmények a borok nyomelemtartalmáról
doktori (PhD) értekezés

Murányi Zoltán

Debreceni Egyetem
Debrecen, 2002.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. A BORRÓL (IRODALMI ÁTTEKINÉS)	3
2.1. A BOR TÖRTÉNETE.....	3
2.2. A BOR ÉS EGÉSZSÉG	3
2.3. A BOR KÉMIAI ÖSSZETÉTELE	6
2.3.1. A bor összetételéről általában.....	6
2.3.2. A bor fémtartalmáról.....	9
2.3.3. A borokban található fontosabb fémek jellemzése	13
2.3.3.1. Kálium.....	13
2.3.3.2. Nátrium	13
2.3.3.3. Magnézium.....	14
2.3.3.4. Kalcium.....	15
2.3.3.5. Vas	16
2.3.3.6. Réz	16
2.3.3.7. Mangán.....	17
2.3.3.8. Cink.....	18
2.3.3.9. Króm	19
2.3.3.10. Alumínium	20
2.3.3.11. Ólom.....	21
2.4. SZŐLŐ, MUST, BOR FÉMTARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁRA ALKALMAS MÓDSZEREK.....	24
2.4.1. Összes fémtartalom meghatározása.....	25
2.4.1.1. Optikai módszerek.....	25
2.4.1.2. Elektrokémiai módszerek	26
2.4.2. Mintaelőkészítési módszerek	27
2.4.3. A bor összes fémtartalom-meghatározására leggyakrabban alkalmazott technikák.....	30
2.4.2. Speciációs vizsgálatok a boranalitikában	33
3.1. BOROK ÖSSZES FÉMTARTALMÁNAK VIZSGÁLATA	38
3.1.1. Az összes fémtartalom meghatározása során alkalmazott módszerek....	38
3.1.1.1. Mintavétel	38
3.1.1.2. Mintaelőkészítés.....	39
3.1.1.2.1. Nagynyomású roncsolás	39
3.1.1.2.2. Atmoszférikus roncsolás	40
3.1.1.3. Mérési körülmények.....	42
3.1.1.3.1. Spectro gyártmányú Spectroflame típusú ICP-AES készülék	42
3.1.1.3.2. ARL 3410 típusú ICP AES.....	42
3.1.2. A fémkomponensek elsődleges koncentrációjának meghatározása.....	44
3.1.2.1. Korábbi vizsgálatok.....	44
3.1.2.1.1. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés.....	45
3.1.2.1.2. Vizsgálati eredmények	47
3.1.2.2. Új eredmények	48
3.1.3. A borászati technológia másodlagos fémkoncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálata.....	50
3.1.3.1. A mérés célja, minták leírása.....	50
3.1.3.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés.....	51

3.1.3.3. Eredmények értékelése.....	52
3.1.4. <i>Az érlelődény másodlagos fémkoncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálata</i>	65
3.1.4.1. A mérés célja, minták leírása.....	65
3.1.4.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés.....	66
3.1.4.3. Eredmények értékelése.....	66
3.2. SPECIÁCIÓS VIZSGÁLATOK	72
3.2.1. <i>Fizikai (önológiai) speciáció</i>	72
3.2.1.1. Fémek fizikai speciációja különböző borokban.....	73
3.2.1.1.1. A mérés célja, minták leírása.....	73
3.2.1.1.2. Mintavétel, mintaelőkészítés	74
3.2.1.1.3. Eredmények értékelése.....	75
3.2.1.2. A fémek önológiai speciációjának változása a bor készítése során	83
3.2.1.2.1. A mérés célja, minták leírása.....	83
3.2.1.2.2. Mintavétel, mintaelőkészítés	83
3.2.2. <i>A bor labilis vas(II)-tartalmának meghatározása</i>	88
3.2.2.1. A módszer bemutatása.....	90
3.2.2.2. Különböző technológiával készített borok vas(II)-tartalmának vizsgálata	93
3.2.2.3. Vas(II)-tartalom változása a bor érése során	95
3.2.2.3. A levegőztetés hatása a bor vas(II)-tartalmára.....	97
3.3. AZ EREDMÉNYEK STATISZTIKAI ELEMZÉSE	99
4. ÖSSZEFOGLALÁS	105
5. IRODALOMJEGYZÉK.....	109
5.1. FELHASZNÁLT IRODALOM	109
5.2. A TÉMAKÖRBEN MEGJELENT PUBLIKÁCIÓIM	120
5.3. A TÉMAKÖRBEN TARTOTT ELŐADÁSAIM	121

1. Bevezetés

E dolgozat témája, a bor, már évezredek óta az emberiség kedvelt élvezeti cikkei közé tartozik, de sokkal több is annál; része mindennapjainknak, ünnepeinknek, és a hozzá fűződő kultuszokon, valamint hiedelmeken túl ma már a tudomány is elismeri jelentőségét az egészséges táplálkozásban, illetve életmódban. Kultúrtörténete során mind készítését, mind érzékszervi minősítését "művészi fokra" fejlesztették az egyes borvidékek vezető szakemberei, régi fényét azonban csak akkor nyerheti vissza teljesen, ha az egészségügyi normák betartásán túl a borászat alapvető problémájára, a fajta- és eredetvédelem kérdésére is sikerül megfelelő, azaz kellően objektív megoldást találni.

A kémia tudománya csak a múlt században kezdett érdeklődni a bor összetétele és a keletkezése során lejátszódó kémiai folyamatok iránt. Az élelmiszertechnológia és a műszeres analitika robbanásszerű fejlődése következtében a borról – és keletkezéséről – szerzett tudásunk zömére az elmúlt harminc évben tettünk szert. E tudás azonban koránt sem teljes, ami érthető is, hiszen a bor – melyet joggal neveznek az "oldatok királyának" – számtalan folyamat eredményeként keletkezik és érik különleges illat- és ízhatású folyadékká, mely hatások létrehozásáért több ezer komponens komplex hatása a felelős. Az analitikus feladata tehát jelentős, hiszen a fent említett anyagok túlnyomó része igen kis mennyiségben van jelen, viszont a bor tökéletes megismeréséhez minden komponens minőségi és mennyiségi ismerete szükséges.

Ezen kutatásoktól remélhetjük a fentebb említett feladatok megoldásán túlmenően a szőlészeti- és borászati technológia javítását (a szennyező források felderítése lehetővé teszi kiszűrésüket, a lejátszódó

változások mélyebb megismerése révén pedig finomabban leszünk képesek a számunkra legkedvezőbb irányba „terelni” azokat), a bor egészségvédő hatásáért felelős komponensek meghatározását, hatásuk mechanizmusának tisztázását.

Vizsgálatainkkal e megismerési folyamathoz kívánunk adalékokkal szolgálni néhány egészségügyi (Cu, Cd, Pb, Zn) illetve technológiai (Fe, Ca, Al) szempontból jelentős fém tekintetében. Kutatásainkat két világhírű hazai borvidék (az Egri és a Tokaji) tradicionális fajtáiból hagyományos illetve új, kísérleti technológiákkal készített borokon végeztük. Munkánk során vizsgáltuk a fent említett fémek ionjainak – illetve vegyületeinek – migrációját (must-bor rendszerben), borba jutásuk módját, fizikai, kémiai formáikat és azok mennyiségének alakulását a bor keletkezése, érése során. Vizsgálatokhoz megfelelő mintavételi és előkészítési eljárásokat dolgoztunk ki, s a mérési körülményeket optimaltunk. Eredményeink kiértékeléséhez statisztikai módszereket alkalmaztunk.

2. A borról (Irodalmi áttekinés)

2.1. A bor története

A szőlészet és borászat kialakulása egybeesik a tudatos mezőgazdasági termelés kezdeteivel. Az első szőlőmagvakat már a későkőkori leletek társaságában megtalálták [1]. Ebből az úgynevezett ligeti szőlőből (*Vitis silvestris*) fejlődött ki több ezer év természetű munkája során a kerti szőlő (*Vitis vinifera*). Ezen fajok őshazája, így a szőlészeté is Transzkaukázia (a mai Törökország, Irán és Örményország területe), ahonnan eljutott a világ összes szőlőtermelésre alkalmas területére (az északi szélesség 30°-50° és a déli szélesség 20°-40° közötti területe) [2].

A bor több mint ötezer éves töretlen karrierje annak tudható be, hogy úgyszólván minden kultúrában központi (gyakran misztikus) szerephez jutott. Mi sem példázza ezt jobban, mint maga a név: a bor szavunk hun eredetű, és eredetileg Isteni jelzőként alkalmazták [4].

A magyar nép borral való kapcsolata sem újkeletű: honfoglaló őseink a Kárpát-medencében közel ezer éves szőlő- és borkultúrát találtak, melyet az itt élő avarok és kelták ápoltak. Saját borkultúrájuk azonban még ennél is régebbi időkben gyökerezik, hiszen vándorlásaik során érintették a szőlő őshazáját, ismereteikre “első kézből” tettek szert [4].

2.2. A bor és egészség

Az emberiség már régtől fogva “érzi”, hogy a borfogyasztás egészséges; a Talmudban például ez olvasható: “A bor a gyógyszerek legjobbika, amikor a bor hiányzik, szükség lehet orvosságra”. Szent

Ágoston pedig a következőket mondja: “A bor az embert sokszor segíti. Erősíti a gyenge gyomrot, felfrissíti a lankadó erőt, gyógyítja a test és a lélek sebeit, elűz bánatot és szomorúságot, örömet okoz és barátok között kedvet éleszt a beszélgetésre.”

A leghíresebb orvosok is osztották ezt a véleményt: Hippokrates (i.e. 450-377) a bor jótékony hatását “Földjei”-nek, azaz szerves alkotóinak tulajdonította. Paracelsus (1494-1541) pedig így ír: „...Igyál bort, és egészséges leszel!” [5] Nem árt azonban egy másik mondását is szem előtt tartanunk, ha a bor hatásairól tárgyalunk: “Minden méreggé válhat, mert a mennyiség az, ami azt méreggé teszi”.

A közelmúltban uralkodóvá vált nem megfelelő borfogyasztási kultúra, valamint a bor többi szeszes itallal való azonosítása jócskán “megtépázta” a jótékony hatásába vetett hitet, ám az elmúlt évek kutatásai egyértelműen igazolni látszanak több évezred tapasztalatát. Széles körű statisztikai vizsgálatok bizonyították, hogy a bort (különösen a vörösbort) fogyasztók körében kisebb a szív- és érrendszeri megbetegedések [6,7,8], sőt a rákos megbetegedések valószínűsége is [9,10]. Ezen hatások elsősorban a bor bizonyos szerves komponenseinek tulajdoníthatók (pl. resveratrol), de nem elhanyagolható a fémkomponensek jótékony hatása sem [5,10,11]. Ezt hivatott alátámasztani a 1. táblázat, melyben néhány táplálékkiegészítő készítmény és egy átlagos vörösbor (egri Zweigelt) fémtartalmait láthatjuk:

1. táblázat: Táplálékkiegészítő készítmények és bor fémtartalma

fém	készítmény I. (mg/tabletta)	készítmény II. (mg/tabletta)	készítmény III. (mg/tabletta)	Bor (mg/0,1 liter)
Kalcium	162	37,5	36	16
Kálium	40	-	2	85
Vas	18	7	28	1,2
Magnézium	100	5	3	10
Réz	2	0,115	0,45	0,05
Cink	15	0,05	-	0,3
Kobalt	-	0,1	0,04	0,0015
Mangán	2,5	0,115	0,5	0,35
Molibdén	0,025	0,05	0,1	0,001
Króm	0,025	-	-	0,003
Szelén	0,025	-	-	0,0001

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a bor fémek tekintetében jó táplálékkiegészítőnek mondható. Nem feledkezhetünk meg azonban azokról a fémekről sem, amelyek élettani hatása kedvezőtlen (ólom, higany, kadmium) és amelyek szintén megtalálhatók a borban, de az ezekre vonatkozó eü. szabványok [38] szavatolják, hogy a bor biztonságosan fogyasztható.

Fentiek tudatában különösen elkésérítő, hogy hazánkban az elmúlt negyedszázadban felére csökkent az egy főre jutó borfogyasztás és megduplázódott az égetett szesz fogyasztása [8]. Bizonyosan ennek is betudható, hogy ezen időszak alatt jelentősen növekedett a szív- és érrendszeri megbetegedésben elhalálozók aránya. E tendencia

visszafordítása kell hogy legyen a táplálkozási szakemberek egyik legfontosabb feladata. A sikert azonban számos tényező befolyásolja: fel kell lépni a borhamisítás ellen, a minőségi borokat szélesebb rétegek számára kell elérhetővé tenni, még jobban meg kell ismerni és ismertetni a bor egészségvédő anyagait és azok hatásának mechanizmusát. E munkában a kutatókon, gazdasági szakembereken kívül jelentős szerep vár a pedagógusokra is, az oktatás minden szintjén.

2.3. A bor kémiai összetétele

2.3.1. A bor összetételéről általában

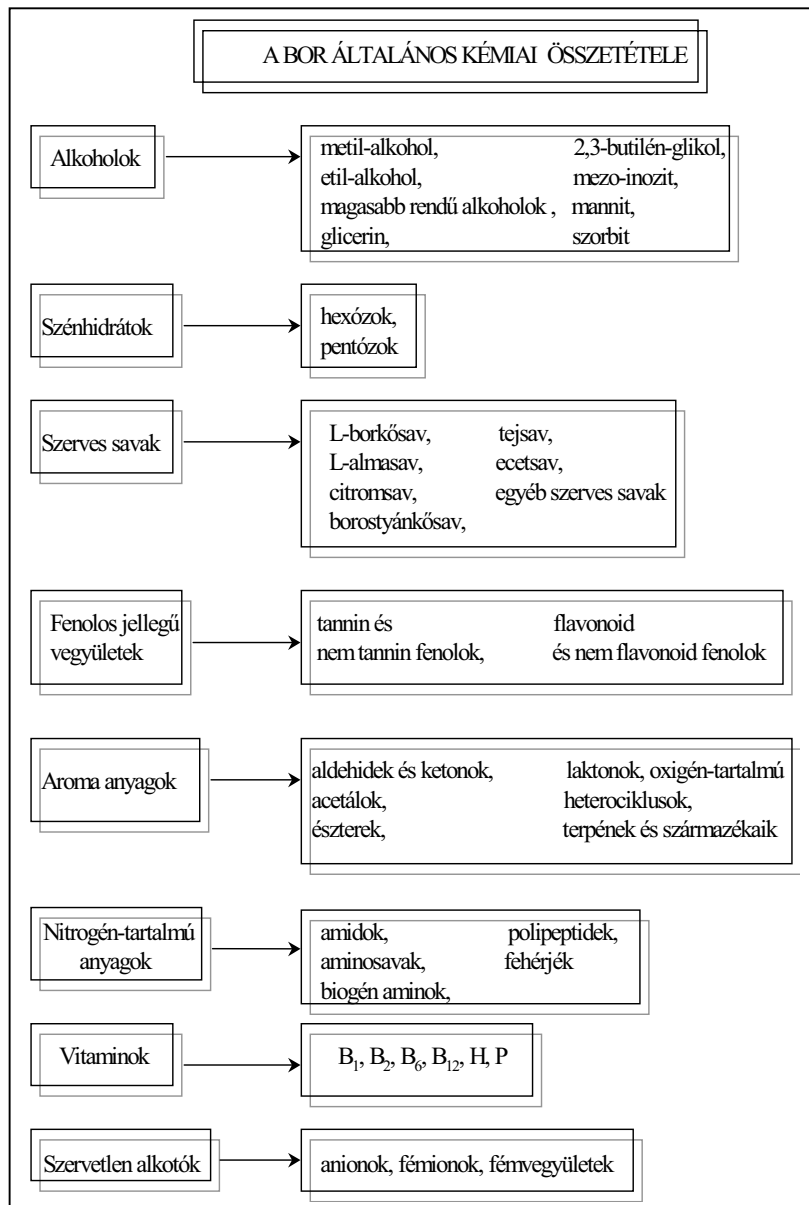
A bor definíciója szinte minden – a szőlő- ill. bortermelesben érintett – ország törvényeiben megtalálható. Például az Európai Unió Nemzetközi Szőlészeti és Borhivatala által 1978-ban kiadott “A borászati technikák nemzetközi kódexé”-ben található meghatározás: *A bor kizárólag az az ital, amely frissen préselt, vagy nem préselt szőlőből vagy szőlőmustból teljes vagy részleges alkoholos erjedéssel keletkezik, és alkoholtartalma minimum 8,5 %(v/v)* [1]. Más szempontok alapján: *A bor a különböző Vitis fajok – főként a termesztett Vitis vinifera – gyümölcséből erjesztett termék...* [13]

Ismét újabb szempont – jelen dolgozat szempontjából leglényegesebb – a kémiai összetétel: *A bor nagy számú komponens – valódi ill. kolloidális – alkoholos-vizes oldata* [1]. A bor folyton változó, érzékeny egyensúlyi rendszer, komponenseinek számát jelenleg 2000-2500-ra becsülik [1].

A borban levő szerves és szervetlen komponensek minőségi és mennyiségi viszonyait – azaz a bor minőségét – meghatározó legfontosabb tényezők:

- a termőhely
- a szőlő fajtája és érettsége
- a szőlőültetvény kora
- a szőlőművelés módja
- évjárat (mikroklimatikus viszonyok)
- a szüret időpontja
- a bor előállításának technológiája
- erjesztési,
- tárolási,
- érlelési körülmények

A borban előforduló vegyületek többféle szempont szerint csoportosíthatók, például kémiai összetételük (vegyülettípus) mennyiségük, származásuk, keletkezésük módja vagy hatásuk alapján. Most tekintsük át a legkézenfekvőbb szempont, a kémiai összetétel alapján történő csoportosítást. A főbb csoportokat és fontosabb képviselőiket az 1. ábra tartalmazza [1,3].



1. ábra

2.3.2. A bor fémtartalmáról

Az irodalom több mint ötven szervesen alkotót tart számon borokban (természetesen ez az adat csak az egyszerű ionokra vonatkozik és nem veszi figyelembe azt a tényt, hogy ezen ionok igen sokféle komplex vegyület formájában fordulhatnak elő).

Mennyiségét tekintve az összes szervesen anyag jelentősebb alkotórésze a bornak: a hamvasztási maradék mennyisége alapján 2-5 g literenként, ami az extrakt (azaz – az illó komponenseket leszámítva – a bor összes oldottanyag-tartalma) kb. 10%-át jelenti [1,14,15].

A szervesen komponensek csoportosítására többféle lehetőség kínálkozik:

- az elemek kémiai minősége alapján: fémes és nemfémes elemek (e dolgozat főképp a fémes komponensek vizsgálatát tartalmazza, így a későbbiekben a csoportosítás során is csak ezeket vesszük figyelembe),
- az elemek mennyisége alapján Eschnauer [14,15] a következő csoportokat állapítja meg:

1. Főelemek (ásványi anyagok) – mennyiségük 10-1000 mg/l tartományba esik;
2. Nyomelemek – koncentrációjuk 1 mg/l, vagy ez alatti ("ppm tartomány").
3. Ultranyomelemek – mennyiségük 1 µg/l, vagy ez alatti ("ppb tartomány").

A borban főelemeként három fém szerepel (kálium, kalcium, magnézium), bár Eschnauer a nátriumot is ide sorolja. Szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy az idézett csoportosításból egy koncentráció-

tartomány (1-10 mg/l) kimaradt, pedig néhány fontos fém összmenyisége e koncentráció-tartományba esik (nátrium, vas, mangán).

A nyomelemek közé (ide értve az 1-10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ koncentrációban előforduló elemeket is), mintegy húsz-huszonöt fém tartozik, melyek az összes szervetlenanyag-tartalom kb. 1 %-át teszik ki. Számát tekintve hasonlóan népes az ultranyomelemek csoportja, mennyiségük azonban az összes szervetlen anyagnak mindössze 0,001 %-a.

További fontos információkhoz juthatunk, illetve finomíthatjuk a bor fémtartalmáról alkotott képünket, ha megvizsgáljuk borba jutásuk lehetséges módjait, illetve azt, hogy egyes esetekben milyen a megoszlás ezen módozatok között. Eschnauer [14,15] az adott elem összes mennyiségét (normál koncentráció) két alapvető részre osztja, az elsődleges (természetes) és a másodlagos (kontaminációs) koncentrációra.

Az elsődleges elemtartalom azt a mennyiséget jelenti, ami a szőlőből kerül a mustba, illetve a borba. Könnyű belátni, hogy a szőlőszembe kerülő mennyiség arányos a növény által felvett (felvehető) mennyiséggel, amit a termőtalaj minősége, és a szőlőtermesztés során alkalmazott szerek (növényvédőszer, trágya) határoznak meg. Szerencsés esetben az összes fémtartalom zömét az elsődleges koncentráció képezi, de sohasem kizárólagosan, így meghatározása nehézségekbe ütközik.

Másodlagos koncentráció a bor elemtartalmának azon része, amely nem a szőlő tápanyagfelvétele útján jut a szőlőszembe, majd végül a borba. Forrásai két fő csoportba sorolhatók:

1. Természetes források. Ide tartoznak pl. a tengerek, sósvízű tavak, vulkáni tevékenység, egyéb természetes emisszió. Az e forrásból

származó elemtartalom gyakorlatilag elkerülhetetlen, és nagysága a termőterület geológiai környezetétől függ.

2. Mesterséges (humán) források. A másodlagos elemtartalom azon részét okozzák, mely közvetve vagy közvetlenül az emberi tevékenység eredményeként kerül a borba. A mesterséges források a következő főbb csoportokba sorolhatók:

a/ Ipari termelés: Elsősorban a fémkohászat, cement- és téglagyártás, bányák, széntüzelésű erőművek, közúti forgalom. A terhelés mértéke ismét a kibocsátó források távolságától és a kibocsátás mértékétől függ. (Utóbbi csökkentése által csökkenthető a borba kerülő másodlagos fémtartalom; az ilyen jellegű kibocsátás csökkentése egyébként is közös érdekünk.)

b/ Szőlészeti és borászati technológia: A szőlészeti technológia szennyező forrásai között említésre méltók az alkalmazott növényvédő- és rovarölő-szerek, továbbá az alkalmazott gépek által kibocsátott fémvegyületek. A borászati technológia munkafolyamatai a szüret, a must- illetve borkészítés, a bor kezelése, tárolása, szállítása. Eközben a must illetve a bor érintkezik az alkalmazott eszközökkel, edényzettel és ezekből – anyaguktól, minőségüktől, valamint a kontaktidőtől függően – fémeket old(hat) ki. E területeken látszik a legnagyobb esély a másodlagos fémtartalom csökkentésére, a megfelelő anyagú, illetve megfelelően kezelt felületű eszközök alkalmazásával.

c/ Borhamisítás: fémtartalmú adalékanyagok alkalmazása esetén.

Több megfigyelés bizonyítja, hogy bizonyos jelenségek, például opálosodás, zavarosodás mértéke nem a borban lévő összes

fém mennyiséggel arányos [94,94/3,95]. Felmerül tehát egy adott fém esetében a további “finomítás” igénye; azaz az adott fém specieszeinek meghatározása. A bor rendkívül bonyolult kémiai összetétele és a benne fennálló érzékeny egyensúlyok sokasága miatt e feladat nagyon nehéz, és megoldása – gyakorlati szempontból – gyakran szükségtelen. A borászati szempontból lényeges kérdések megválaszolásához általában elegendő az összes fémtartalmat bizonyos szempontok szerint felosztani (ökológiai speciáció [14]). Ilyen szempontok lehetnek például:

- oxidációs állapot (vas(II)/vas(III) arány)
- komplexeinek stabilitása: ionos, labilis, nagy stabilitású (az első két kategória a szabad, a harmadik a kötött fémtartalmat jelenti) [16,18]
- “fizikai forma” szerint: valódi oldatban lévő, kolloidokhoz kötött, ülepedő szilárd fázishoz kötött [19]

Az eddigiekből kiolvasható, hogy a bor fémtartalma szempontjából kiemelkedő fontosságú

- a) a termőhely (a talajból felvehető fémmennyiség, valamint a környezet szennyezőforrásai),
- b) az alkalmazott szőlészeti és borászati módszerek, eszközök (a fentebb említett hatásokon túl például a héjon erjesztett vörösborok fémtartalma nagyobb [1], az alkalmazott derítőszeresek egyes fémek mennyiségét csökkentik, másokét növelik [20,21]),
- c) az évjárat (száraz, meleg időjárás esetén – a szőlő kisebb tápanyagfelvétele miatt – kisebb lesz a bor fémtartalma [1]).

E nehezen szétválasztható hatások együttesen alakítják a bor fémtartalmát.

2.3.3. A borokban található fontosabb fémek jellemzése

2.3.3.1. Kálium

Átlagos mennyisége európai borokban 370-1160 mg/l [15,22,23], míg hazaiakban 550-1800 mg/l [24,25]; egriekben 800-1200 mg/l [26] átlagértékeket találtak.

A bor káliumtartalmát főleg a szőlő illetve must káliumkoncentrációja határozza meg, mennyiségét kismértékben az élesztők, valamint a borkő kiválás (kálium-hidrogén-tartarát) csökkenti [1,3,27]. Ez a csökkenés egyes borok esetében 5-20%-os a mustokhoz képest, de vannak esetek, amikor növekedés tapasztalható [25]. Ennek oka az eltérő kezelésben keresendő: pl. a kékderítés (kálium-hexaciano-ferrát(II) hozzáadása) káliumbevitelt jelent, míg a derítőszer általában csökkenti a káliumtartalmat. (Bentonit esetében kb. 20 mg/l [28], perlit alkalmazásánál 60-90 mg/l [20] csökkenést detektáltak.) A magas káliumkoncentrációért felelős lehet a túlzott mértékű műtrágyázás is [1]. A vörösborok általában nagyobb mennyiségű káliumot tartalmaznak [23].

A hamisított borok (törköly-, seprőbor) káliumtartalma lényegesen alacsonyabb, mint az azonos fajta mustjából készített boré [25].

2.3.3.2. Nátrium

A bor oldott nátriumtartalma lényegesen alacsonyabb, mint a káliumtartalma (5-25 mg/l [29], leggyakrabban 8-15 mg/l [1]), ami érthető, hiszen a káliumhoz hasonlóan a nátrium koncentrációját is elsősorban a szőlő elemtartalma határozza meg; a szőlőben – mint a növényekben általában – a káliumtartalom jóval nagyobb, így a mustba,

illetve a borba is ebből kerülhet nagyobb mennyiség. Ebből következően a nátriumszegény diétát tartók számára a bor fontos káliumforrásként szolgálhat.

A természeti környezet a nátriummennyiséget lényegesen megváltoztathatja, pl. tengerközeli szőlők borának nátriumtartalma a normálisnak a tízszeresét is meghaladhatja [30,31].

A borokban valamelyest több nátrium található, mint a mustjukban [3,25], hiszen gyakorlatilag nincs a nátriumkoncentrációt csökkentő tényező, sőt pl. a bentonitos derítés növeli a nátrium mennyiségét [20,21].

Seprő- és törkölyborok nátriumtartalma jelentősen nagyobb, mint a mustból készítettéké [25]. Emiatt a magas nátriumtartalom és vele egyidejűleg alacsony káliumszint (K/Na-arány kisebb mint húsz) borhamisításra ill. nem megengedett kezelésre utal.

2.3.3.3. Magnézium

Átlagos mennyisége borokban 60-140 mg/l [15], hazai (egri) boroké 65-95 mg/l [26].

Mennyisége a mustéhoz képest nem csökken [1,3], sőt általában növekedés tapasztalható [20,25,32]. Ezt is okozhatja a bentonitos derítés [20]. A hamisított borok, különösen a seprőbor magnéziumtartalma lényegesen alacsonyabb az átlagosnál (annak csupán 40-50 %-a) [33].

A fehérborok, valamint a száraz évjáratú borok magnéziumtartalma általában kisebb [1].

2.3.3.4. Kalcium

A borok oldott kalciumtartalma átlagosan 70-120 mg/l [15], a fehérboroké 60-100 mg/l, a vörösboroké 60-140 mg/l [1]. A kalcium mennyisége elsősorban borstabilitási szempontból lényeges, hiszen a kalciumion a bor szerves savainak egy részével csapadékot képez, melyeknek oldhatóságát az alkoholtartalom növekedése tovább rontja [27]. Ezáltal zavarosodás léphet fel, melynek veszélyével 80 mg/l kalciumtartalom felett számolnunk kell [30,34].

A fenti folyamatok magyarázzák, hogy a mustok kalciumtartalma általában nagyobb, mint a boré. Bár a derítőszer, pl. bentonit alkalmazása 10-15%-kal is növelheti a bor kalciumtartalmát [20]. A ritkábban alkalmazott kalcium-karbonátos savtompítás következtében ennél jóval nagyobb (50-100%-os) növekedés is bekövetkezhet [23].

A kalcium és magnézium közös hatása, hogy viszonylag nagy mennyiségük és kétszeres pozitív töltésük által növelik az ionerősséget, így elősegítik a kolloidok kicsapását, azaz a bor tisztulását [3,27].

A másik két alkáliföldfém – a földkéreghez hasonlóan – jóval kisebb mennyiségben fordul elő a borban: a stroncium 0,12-6,5 mg/l, a bárium 0,04-0,41 mg/l [35]. Megjegyzendő azonban, hogy a görög borokban ennél nagyságrendekkel nagyobb 2-56 mg/l-es stroncium-koncentráció értékeket detektáltak, ami valószínűleg a talaj eltérő minőségéből adódik [35].

2.3.3.5. Vas

Átlagos mennyisége borokban 4-15 mg/l [15,25,26,36], de jóval nagyobb koncentrációk, akár 30 mg/l is találhatóak [26,36,37].

Ez egyrészt meghaladja az élelmiszerekben megengedett maximális 10 mg/l mennyiséget [38], másrészt magasabb vastartalmak esetén a bor minőségromlása is bekövetkezhet: fehértörés (vas(III)-foszfát), feketetörés (cserzőanyagokkal alkotott vas(III)-csapadék), kéktörés (színanyagokkal alkotott vas(III)-csapadék). Ezzel a jelenséggel már igen alacsony, 2-3 mg/l vaskoncentrációtól számolni kell [1].

Szerepe a bor érése és oxidációs folyamatai során jelentős, vas(II)- és vas(III)-ionok formájában egyaránt megtalálható a borban [27]. A vas mennyisége a borok kezelése során nem csökken jelentős mértékben [21,36,39].

A mustok vastartalmának ismeretében (2-6 mg/l [25,32,40]) joggal állíthatjuk, hogy e fém mennyiségének növekedése a legjelentősebb a borászati technológia során. (A fém tároló és feldolgozó eszközökből jelentős mértékű a beoldódás.) Az erre vonatkozó vizsgálatok szerint a borok technológiából eredő vas-szennyezése századunk elején volt a legnagyobb mértékű, és az utóbbi évtizedekben csökkenést mutat [14,37].

2.3.3.6. Réz

A réz nagyobb mennyiségben toxikus hatású (ugyanakkor megfelelő koncentrációban esszenciális elem). Borban megengedett maximális koncentrációja 2 mg/l [14]. Általában a borokban ennél jóval kisebb mennyiségben, kb. 0,1-0,5 mg/l [15,18,41] fordul elő. A hazai

vizsgálatok eredményei is hasonlóak: 0-0,15 mg/l [26], 0-1,2 mg/l [42], 0,1-2,6 mg/l [36].

A vörösborok általában nagyobb mennyiségben tartalmazzák mint a fehérek [43]. Mennyisége mustokban lényegesen nagyobb (egy-két nagyságrenddel több, mint kész borokban [25]), aminek magyarázata a szőlőre kerülő réztartalmú növényvédőszer alkalmazása. Az erjedés folyamán a rézionok redukálódnak és az élesztővel együtt kicsapódnak [27]. Ha a technológia során újabb szennyeződés történne – például a réztartalmú edények, eszközök alkalmazása miatt – a bekerült rezet el kell távolítani, mert zavarosodás léphet fel [1].

A réz borban stabil vegyületet leginkább a fehérjék tiolcsoportjaival alkot [14], az ilyen kötésben lévő réz eltávolítása a legnehezebb, bár ilyenkor a zavarosodás valószínűsége még nagyobb koncentrációk esetén is minimális [16]. Egyes vizsgálatok eredménye szerint nagyobb mennyisége ionos formában van jelen [44], más eredmények szerint nagy stabilitású (lgK ~ 15) komplexet alkot borban [45].

2.3.3.7. Mangán

Előfordulása európai borokban 1,5-5 mg/l [15], hazai borokban 0,5-5 mg/l [3], többnyire 0,5-1,5 mg/l [25,32] található. Egri borokban 1-3 mg/l mennyiséget mutattak ki. [26] Ezen értékek jóval az élelmiszerekre vonatkozó 8 mg/l-es felső határ [38] alatt maradnak.

Figyelemre méltó azonban, hogy bortípusonként mennyisége jelentős eltéréseket mutat. Az amerikai (direkttermő) fajták borai mangánban gazdagabbak (átlagosan 6,5 mg/l) [46]. Ezt – az első jelentős

hazai felmérést végző – Tuzson [47] adatai is megerősítik, bár ő lényegesen kisebb eltéréseket mutatott ki. Tuzson Würzinger [48] méréseivel ellentétes eredményeket kapott viszont a fehér és vörösborok mangántartalmával kapcsolatban. (Würzinger vörös borokban talált nagyobb mangánmennyiséget.) A vizsgálatok zöme is ezt támasztja alá [1,3,49], ám a tokaji (különösen aszú-) borok mangántartalma meghaladja a fehérborokra jellemző átlagértéket: 2-5 mg/l [36].

Általában a mustok mangántartalma valamelyest kisebb, mint a belőlük készült boroké [25], a borkezelések általában nem csökkentik a mennyiségét [36]. Azonos szőlőből készített bor, törkölybor, seprőbor mangántartalma ebben az irányban jelentősen csökken, ez a borhamisítást igazolhatja [25].

Mangántartalmú permetezőszerek alkalmazása [50], illetve a kálium-permanganátos kezelés (ami egyébként nem megengedett) [49] jelentősen növeli a bor mangántartalmát.

A modern technológiák viszonylag kis mértékben szennyezik a bort mangánnal, ezt igazolja, hogy az 1800-1850 között készült borokban magasabb mangántartalmat találunk, mint az utóbbi évtizedekben készítettekben [37].

2.3.3.8. Cink

A borok átlagos cinktartalma 0,5-5 mg/l [1,15] (élelmiszerekben megengedett maximális mennyisége 5 mg/l [38]), mennyisége vörös- és fehérborokban közel azonos [43].

A hazai borvizsgálatok eredményei jelentős eltéréseket mutatnak. Fodor [32] különböző termőterületekről származó borok vizsgálatakor 0,5-5 mg/l

cinkkoncentrációt mért. Ferenczy [36] tokaji új borokban 6,7 mg/l átlagérték mellett 33,6 mg/l maximális koncentrációt talált. Papp [26] egrri borok elemzésekor még ennél is nagyobb, 1,6-110 mg/l cinktartalmat detektált.

Olasz borokban ehhez hasonló, 3,5-85 mg/l cinkkoncentráció volt mérhető (E magas értékek 1900-1950 között készült borokban fordultak elő, az utóbbi években ennél kisebb koncentrációkat mértek.) [37].

Nagyobb mennyiségű oldott cink növényvédőszerből vagy cinktartalmú (horganyzott) edényekből kerülhet a borba [1,3], eltávolítása "kékderítéssel" történik [3]. A szőlő által felvett cinknek – mely a sejteken belül, szerves kötésben raktározódik – csak igen kis hányada kerül a borba [51,52], ahol szintén nagy stabilitású (feltételezhetően tartarát-) kiomplex formájában van jelen [41].

2.3.3.9. Króm

A krómmal kapcsolatban viszonylag kevés mérési adat áll rendelkezésünkre. Német borok esetében 10-152 µg/l értéket találtak [52,53], Fodor [25] hat különböző termőterületről származó bor vizsgálatát végezte el. Ezek közül kettőben talált kimutatható 10 µg/l illetve 20 µg/l mennyiségű krómot.

Eschnauer [46] rajnai borok vizsgálatakor azt állapította meg, hogy a krómnak csak igen kis hányada, 0,05-0,5 µg/l kerül a szőlőből a borba, míg – különösen a 70-es évektől kezdődően – ehhez képest igen nagy a másodlagos koncentráció (átlag 180 µg/l, de szélső értéként 2500 µg/dm³ fölötti koncentrációt is tapasztalt). E jelentős koncentrációnövekedést a must illetve bor acéledényben történő tárolása okozza [1,46].

A borban uralkodó redukzív körülmények között a króm(III) forma fordul elő, ami ebben a koncentráció-tartományban esszenciális (napi szükségletünk 50-200 µg).

2.3.3.10. Alumínium

Elsődleges koncentrációja borokban 0,5-0,9 mg/l [15], de adott technológia esetén ennek többszöröse is lehet [32,37]. A magas alumíniumtartalom minőségrontó tényező, mert alumínium-hidroxid-csapadék válhat ki, ami rosszul ülepedő kolloidot képez, így fehér zavarosodást okoz. Ennek veszélye 10 mg/l-es koncentrációja fölött áll fenn [54,55]. Az alumíniumra vonatkozó egészségügyi határérték ennél kisebb: 8 mg/l [56].

A mustok alumíniumtartalma jelentősen alacsonyabb – általában 0,5 mg/l alatti [25] –, ami azt jelzi, hogy az alumínium nagy része a borászati technológia következtében kerül a borba. Az elmúlt 200 évben készült muzeális borok vizsgálata azt mutatja, hogy az utóbbi néhány évtizedben megháromszorozódott az alumíniumtartalom [37]. Ez betudható az alumíniumtartalmú tárolóedények alkalmazásának, de főképp a bentonitos derítésnek [28]. További alumínium-tartalom növelő tényező a szőlő felületén megragadó föld illetve por, amiből alumínium oldódhat be a mustba [3]. A borban oldott alumínium – valószínűleg a jelen lévő szerves savakkal alkotott – stabil komplex formában található [57].

2.3.3.11. Ólom

Mint általában, úgy borok esetében is a legtöbbet vizsgált elemek közé tartozik, ami érthető, hiszen azon kevés fémes elem egyike, amelynek csak toxikus hatása ismert.

Századunkban az Ottó-motorok nagymértékű elterjedése jelentős globális szennyezést idézett elő. Az ólom veszélyességének felismerése jól nyomon követhető pl. a borra vonatkozó egészségügyi határértékek alakulásán keresztül: 1953-ban 0,6 mg/l, 1975-ben 0,5 mg/l, 1987-ben 0,3 mg/l felső határérték került megállapításra [58]. (Az élelmiszerekre általában még ennél is alacsonyabb, 0,1 mg/l határérték érvényes [38].)

Az európai borok átlagos ólomtartalma Eschnauer [15] szerint 0,03-0,1 mg/l. Hazai mérések eredményei ettől általában nagyobb koncentrációkat mutatnak: Mattyasovszky [54] több mint 500 – különböző borvidékről származó – minta vizsgálatát végezte el és átlagban 0,24 mg/l ólomtartalmat kapott. (Az egyes termőterületek átlagai 0,18-0,42 mg/l között voltak.) Fodor [25] ennél alacsonyabb, 0,02-0,2 mg/l közötti értékeket, míg Papp [26] magasabb, 0,2-0,5 mg/l közötti koncentrációkat talált (A legmagasabb érték 1,49 mg/l volt!).

Olasz borokban is az utóbbihoz hasonló értékeket találtak [37,30].

Fenti értékeket főként a 80-as években detektálták, így napjainkban már ennél 20-50%-al alacsonyabb értékekkel számolhatunk [41,43,59,60,61].

Az ólom primer koncentrációja 10-30 µg/l [46]. A másodlagos koncentráció forrásai alapvetően a következők: növényvédőszeres pl. ólom-arsenát (kb. 1 mg/l), közlekedésből és egyéb ipari termelésből származó emisszió (kb. 1 mg/l), palackok kupakja [46]. Emellett számolni

kell bronzból készült, illetve miniummal festett eszközök használatából származó ólomszennyezéssel is [58].

Az ólom mennyisége a mustban jóval nagyobb, akár tízszerese is lehet, mint a belőle készült borban [59]. A fontosabb csökkentő tényezők: erjedés során ólom-szulfid alakjában történő kiválás (kb. 50%), derítés (pl. kékderítés 10-30%) [46]. A perlittel derített borok ólomtartalma 20-80 $\mu\text{g/l}$ csökkenést mutat [20], míg bentonit alkalmazása 30-50 $\mu\text{g/l}$ koncentráció-növekedést eredményezhet [28].

A vörös- és fehérborok ólomtartalmát összevetve bizonyos szerzőknél szignifikáns különbséget találunk (vörösborban 200-220 $\mu\text{g/l}$, fehérborban 66-70 $\mu\text{g/l}$ [60]), máshol nincs számottevő különbség (vörösborban 50-130 $\mu\text{g/l}$, fehérborban 42-124 $\mu\text{g/l}$ [43]).

A bor ólomtartalmának zöme (95%-a [59]) kötött állapotban van (főként makromolekulákhoz kapcsolódik). [18,44,59] A borhoz adott ólomionok gyorsan komplexálódnak (különösen fiatalabb borokban), de membránon szűrt borok esetében nem tapasztalható komplex-képződés [18]. Másfelől membránszűréssel a bor ólomtartalmának jelentős – makromolekulákhoz kötött – hányada eltávolítható [19].

A bor ólomtartalmának alakulását történetileg vizsgálva megállapíthatjuk, hogy mennyisége folyamatosan csökkenő tendenciát mutat:

- A rómaiak a must “befőzéséhez” (a cukortartalom növelése) ólomedényeket használtak, így boraik – mint csontminták analíziséből sejthető – rendkívül sok ólmot tartalmaztak.
- A 18.-19. századi borminták vizsgálatánál talált értékek 2,5-4 mg/l közöttiek. Ezért a növényvédőszeres, ólomeszközök, illetve nem kis

részben a hozzáadott cukor volt felelős (Utóbbit burgonyából állították elő kénsavas hidrolízissel, a kénsavat pedig akkoriban ólomkamrás eljárással állították elő.) [14].

- A borászati technológia fejlődése miatt a 20. században is az ólom-koncentráció folyamatos csökkenése volt tapasztalható, szemben az élet más területein megmutatkozó globális ólomszennyezés hatásaival.
- Az utóbbi évtized második felétől kezdődően a “közlekedési faktor” csökkenéséből adódóan jelentősen kisebb ólom-koncentrációk detektálhatók.

2.3.3.12. Kadmium

Az ólomhoz hasonlóan kedvezőtlen hatású, de a borban jóval kisebb mennyiségben előforduló fém. Kisebb mennyisége – így kisebb veszélye – miatt érthető, hogy jóval kevesebb adatot közöl az irodalom.

Borban megengedett maximális koncentrációja ugyan jóval alacsonyabb (10 µg/l [14]), átlagos mennyisége európai borokban még ehhez képest is csekély (0,5-3,5 µg/l [1,61]). Vörös- ill. fehérborokban található mennyisége között nincs számottevő különbség [41].

Nagyobb kadmiumtartalmakat csak speciális esetekben, lokális kibocsátó források (festékgyár, nehézfémkohászat) közelében detektáltak [62,63]. A kadmiumtartalom növekedéséhez vezet továbbá a bentonitos derítés, vagy a kalcium-karbonátos savtompítás. Ezen esetekben a kadmium – a vele gyakorlatilag azonos ionméretű – kalcium kíséretében jut a borba [64]. Ettől jelentősebb szennyezés okozói lehetnek bizonyos ötvözetek, melyek az elavult borászati technológiákban jócskán előfordulnak [64].

2.3.3.13. Higany

Mennyisége borokban meglehetősen alacsony, általában 0,1 µg/l alatti érték [1,14,53]. Ettől jóval nagyobb mennyiségeket találtak spanyol (0,26 µg/l) és olasz (0,2-3,6 µg/l) vörösborokban [54]. A must higanytartalmának mintegy 95%-a – főként szulfid formájában – kicsapódik, majd a bor érése során a csökkenés – ha jóval lassabban is – tovább folytatódik [65,66].

2.4. Szőlő, must, bor fémtartalmának meghatározására alkalmas módszerek

Fentiek alapján nyilvánvalóvá válik a feladat nehézsége, hiszen igen sok fém vizsgálata lehet szükséges, melyek jelentős részének koncentrációja mg/l illetve µg/l nagyságrendű, és tovább bonyolódik a helyzet, ha nem csak az összes fémtartalomra vagyunk kíváncsiak.

Eschnauer a következőképpen foglalja össze a szerves boranalitika történetét: 1965-ig mintegy 500 cikk jelent meg a témakörben, az alkalmazott módszerek főként spektrofotometriás (kolorimetriás), gravimetriás valamint titrimetriás technikák voltak. Azóta évenként átlagban 20-30 publikáció jelenik meg (tehát kb. ezer az elmúlt harmincöt évben) egyre modernebb, megbízhatóbb, érzékenyebb mono- illetve multielemes mérés technikák alkalmazásával. Az utóbbi néhány évben megnőtt az elemspeciációs vizsgálatok száma [14].

Még szemléletesebb képet kaphatunk, ha az összes boranalitikai témájú közleményhez hasonlítjuk a fémek vizsgálatáról beszámoló cikkek számát: az elmúlt öt évet figyelembe véve évente mintegy 160-180 boranalitikai témájú cikk jelent meg, melynek mintegy 15%-a szólt fémek

analíziséről. Speciációs vizsgálatról előbbi közel 20%-a, azaz évente átlagosan 5 publikáció számol be [67].

Tekintsük át röviden a leggyakrabban alkalmazott módszereket!

2.4.1. Összes fémtartalom meghatározása

2.4.1.1 Optikai módszerek

Az egyik legrégebben ismert és alkalmazott módszer a spektrofotometria, mely leginkább a viszonylag magas koncentrációban előforduló fémekre használatos. Természetesen az alkalmazhatóságot nagyban befolyásolja a rendelkezésre álló színreagens szelektivitása és érzékenysége. E technika alkalmazása akkor célszerű, amikor az ún. extrakcióval kombinált spektrofotometria használható (vagyis a borból közvetlenül szerves fázisba vihető a mérendő fém valamely komplexképző segítségével). Különösen elegáns a módszer, ha az extrahált komplex színes, tehát közvetlenül mérhető [15]. Fennáll azonban az a veszély, hogy a borban a fém (vagy egy része) – természetes állapotban – az extrahálható komplexnél stabilabb komplex formájában van jelen, így a valós értéknél jóval kisebb koncentrációt detektálunk [15]. Ezt a módszer kidolgozásánál ellenőrizni kell. Bizonyos esetekben az egészen kis koncentrációban jelenlévő fémek mérése is lehetővé válik, például kinetikus fotometriás módszer alkalmazásával [44].

A borászatban (is) gyakran alkalmazott elemanalitikai technika az atomabszorpciós spektrometria (AAS). Történetileg előbb kialakult változata a lángatomabszorpció (FAAS), másik változata a kidolgozása és tökéletesítése óta virágkorát élő elektrotermikus atomizáció (GAAS). Az

FAAS által igényelt mérési idő jóval rövidebb, viszont kimutatási határa elmarad a GAAS mögött, így használatukat a mérendő elem koncentrációja határozza meg. Az AAS mérés technikák számtalan változatát dolgozták ki a kutatók, ezek közül feltétlen említendő a hidrid-, ill. a hideggőz-technika. Napjaink fejleménye a multielemes mérésre alkalmas AAS készülék kidolgozása, melynek elterjedése azonban még csak a következő években várható.

Napjaink egyik legszélesebb körben alkalmazott módszere az induktív csatolású plazma atom emissziós spektrometria (ICP-AES), mellyel a fémek jelentős része (mintegy 70-80 elem) kielégítő kimutatási határral vizsgálható. Egyre szélesebb körben elterjedt (a meglehetősen nagy beruházási költség ellenére) az induktív csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS), melynek érzékenysége mellett előnye, hogy az izotópok arányának meghatározását is lehetővé teszi, azonban a bor mint mátrix igen jelentős zavaróhatást fejt ki, így csak megfelelő mintaelőkészítést követően alkalmazható. A röntgenfluoreszcens módszerek kevésbé érzékenyek a mátrixra, viszont érzékenységük általában nem elegendő a nyomelem-analitika számára.

2.4.1.2. Elektrokémiai módszerek

A legújabb elektroanalitikai módszerek, azaz differenciál-impulzus-voltammetria (DPASV) [39], potenciometriás "stripping" analízis (PSA) [46,68] tartoznak e csoportba, melyek jól alkalmazhatók a nagyon kis koncentrációban jelenlévő fémek mennyiségének meghatározására. Az esetek többségében azonban ezek a mérések

megfelelő mintaelőkészítést igényelnek, mellyel a mérendő fémet egyszerű ion formájába juttatjuk, illetve a szerves mátrixot maradéktalanul elimináljuk. A legutóbb kidolgozott módszerek alkalmasak direkt meghatározásra borok esetében: ólom, kadmium és réz szimultán meghatározására közvetlenül borban [14].

2.4.2. Mintaelőkészítési módszerek

Mint említettük, az előző fejezetben leírt mérés technikák többsége oldatok analízisére alkalmas, így különféle mintaelőkészítési eljárásokat igényel. E fejezetben áttekintjük a fontosabb, élelmiszeralitikában alkalmazott mintaelőkészítési eljárásokat, s azt, hogy az egyes kutatók milyen módszert választottak a bor szerves komponenseinek vizsgálatához.

A mintaelőkészítés célja az, hogy a fémet egyszerű ion (lehetőleg nitrát) formájában oldatba vigyük, illetve a nagy mennyiségű szerves mátrixot eltávolítsuk. Ez azért szükséges, mert a nagy szervesanyag-tartalom megváltoztatja a porlasztás illetve a láng (plazma) paramétereit, fizikai zavaró hatások léphetnek fel. Az itt elmondottak magyarázatul szolgálnak arra, hogy bor esetében miért van szükség a mintaelőkészítésre.

A továbbiakban áttekintjük, hogy az egyes szerzők milyen mérés technikát és milyen mintaelőkészítést alkalmaztak.

Gerber [69] általában élelmiszerek nyomelemanalíziséhez a következő módszereket javasolja.

Nedves feltárási módszerek esetén általában 0,2-0,5 g mintát mérünk be (a tömeg a borok esetében – egyéb folyadékokhoz hasonlóan –

szárazanyag-tartalomra vonatkozik), melyet oxidálósav-elegy – esetleg hidrogén-peroxid – hozzáadása után hevítünk. (Célszerű a folyadék (bor)mintákat bepárolni, hiszen így egyrészt nem hígul a hozzáadott savelegy, másrészt nem jelent problémát a kisebb szárazanyag-tartalmú minták nagy térfogata, továbbá az elroncsolt minta végtérfogatának megfelelő beállításával töményítés válik lehetővé.) A roncsolás körülményei, illetve a hőközlés módja alapján a következő típusok különböztethetők meg:

- Atmoszférikus nedves feltárás. Viszonylag egyszerű, gazdaságos eljárás, a napi rutinfeladatok túlnyomó része ezen az úton megoldható, viszont felléphet az illó elemek egy részének eltávozása, valamint kontamináció az edényzetből, illetve a légtérből.
- Zárt rendszerű, nagy hőmérsékletű, nagy nyomású nedves feltárás esetén a minta kezelése teflonbombában indirekt fűtés alkalmazásával történik. Az előbbinél kisebb koncentrációk esetén is hatékonyan alkalmazható; e módszernél ugyanis az illékony elemekből illetve vegyületeikből nincs veszteség, minimális a kontamináció, viszont a mintaszám korlátozott és a feltárás időigényes.
- Zárt nedves feltárás mikrohullámú (direkt) hevítéssel. A kezelés szintén teflonbombában történik, az előző módszer minden előnyét tartalmazza, viszont energia- és időtakarékos, azaz egy minta roncsolásához, feltárásához lényegesen rövidebb idő szükséges. A mintaszám azonban itt is korlátozott.

Hamvasztásos eljárások alkalmával a mintát az előzőeknél nagyobb hőmérsékletű (500-600 °C) hőkezelésnek vetjük alá (esetleg hőmérséklet-

programozással), majd a hamut – azaz a szervesetlen maradékot – savban oldjuk. A mintaelőkészítés időigényességét ellensúlyozza az egyszerre feldolgozható minták nagy száma, viszont az elemveszteségek jóval nagyobbak lehetnek a korábban bemutatott technikákhoz képest.

Ha a bor fémtartalmának vizsgálata GAAS módszerrel történik, nem szükséges a mintaelőkészítés, hiszen ez esetben a fűtési program megfelelő megválasztásával a bepárlás, hamvasztás és atomizálás elvégezhető. Ennek ellenére a módszert időigényessége miatt csak akkor célszerű alkalmazni, ha a mérendő elem kis koncentrációja ezt elkerülhetetlenné teszi. Egyes kutatók elektrotermikus gerjesztés esetén is ajánlják a borminták előzetes roncsolását [70].

Vannak kutatók, akik a mérés egyszerűsítése és gyorsítása érdekében FAAS ill. ICP-AES méréseknél sem roncsolják a bormintákat: a minta szervesanyag-tartalma hatására megváltozik a plazma (láng) energia-eloszlása, a diffúzió felgyorsul (ezáltal csökken a mérendő elem tartózkodási ideje, azaz romlik az érzékenység). Az alkoholemolekula termikus disszociációja több energiát igényel, mint a vízé (ezáltal csökken a gerjesztés határfoka). További probléma, hogy az alkoholtartalom következtében a minta porlasztási határfoka jelentősen eltér a kalibrálóként alkalmazott vizes oldatétól [71]. Eschnauer [15] ajánlása szerint ez kiküszöbölhető, ha a kalibráló oldat alkoholtartalmát a boréhoz hasonló értékre állítjuk be. (Mindez azonban nem oldja meg az egyéb szervesanyag-tartalom okozta problémákat, valamint azt a korábban említett zavaró hatást, hogy a mintában a fém többféle kémiai formában lehet jelen.) A fenti problémák kiküszöbölésének másik módja a minta hígítása [25,32,33,36,37,42,71,], vagy standard addíció alkalmazása [72].

2.4.3. A bor összes fémtartalom-meghatározására leggyakrabban alkalmazott technikák

Tekintsük át röviden, hogy a téma irodalmában melyek a leggyakrabban alkalmazott vizsgálati módszerek! Az adatokat a 2 sz. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A bor összes fémtartalma meghatározásánál alkalmazott módszerek

Hivatkozás	Alkalmazott módszer	Alkalmazott minatelőkészítés	Vizsgált fém
Diófási [24]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Cu, Fe, Mn, Zn
Pallotta [37]	FAAS	hígítás (deszt. víz), szűrés	Fe, Mn, Pb, Zn,
Kehry [39]	GAAS	–	Ni
Polster [28,69]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Ca, K, Mg Na,
Polster [28,69]	GAAS	–	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn,
Madau [30]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Fe, Mn, Pb, Zn
Papp [26]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Zn
Mattyasovszky [54]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Cu, Pb, Zn
	GAAS	–	Cd, Co
Frenczy [36]	FAAS	alkohol desztillálása után vízzel kiegészítés	Cu, Fe, Mn, Zn
Erdóss [72]	FAAS	hígítás és standard addíció	Cu, Fe, Zn
E Schnauer [57]	FAAS	–	Cu
	GAAS	–	Al
Dyer [23]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Ca, Cu, K, Mg, Mn, Zn
Harju [51]	FAAS	Atmoszférikus roncsolás	Cu, Mn, Zn
Gonzalez [73]	FAAS	Hamvasztás	Ca, Cu, Fe, Mg, Pb, Zn
Furnier [44]	GAAS	Atmoszférikus roncsolás	Cu, Pb, Zn
May [65]	hideggőz/AAS	–	Hg
Cacho [74]	hideggőz/AAS	Atmoszférikus roncsolás	Hg
Diaz [75]	hidrid/AAS	–	Se
Sanz [76]	hidrid/AAS	–	Pb

Hivatkozás	Alkalmazott módszer	Alkalmazott minatelőkészítés	Vizsgált fém
Wifladt [77]	hidrid/GAAS	66-szoros hígítás vízzel	Sb
Fodor [25,32,33, 40,42,71]	ICP-AES	6-szoros hígítás hig sósavval vagy roncsolás	mintegy 20 elem
Pallotta [37]	ICP-AES	atmoszférikus roncsolás	Al, Cr, Ni
Thiel [78]	ICP-AES	atmoszférikus roncsolás (Kjeldal)	Al, Cu, Fe, Mn, Sr, V, Zn
Thiel [35,79]	ICP-AES	20-szoros hígítás vízzel	B, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Pb, Sr
Eschnauer [57]	ICP-AES	atmoszférikus roncsolás	Al
Interesse [29]	ICP-AES	atmoszférikus roncsolás	Ag, As, Ba, Ca, Co, Cu, K, Sr
Bódyné [80]	ICP-AES	nagynomású roncsolás Alkoholmantesítés	Al, Ca, K, Mg, Fe, Si, Zn
Bauer [81]	ICP-AES	atmoszférikus roncsolás	Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Zn
Augagneur [82, 83]	ICP-MS	4-szeres hígítás	Pb
Zee [22]	Röntgenfluo- reszcens	–	Al, Ca, Fe, K, Mg
Cherubin [84]	UV/VIS	Extrakció	Cu
Garcia-Jahres [85]	derivatív UV/VIS	–	Fe, Mn
Mannino [63]	PSA	atmoszférikus roncsolás	Cd, Cu, Pb
Eschnauer [19,60]	PSA	–	Cd, Pb, Cu
Froning [86]	PSA	nagynomású roncsolás	Pb
Töben [61]	PSA	–	Cu, Cd, Pb
Wang [87]	PSA	–	Fe
Suturovic [41]	PSA	–	Cd, Cu, Pb
		atmoszférikus roncsolás	Zn

A táblázat adatait áttekintve arra a következtetésre juthatunk, hogy a bor teljes fémtartalmainak meghatározásánál az optikai módszerek vannak túlsúlyban, és ezen belül igen nagy az AAS technikák részaránya. Ha azonban az idézett publikációk keltezését is figyelembe vesszük, jelentősen módosul a helyzet: az utóbbi években az ICP-AES illetve az elektroanalitika jutott vezető szerephez. A két módszer között a feladat milyensége dönt; néhány, kis koncentrációban jelenlévő elem vizsgálata esetén a PSA, nagy számú elem vizsgálata esetén az ICP-AES használatos leggyakrabban.

A szerzők álláspontja nem egységes a mintaelőkészítés kérdésében; jó részük az utóbbi technikák – és az FAAS – alkalmazásakor szükségesnek tartja a borminták roncsolását, mások “csak” hígítással vagy módosított kalibrációval dolgoznak. A leggyakrabban vizsgált fémek az élettani vagy borászati technológiai (vagy mindkét) szempontból fontos Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn.

2.4.2. Speciációs vizsgálatok a boranalitikában

A speciációs analitika kialakulása, és nagyfokú elterjedése csak a közelmúlt fejleménye, ennek ellenére a szakterület művelőinek száma meglehetősen nagy, továbbá az idetartozó problémák rendkívül szerteágazóak. Ezek fényében érthető, hogy fogalmai még csak most vannak kialakulóban. A jelenleg használatos fogalmak definícióját a IUPAC a következőképpen adja meg: [88]

- Elemspeciesz: Az elem speciális formája, melyet az izotópozsetétel, oxidációs állapot és/vagy a komplex illetve molekulaszervezet határoz meg.

- Speciációs analízis: Analitikai tevékenység, amely a mintában található elem egy vagy több specieszének azonosítására és/vagy mennyiségének meghatározására irányul.
- Elemspeciáció: egy elem specieszeinek összessége az adott rendszerben.

További lehetőség a speciesz analízis célkitűzése szerinti definiálása:

- Gyakori eset, hogy a szó klasszikus értelmében speciesznek nem nevezhető formát adunk meg (pl. mobilis, könnyen redukálható, extrahálható mennyiség), ez esetben műveletileg meghatározott specieszről beszélünk [90,91].
- A definíció alapjául szolgálhat valamely
 - statikus szempont (speciális vegyület, vagy oxidációs forma alapján (például fehérjekomplexek, vas(II)/vas(III))
 - kinetikus szempont (például felvehetőség /növény számára/) [90].

Mint azt a 2.3.2. fejezetben már érintettük, egyrészt a mátrix bonyolultsága, másrészt a gyakorlati szempontú feladatmegfogalmazás miatt a boranalitikában többnyire ilyen – az analízis célkitűzése szerinti – specieszvizsgálatokkal, azaz speciesz-csoportok elkülönítésével találkozunk.

Schwedt [89] a következő speciesz-csoportokat különbözteti meg (folyadékfázisban), és meghatározásukra a következő módszereket ajánlja (3. táblázat):

3. táblázat: Speciesz-csoportok (folyadékfázisban), és meghatározásukra alkalmas módszerek

speciesz-csoport	analitikai módszer
labilis komplexek (hidratált ionok)	- Direkt potenciometria - Polarográfia/voltammetria - Spektrofotometria - Ioncsere
stabil komplexek	Elválasztás, majd fémmennyiség meghatározása * - ultraszűrés - ioncsere - extrakció - HPLC/CE
szerves kötésben lévő mennyiség	Elválasztás (GC/HPLC/CE) atom- ill. molekulaspektroszkópiás módszerrel kapcsolva
makro(bio)molekuláris komplexek	gélelektroforézis/gélszűrés atom- ill. molekulaspektroszkópiás módszerrel kapcsolva

*A bemutatott elemanalitikai eljárások valamelyikével

Szintén gyakran felmerülő kérdés a fém oxidációs állapota. Figyelembe véve a mátrixra (azaz borra) jellemző redoxpotenciált, a több stabil oxidációs állapottal rendelkező fémek esetében nagy valószínűséggel az alacsonyabb oxidációs állapotok fordulnak elő. Gyakorlati szempontból jelentős kérdés a vas(II)/vas(III) arány megállapítása. Erre többféle módszert is találunk az irodalomban:

- Adszorptív stripping-voltammetriás módszer vas(III)- és összes vastartalom meghatározására [87].

- Spektrofotometriás meghatározás 9,10-fenantrénkinon-monoximát komplexképző alkalmazásával (a vas(II) és vas(III) egyaránt komplexet képez, melyek eltérő színűek, és könnyen extrahálhatók.).

E vizsgálatok kapcsán felmerülő legjelentősebb probléma a minta változatlanságának biztosítása (a vas(II) levegő hatására könnyen alakul vas(III)-á), valamint az a feltételezés, hogy a vas(III) nagy stabilitású komplexeket alkot borban [1,3], így bizonyos része bizonyosan “maszkírozva” van alkalmazott komplexképzők előtt.

A speciációs boranalitikai vizsgálatok között leggyakoribb bizonyos fémek (Cu, Pb, Zn) szabad mennyiségének meghatározása, ami lényegében a labilis komplexeket ill. a hidratált ionformát jelenti. E feladat megoldására leginkább valamely elektroanalitikai módszer látszik alkalmasnak úgy, hogy a mérést nem előzi meg mintaelőkészítés [16,18,44,45]. Alapvetően más megoldás, ha a vizsgálandó fém extrahálható komplexét képezzük, majd az extrahált mennyiséget valamilyen módszerrel meghatározzuk [57]. Így nyilvánvalóan az adott komplexképzővel képzettnél kisebb stabilitású komplexek speciesz-csoportját határozzuk meg.

A “fizikai speciáció”, azaz méret szerinti elválasztás különböző pórusméretű szűrők alkalmazását jelenti, egy-egy szűrés után megállapítva a koncentrációcsökkenés mértékét, fogalmat alkothatunk arról, hogy az adott fém mekkora mennyisége van durva diszperz részecskékhez kötötten, makromolekulákhoz kötötten (kolloid mérettartomány) ill. valódi oldatban [19].

Borok vizsgálatában viszonylag ritka a – speciációs analízis egyéb területein megszokott – kapcsolt technikák alkalmazása. Ilyen például az

arzénspeciáció meghatározása HPLC-atom-fluoreszcens-detektor alkalmazásával [92], illetve ólomspeciáció vizsgálata HPLC-ICP-MS felhasználásával [59].

3. Kísérleti rész

3.1. Borok összes fémtartalmának vizsgálata

3.1.1. Az összes fémtartalom meghatározása során alkalmazott módszerek

A feladat jellege – egy mintából viszonylag nagy számú elem meghatározása –, a rendelkezésre álló módszerek, valamint az irodalmi előzmények ismeretében az ICP-AES technika mellett döntöttünk, hiszen egyfelől ez volt a rendelkezésre álló multielemes mérőműszer, másfelől a vizsgálni kívánt elemek borban várt koncentrációja e módszer mérési tartományán belül van. Szintén az irodalmi előzmények, valamint a korábbi tapasztalatok alapján úgy döntöttünk, hogy a minták fémtartalmának meghatározását roncsolást követően végezzük.

3.1.1.1. Mintavétel

A vizsgált minták részletes bemutatását az egyes méréssorozatoknál ejtjük meg, most csak az általános elvekről szólunk. Ugyanígy járunk el a bizonyos esetekben szükséges speciális mintavételi ill. -előkészítési lépések tekintetében.

A mustok mintavétele műanyag edénybe történt, a minták tartósítását fagyasztással végeztük. A borminták túlnyomó része különböző méretű hordókból származik, ekkor a mintavétel a folyadékfelszín alól 10 cm mélységből, műanyag csövön keresztül történt. A mintákat feldolgozásig lezárt műanyag edényben hűtőben (4 °C-on) tároltuk.

A minták feldolgozását minden esetben igyekeztünk minél hamarabb elvégezni.

3.1.1.2. Mintaelőkészítés

Többféle eljárás lehetősége merült fel, így elővizsgálatot végeztünk annak eldöntésére, hogy a különböző mintatípusok (szőlő, must, bor) roncsolásánál mely módszer – atmoszférikus, nagynyomású indirekt fűtésű (teflonbombás), nagynyomású direkt fűtésű (mikrohullámú) roncsolás – a leghatékonyabb. A kezelés körülményei a következők voltak:

3.1.1.2.1. Nagynyomású roncsolás

Az idetartozó módszerek összevetéséből kitűnik, hogy amennyiben mikrohullámú roncsolóberendezés is rendelkezésre áll, csak ezt érdemes használni, hiszen – hasonlóan limitált mintaszám mellett – lényegesen rövidebb időt vesz igénybe a roncsolás. Ezen megfontolás alapján az összehasonlító vizsgálatokat Milestone típusú mikrohullámú roncsolóberendezéssel végeztük.

A must- és bormintákból akkora térfogatokat mértünk műanyag főzőpohárba, melyek szárazanyag tartalma 0,2 g körüli érték volt. (Mustok esetében 5 cm³, borok esetében 25 cm³.) A mintákat 90 °C hőmérsékleten szárazra pároltuk, az ismert tömegű párlási maradékot teflonbombába vittük át.

A roncsolást minden minta esetében 5 cm³ tömény salétromsav-oldat és 0,2 cm³ 30%-os hidrogén-peroxid-oldat elegyével végeztük; a következő fűtési programot alkalmaztuk:

1. 1 perc/250 W
2. 2 perc/0 W
3. 5 perc/250 W
4. 5 perc/400 W
5. 5 perc/600 W

A roncsolás befejeztével a minták térfogatát 0,1 mol/dm³ koncentrációjú salétromsav-oldattal 10 cm³-re állítottuk be. A szennyezés okozta hiba kiküszöbölése érdekében vakmintával is dolgoztunk, és az ebben mért fémkoncentrációkat levontuk a minták fémtartalmaiból.

3.1.1.2.2. Atmoszférikus roncsolás

A must- és borminták roncsolásához akkora térfogatokat mértünk műanyag főzőpohárba, melyek szárazanyag tartalma 0,4-0,5 g közötti érték volt. (Mustok esetében 10 cm³, boroknál 50 cm³.) A mintákat vízfürdőn szirupsűrűségűre pároltuk, majd óvatosan hozzáadtunk előbb az 5 cm³ tömény salétromsav-oldatot, aztán 0,5 cm³ 30%-os hidrogén-peroxid-oldatot. A minták hevítését a továbbiakban is vízfürdőn végeztük, és a fentiek szerint ismételtük (2–3-szor). A roncsolási maradékot 0,1 mol/dm³ koncentrációjú salétromsav-oldatban oldottuk, majd térfogatát 50 cm³-re egészítettük ki. A szennyezés okozta hiba kiküszöbölése érdekében vak mintával is dolgoztunk, és az ebben mért fémkoncentrációkat levontuk a minták fémtartalmaiból.

A két eljárás összevetéséből (4. táblázat) megállapítható, hogy nincs szignifikáns eltérés a különböző módon előkészített borminták esetében. (A mikrohullámú roncsolással előkészített minták párhuzamosai valamelyest nagyobb szórást mutattak.) A mustminták eredményeiben jóval nagyobb szórás észlelhető különösen feltűnő ez a nagynyomású roncsolás párhuzamos eredményei esetén. Ennek magyarázata valószínűleg az, hogy a párlási maradék teljes mennyiségét nem mindig sikerült a bombába juttatni.

4. táblázat: Különböző módon előkészített must- és bor- (mg/l) minták fémtartalmai

Minta	K		Mg		Fe		Zn		Cu	
	MH*	A**	MH	A	MH	A	MH	A	MH	A
must1	935	925	61,2	59,5	2,6	2,45	0,35	0,32	0,35	0,31
must2	910	910	59,7	57,2	2,35	2,65	0,28	0,4	0,31	0,34
must3	948	908	64,8	61,9	2,48	2,33	0,41	0,39	0,33	0,32
<i>szórás</i>	<i>15,8</i>	<i>7,6</i>	<i>2,1</i>	<i>1,9</i>	<i>0,1</i>	<i>0,13</i>	<i>0,05</i>	<i>0,03</i>	<i>0,2</i>	<i>0,12</i>
bor1	811	810	63	62,5	2,75	2,66	0,4	0,38	0,13	0,1
bor2	808	809	61,8	62,8	2,6	2,73	0,38	0,39	0,1	0,1
bor3	820	810	63,2	63,6	2,75	2,71	0,42	0,39	0,12	0,11
<i>szórás</i>	<i>5,1</i>	<i>0,5</i>	<i>0,62</i>	<i>0,46</i>	<i>0,07</i>	<i>0,03</i>	<i>0,02</i>	<i>0,005</i>	<i>0,01</i>	<i>0,005</i>

*Mikrohullámú roncsolás (Milestone)

**Atmoszférikus roncsolás

Fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy must- és borminták előkészítését – mivel a analitikai eredmények nem szignifikánsan eltérők a két módszerrel roncsolt minták között – célszerűbb atmoszférikus

roncsolással végezni, hiszen az egyszerre kezelhető jóval nagyobb mintaszám miatt ez a módszer gyorsabb, és kevésbé felszerelt laboratóriumokban is elvégezhető. A szennyezés okozta hiba vakpróba alkalmazásával korrigálható. Szőlőminták előkészítésére a nagynyomású roncsolás alkalmasabb.

3.1.1.3. Mérési körülmények

Méréseinket két készüléken végeztük, a kalibráció mátrixillesztéssel történt, a kalibráló oldatokat fémstandardok hígításával készítettük. A fontosabb mérési paraméterek a következők voltak:

3.1.1.3.1. Spectro gyártmányú Spectroflame típusú ICP-AES készülék

A mérés mono- illetve polikromátor üzemmódban, egyoldali háttérkorrekcióval történt. A méréseknél alkalmazott fontosabb paraméterek a következők voltak:

- kicsatolt teljesítmény: 1 kW
- porlasztógáz (Ar): 2 l/perc
- plazmagáz (Ar): 5 l/perc
- hűtőgáz (Ar): 16 l/perc
- integráció vonalon: 10 sec.
- integráció háttéren: 10 sec.
- porlasztó: Meinhard típusú.

3.1.1.3.2. ARL 3410 típusú ICP AES

A mérésnél alkalmazott fontosabb paraméterek a következők voltak:

- kicsatolt teljesítmény 650 W
- plazmagáz (Ar): 7,5 l/perc
- hűtőgáz (Ar): 0,7 l/perc
- porlasztógáz: 0,75 l/perc
- porlasztó: Meinhard típusú

Az egyes fémekre jellemző mérési paramétereket a 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat: A vizsgált fémekre jellemző mérési paraméterek

Elem	Al	Zn	Pb	Cd	Fe	Mn	Mg
Mérővonal (nm)	167,081	213,856	220,353	228,802	259,940	257,940	279,079
Koncentráció-tartomány (µg/ml)	0,01-1,5	0,02-1,5	0,02-0,2	0,01-0,1	0,2-50	0,1-5,0	0,2-50
relatív standard deviáció (%)	1,0-3,5	1,0-3,5	7,0-12,0	1,0-3,5	0,6-1,5	1,0-3,5	0,5-1,5
Kimutatási határ (µg/ml)	0,002	0,002	0,01	0,002	0,002	0,001	0,001

5. táblázat: A vizsgált fémekre jellemző mérési paraméterek

Elem	Cu	Ca	Cr	Sr	Na	K
Mérővonal (nm)	324,754	422,673	267,716	407,771	588,995	766,491
Koncentráció-tartomány (µg/ml)	0,01-1,0	0,2-50	0,01-1,0	0,02-1,5	0,2-50	1-100
Relatív standard deviáció (%)	1,0-3,5	0,5-1,5	1,0-3,5	1,0-3,5	1,0-3,5	1,0-3,5
Kimutatási határ (µg/ml)	0,002	0,001	0,002	0,002	0,01	0,005

A vizsgálatot minden minta esetében három párhuzamos roncsolással előkészített oldatból végeztük el, oldatonként három mérést hajtottunk végre. Az egyes minták fémtartalmaira az így kapott eredmények átlagát adjuk meg.

3.1.2. A fémkomponensek elsődleges koncentrációjának meghatározása

Ha célunk az, hogy a különböző borászati technológiákat az eljárás következtében a borba kerülő fémszennyezés szempontjából hasonlítsuk össze, akkor elengedhetetlen fontosságú a vizsgált fémek elsődleges – a szőlőből a borba kerülő – koncentrációjának ismerete, hiszen a további mintákban meghatározott összes fémkoncentrációból így határozható meg a másodlagos – azaz a borkészítés során bekerülő – fémtartalom. Másrészt így választhatjuk ki azon fémeket, amelyek (lehetőleg) teljes mennyiségben a szőlőből kerülnek a borba. Ha vannak ezek között olyanok, amelyek mennyisége a szőlőben – így a belőle készült borban is – a termőtalaj minőségétől függ, ezek az “indikátorfémek” jól alkalmazhatónak ígérkeznek az eredetvédelem eszközeként.

3.1.2.1. Korábbi vizsgálatok

Korábbi munkánk során [93] módszert dolgoztunk ki a borok elsődleges fémtartalmának megállapítására, és öt egri bor esetében meg is határoztuk a legfontosabb makro- és néhány fontos mikroelem elsődleges koncentrációját.

Jelen dolgozat részét képezi ezen vizsgálatok folytatása, ezért szükséges a módszer és néhány ide vonatkozó eredmény bemutatása:

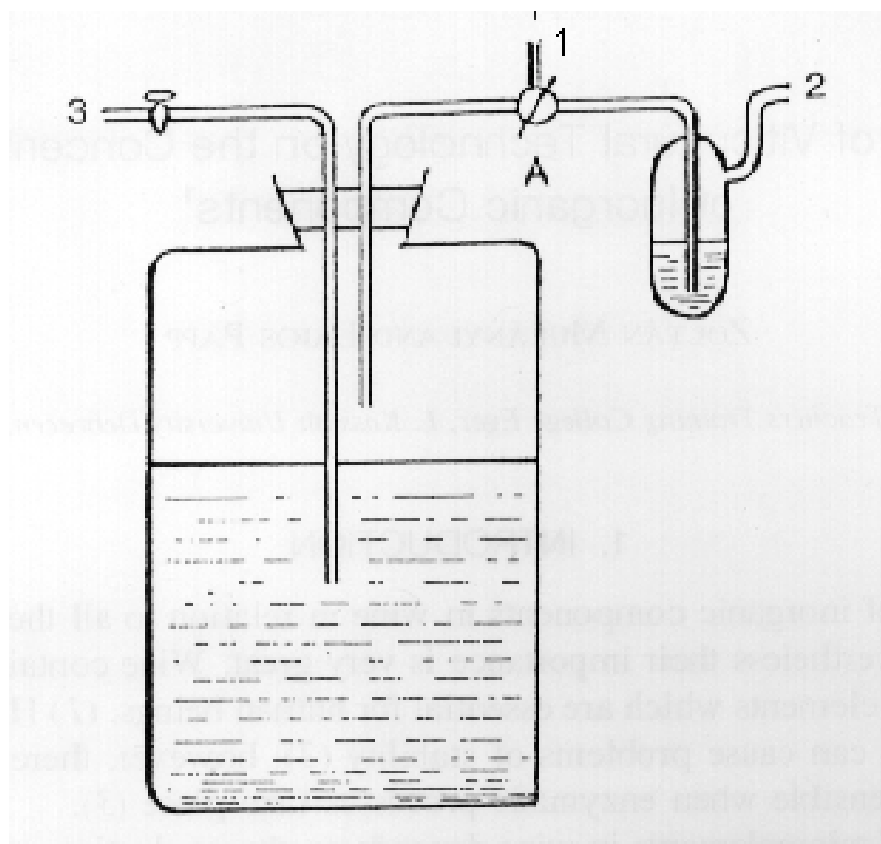
3.1.2.1.1. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés

A minták készítésénél a fő szempont az volt, hogy a borkészítés hagyományos technológiájának minél jobban megfeleljünk, a szennyezéseket azonban a lehető legnagyobb mértékben zárjuk ki. Ennek érdekében speciális mintavételi és erjesztő edényt (2. ábra) készítettünk.

A szőlőfürtöket alaposan lemostuk, kézzel lebogyóztuk, a szőlőszemeket összetörtük. A vörös mustokat 8 napig héjon erjesztettük. A feldolgozás során műanyag edényeket használtunk, a préselést 10 literes fakosaras présrel végeztük. A mustokat a mintavételi edénybe helyeztük.

A mintavételi és erjesztőedény használata: a must erjedése során a nyomás kiegyenlítés a 2. sz. gázmosón keresztül történt. „A” mintavétel a 3. sz. csapon át az A háromállású csap elfordítása után az 1-es számú csövön keresztül szén-dioxid befúvatás segítségével történt, a folyadékfelszín alól konstans (10 cm) mélységből. (Azért alkalmaztunk szén-dioxid befúvást, hogy a must illetve bor feletti természetes atmoszféra összetétele ne változzon meg.) A mintavételi edényeket – a borok erjedéséhez és éréséhez szükséges klíma biztosítása érdekében – borospincében helyeztük el.

Mintavételi és erjesztőedény borok elsődleges fémtartalmának meghatározásához



2. ábra

A mintaelőkészítés a 3.1.1.2. pontban leírtak szerint történt.

A fémtartalmak meghatározását Spectroflame típusú ICP-AES készülékkel végeztük (lásd: 3.1.1.3.1.).

3.1.2.1.2. Vizsgálati eredmények

Korábbi eredményeinket röviden a következőkben foglalhatjuk össze:

1. A kész borokban talált elsődleges fémtartalmakat (6. táblázat) összehasonlítva az összes koncentrációra vonatkozó irodalmi adatokkal, azt mondhatjuk, hogy a főelemek mennyisége a megadott határok között mozog (általában az alsó határokhoz közeli), azaz a főelemek összes koncentrációjának zöme a szőlőből kerül a borba.

6. táblázat: Egri borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

bor	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn
Rizling	780	5,9	72	64	2,6	0,51
Királyleányka	690	7,1	65	62	2,7	0,31
Kékfrankos	756	5,3	93	75	2,05	1,15
Zweigelt	795	7	91	72	2,65	1,2
Konkordi	442	5	67	121	0,11	9,5

6. táblázat: Egri borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

bor	Cu	Pb	Cd	Sr	Li	Zn
Rizling	0,008	<0,01	<0,002	0,35	0,07	0,39
Királyleányka	0,01	<0,01	<0,002	0,22	0,05	0,31
Kékfrankos	<0,001	<0,01	<0,002	0,3	0,1	0,33
Zweigelt	0,005	<0,01	<0,002	0,25	0,09	0,33
Konkordi	<0,001	<0,01	<0,002	0,33	0,08	0,85

2. A főelemektől eltérően, a nyomelemek zöménél az általunk készített borok elemtartalmi lényegesen az összes koncentrációra vonatkozó

irodalmi értékek alatt maradnak. Ez arra utal, hogy a bor átlagos mikroelem-tartalmának csak viszonylag kis része kerül a szőlőből a borba, és számottevő a másodlagos koncentráció aránya.

3. Eredményeink azt a metodikai kérdést is felvetik, hogy beszélhetünk-e általában elsődleges koncentrációról, amikor vannak elemek, melyek mennyisége a borkészítés módjának függvénye (kalcium, mangán). Ha a kék szőlőkből a fehérbor készítésének megfelelő módon állítunk elő bort (rosé), ezek kalcium-, mangántartalma (elsődleges koncentrációja) bizonyosan kisebb volna, mint az ugyanezen szőlőkből – héjon erjesztéssel készített – vörösboroké. Azaz akkor járunk el helyesen, ha adott termőhelyen termett, adott szőlőfajta adott technológiával készített borának elsődleges koncentrációjáról beszélünk. Megjegyezzük, hogy kísérletünkben a hazánkban leggyakrabban alkalmazott eljárást modelleztük, így széles körben alkalmazható viszonyítási alaphoz jutottunk.

3.1.2.2. Új eredmények

A fenti kísérletsorozat után a legfontosabb nyitott kérdés az volt, hogy mennyire függ – adott bor esetében – az elsődleges fémtartalom az évjáratától, illetve a termőhelytől (egy borvidéken belül). Ennek vizsgálatára két évben, három különböző termőhelyről származó Zweigelt szőlő borának elsődleges fémkoncentrációit határoztuk meg a szokott módon. A mérési adatokat a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: Egri Zweigelt borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

bor	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn
Szépásszony-völgy '94	795	7	91	72	2,65	1,2
Szépásszony-völgy '96	775	6,2	85	69	2,3	1,3
Szépásszony-völgy '97	780	6	88	71	2,5	1,15
Kőlyuktető '96	755	6,1	87	65	2,45	1,25
Kőlyuktető '97	760	5,9	85	69	2,6	1,3
Galagonyás-dűlő '96	770	7,2	82	70	2,3	1,1
Galagonyás-dűlő '96	750	6,1	83	73	2,5	1,25

7. táblázat: Egri Zweigelt borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

bor	Cu	Pb	Cd	Sr	Li	Zn
Szépásszony-völgy '94	<0,002	<0,01	<0,001	0,2	0,05	0,33
Szépásszony-völgy '96	<0,002	<0,01	<0,001	0,18	0,09	0,29
Szépásszony-völgy '97	<0,002	<0,01	<0,001	0,25	0,07	0,35
Kőlyuktető '96	<0,002	<0,01	<0,001	0,35	0,04	0,35
Kőlyuktető '97	<0,002	<0,01	<0,001	0,38	0,06	0,35
Galagonyás-dűlő '96	<0,002	<0,01	<0,001	0,25	0,07	0,3
Galagonyás-dűlő '96	<0,002	<0,01	<0,001	0,22	0,05	0,33

Az adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált elemek többségénél nem volt tapasztalható 10 % fölötti eltérés (kivétel a stroncium és lítium), ami alapján kijelenthetjük, hogy adott borvidék adott borának elsődleges fémkoncentrációi csak kis mértékű eltéréseket mutatnak, így a megállapított értékek – viszonyítási alapként – a borvidék ugyanazon szőlőfajtából készített borai esetében alkalmazhatók. Nem feledkezhetünk

meg persze arról, hogy egy borvidéken belül is jelentősen eltérhet a termőtalajok minősége, ezért az elsődleges koncentrációk megállapításánál olyan módon kell a kísérletet tervezni, hogy lehetőleg a legkülönbözőbb minőségű talajokról származó szőlők borait vizsgáljuk.

3.1.3. A borászati technológia másodlagos fémkoncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálata

3.1.3.1. A mérés célja, minták leírása

A vizsgálathoz kapcsolódóan két méréssorozatot hajtottunk végre, egyet az Egri Borászati Kutatóintézetben készített kísérleti bormintákkal, egy sorozatot pedig öt – Tokaj-hegyaljai borvidékhez tartozó – községből származó borokkal. A vizsgálat célja az volt, hogy – az elsődleges koncentrációk ismeretében – megállapítsuk, az eltérő borkészítési módok milyen mértékben növelik a borok fémtartalmát. A tokaj-hegyaljai termőterületek közül az elsődleges koncentrációk meghatározására Tállya egyik dűlőjén termett szőlő felhasználásával volt alkalmunk, amit a szokott módon, Furmint és Hárslevelű borokkal végeztünk el.

Az egri borminták a következők voltak: minden esetben egy adott termőterületről származó Zweigelt szőlőt dolgoztak fel.

1. elsődleges koncentráció
 2. hagyományos héjon erjesztés (kontroll)
- A kísérleti szénsavmacerációs technológiák:

3. 15 napig, 30 °C-on kezelt színbor
4. 15 napig, 30 °C-on kezelt présbor
5. 8 napig, 30 °C-on kezelt színbor

6. 8 napig, 30 °C-on kezelt présbor
7. 8 napig, 16 °C-on kezelt présbor (színlé nem keletkezett)
8. 8 napig, 10 °C-on kezelt présbor (színlé nem keletkezett)
9. 8 napig, 10 °C-on kezelt, héjon erjesztéssel kombinált készítésű bor

Minden technológiát két párhuzamos kísérletben próbálták ki, de ezek fémtartalmaiban olyan elenyésző különbségek adódtak, hogy nem tartjuk célszerűnek az adatok számát főlegesen növelni ezek bemutatásával.

A vizsgált tokaj-hegyaljai borminták a következők voltak (8. táblázat)

8. táblázat: A tokaj-hegyaljai borminták

	Hárslevelű	Furmint	Szamorodni (száraz)	Szamorodni (édes)	Aszú
Tokaj	+	+	'88	'94	'88 3 putt.
Mád	+	+	'91	'94	'88 5 putt.
Tállya	-	+	'93	'92	'85 5 putt.
Tarcal	-	+	'90	'93	'93 6 putt.
Tolcsva	+	+	'92	'94	'92 3 putt.

3.1.3.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés

A bormintákat – a szokott módon – a felszín alól 10 cm mélységből műanyag csövön keresztül vettük. A minták előkészítése minden esetben atmoszférikus roncsolással történt (3.1.1.2.2. szerint). A méréseket ARL 3410 típusú ICP-AES készülékkel végeztük a 3.1.1.3.2. pontban leírtak szerint.

3.1.3.3. Eredmények értékelése

A különböző technológiával készített egri Zweigelt borok fémtartalmait az 9. táblázat, illetve a 3-4. ábrák mutatják be. A minták sorszáma a 3.1.3.1. fejezetben leírtakkal egyezik meg.

9. táblázat: Különböző technológiával készített egri Zweigelt borok fémtartalmai (mg/l)

minta	Na	K	Ca	Mg	Sr	Mn
1.	7	795	91	72	0,35	1,2
2.	2,25	353	28	77,5	0,42	1
3.	2,25	385	9	83	0,3	0,9
4.	2,2	362	8,8	84	0,21	0,85
5.	3,85	370	16	83	0,33	0,83
6.	2,75	342	9	79	0,22	0,72
7.	2,35	355	9,1	79	0,2	0,83
8.	2,7	311	22,7	66	0,2	0,64
9.	1,9	332	9,2	84	0,25	1,14

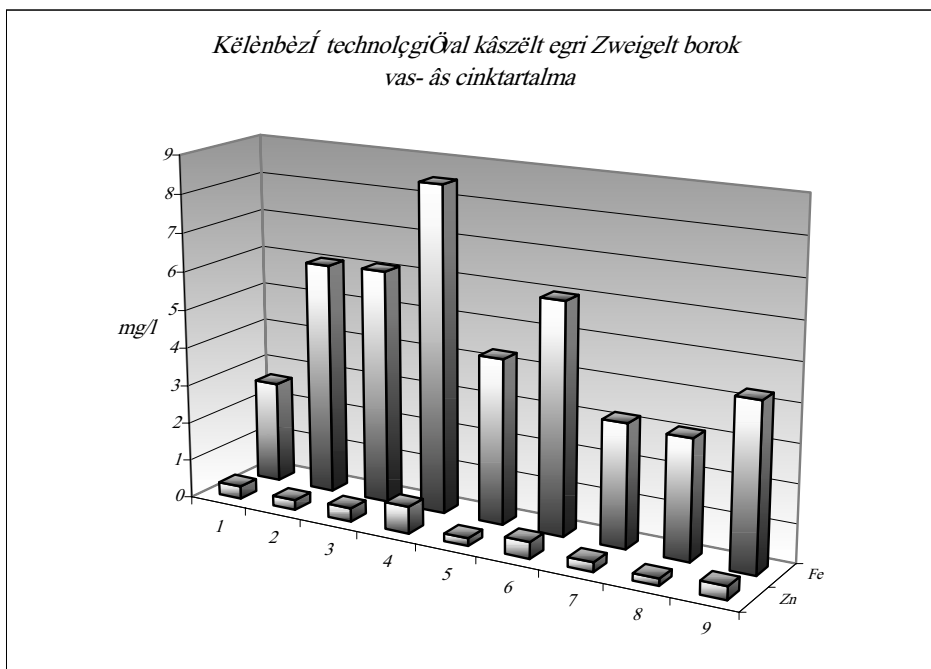
9. táblázat: Különböző technológiával készített egri Zweigelt borok
fém tartalmai (mg/l)

Minta	Fe	Cu	Pb	Al	Zn	Cr
1.	2,65	0,008	<0,01	<0,002	0,33	<0,002
2.	6,05	0,05	0,09	0,55	0,26	0,013
3.	6,1	0,16	0,13	0,95	0,35	0,025
4.	8,5	0,13	0,09	0,54	0,7	0,017
5.	4,3	0,08	0,1	0,56	0,2	0,014
6.	6	0,08	0,03	0,38	0,43	0,01
7.	3,2	0,04	0,03	0,57	0,25	0,012
8.	3,1	0,02	0,02	0,52	0,18	0,012
9.	4,3	0,12	0,03	0,8	0,34	0,039

A táblázat első három oszlopában található fémek (**Na, K, Ca**) adatainak elemzése meglepő eredményt mutat: minden – kísérleti technológiával készült – bor mindhárom fémből jóval kevesebbet tartalmaz, mint ezen fémek – általunk meghatározott – elsődleges koncentrációja. Tehát nemcsak hogy helyállónak bizonyul azon megállapításunk, hogy e fémek mennyiségének zöme a szőlőből kerül a borba, hanem azt látjuk, hogy bizonyos esetekben – főként a borkezelések következtében – ezen fémek elsődleges mennyiségének jelentős része eltávozik a borból. Ez irányban hathat kálium esetében a nagyobb mennyiségű élesztő használata, kálium és kalcium esetében a bor nagyobb borkősavtartalma ill. alkoholtartalma. E három elem esetében a kísérletsorozatban kontrollként készített borhoz (2. számú minta) tudjuk a többit hasonlítani: nátrium és kálium esetében minimális különbségek

tapasztalhatók, míg a kísérleti borok kalciumtartalma a kontrollénál is jóval alacsonyabb. Ez utóbbi előnyös, hiszen így a kalciumtartalmat növelő kezelések nem veszélyeztetik a bor minőségét.

További három fém (**Mg**, **Mn**, **Sr**) mennyisége összemérhető az ezen borra jellemző elsődleges koncentrációval, ezekhez jelentősen nem “ad hozzá” és nem is “vesz el” belőlük egy vizsgált technológia sem. Érdekes, hogy a nagyobb kalciumtartalmak alacsonyabb magnéziumtartalmakkal járnak együtt (2., 8. minta). Miután utóbbi három fém mennyiségét a technológia csak kis mértékben érinti, ezek – és a hozzájuk hasonlóan viselkedő fémek – hozhatók leginkább kapcsolatba a bor származási helyével.

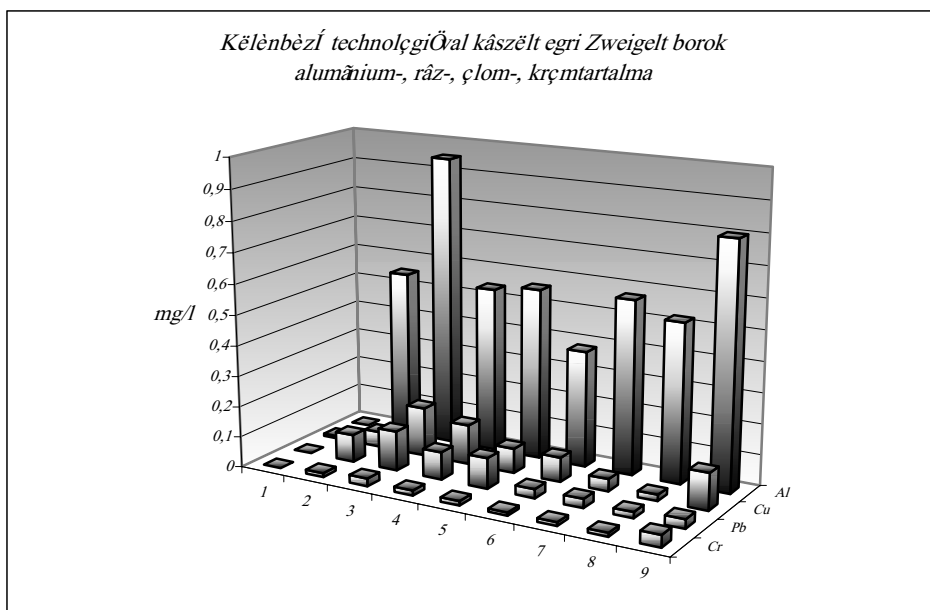


3. ábra

A többi vizsgált fém lényegesen nagyobb mennyiségben található meg a kísérleti bormintákban, mint amekkora a rá jellemző elsődleges koncentráció. E fémek – mennyiségük technológiától való függése tekintetében – két típusba sorolhatók:

A **vasra** és **cinkre** az jellemző (3. ábra), hogy mennyiségük présborokban (4., 6. minta) nagyobb, mint a megfelelő színborokban (3., 5. minta). Mennyiségük a kezelési idő, ill. a kezelési hőmérséklet növekedtével nő. A különbségek azonban nem túl jelentősek, így más szennyezőforrások elnyomhatják vagy akár meg is fordíthatják a feltárt tendenciákat, emiatt ezen elemek mennyisége nem mondható jellemzőnek a technológiára.

Az **alumínium, réz, ólom és króm** (4. ábra) esetében szintén szignifikáns különbség van a színborok (3., 5. minta) és présborok (4., 6. minta) fémtartalma között, de most fordított a helyzet: a színborok tartalmazzák nagyobb mennyiségben a fémeket. Mennyiségük kevésbé függ a kezelés hőmérsékletétől, mint időtartamától, pontosabban attól az időtartamtól, amíg a must és a szőlőbogyó érintkezett egymással; a színlevelek a kezelés idejének jó részében érintkeznek a bogyóval, a préslevelek rövidebb ideig, ahol a szén-dioxidos kezelést héjon erjesztés követte, azaz nagyobb volt a kontaktidő, nagyobb koncentrációk adódtak (9. minta). E megfigyelés, valamint az adott fémek elsődleges koncentrációja alapján feltételezhető, hogy a felsorolt fémek esetében a szennyezés egyik legjelentősebb forrása a szőlőbogyó felszíne, azaz az itt megtapadó szennyeződések. (Az elsődleges koncentráció megállapításakor a szőlőt lemostuk, ezáltal megakadályoztuk a felületi szennyezők beoldódását.)



4. ábra

A tállyai borok, valamint az – összehasonlításképpen vizsgált – egri Rizling elsődleges fémkoncentrációi (10. táblázat) alapján a következők állapíthatók meg:

10. táblázat: Tállyai borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

minta	Na	K	Ca	Mg	Sr	Mn
Furmint	8	770	45	65	0,52	1,46
Hárslevelű	6,8	815	52	58	0.48	1,29
egri Rizling	5,9	780	72	64	0,35	0,51

10. táblázat: Tállyai borok elsődleges fémkoncentrációi (mg/l)

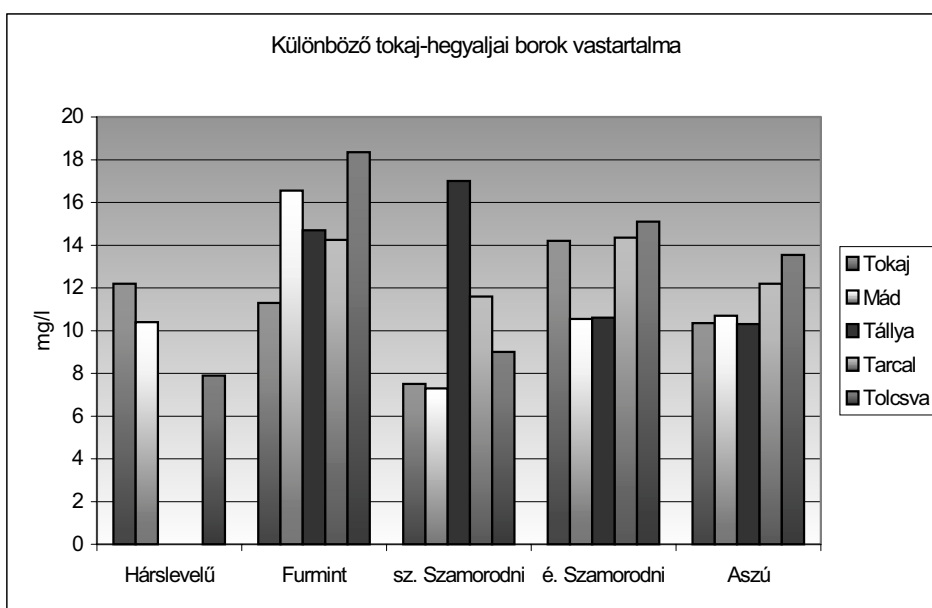
minta	Fe	Cu	Pb	Al	Zn	Cd
Furmint	4,65	0,01	< 0,01	0,1	0,72	0,005
Hárslevelű	4,2	0,013	< 0,01	0,085	0,76	0,0035
egri Rizling	2,6	0,008	< 0,01	< 0,002	0,39	< 0,002

A vizsgált tállyai borok elsődleges elemtartalmai – az egriekhez hasonlóan – nagyon kis eltérést mutatnak.

A főelemek (**K, Ca, Mg**), és bizonyos nyomelemek (**Na, Sr, Cu, Pb**) tekintetében nincs jelentős különbség a vizsgált egri ill. tállyai borok elsődleges elemtartalmában. Más nyomelemek (**Fe, Mn, Zn, Al, Cd**) viszont jelentősen nagyobb mennyiségben fordulnak elő a tállyai borokban. Ennek magyarázata nagy valószínűséggel az itteni vulkáni eredetű kőzeten keletkezett talaj nagyobb “kínálata”, megjegyezve azt, hogy a nagyobb kínálat csak akkor okoz nagyobb fémtartalmat (szőlőben ill. borban), ha a növény szűrőrendszere nem gátolja az illető elem felvételét.

A Tokaj-hegyaljai borvidék borainak elemzési adataiból a következő fontosabb megállapítások szűrhetők le:

A Tokaj-hegyaljai borok **vastartalma** (5. ábra) – mind az elsődleges, mind az összes vastartalom – jelentősen nagyobb, mint a vizsgált egri boroké. Az elemzett huszonhárom minta közül tizenkilenc esetében – ha sokszor csak nagyon kevéssel is – a vaskoncentráció a borokra megállapított 10 mg/l-es határérték [38] fölött volt. Meglepő, hogy a nagy vaskoncentrációk ellenére sem merült fel egyetlen bor esetében sem stabilitási probléma, illetve hogy ezen értékek a borok –

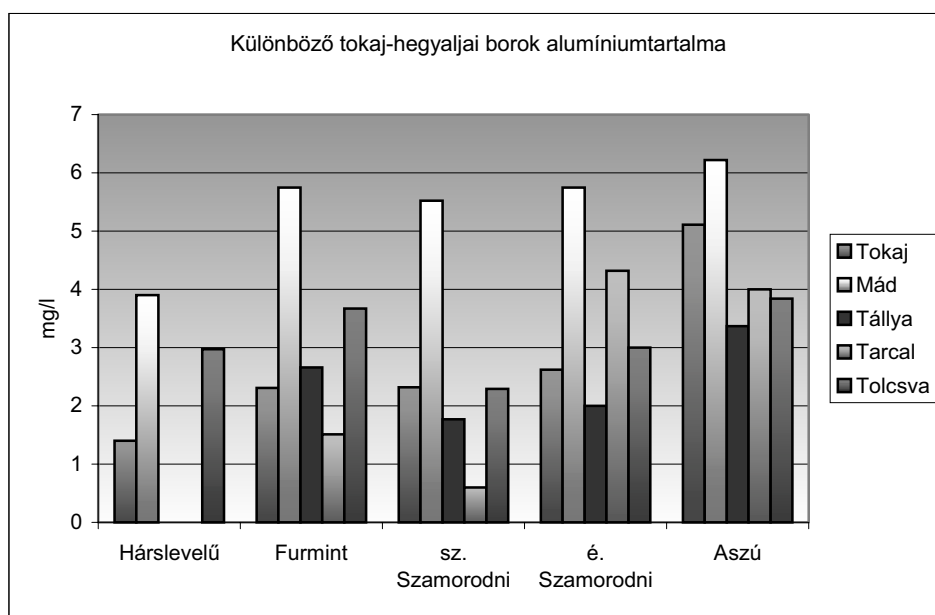


5. ábra

esetenként többszöri – kezelése (bentonitos, kovasavas, zselatinos, esetleg aktívszenes derítés, sőt a mádi borok, valamint a tarcali Szamorodnik és Aszú esetében kékderítés) után maradtak fenn. A diagramon jól látható, hogy a kékderítés (azaz kálium-hexaciano-ferrát(II) hozzáadása) a várakozással ellentétben nem idézett elő a nem kezelt borokénál jelentősen alacsonyabb vaskoncentrációt. Ennek legvalószínűbb magyarázata, hogy a tokaj-hegyaljai borok vastartalmának kisebb hányada labilis, ami viszont azt jelenti hogy lényegesen nagyobb része van vas(III) formában, stabil komplexben. Ennek bizonyítására a dolgozat későbbi részében térünk ki. Megállapítható továbbá, hogy az egy termőhehelyről származó borok közül az idősebbek vastartalma általában kisebb. A borfajták

összevetéséből az tűnik ki, hogy az aszúk vastartalma mutatja a legkisebb eltérést. Összességében azonban a borok vastartalma sem a termőhellyel, sem a borfajtaival nem mutat sorosabb kapcsolatot, ami az alkalmazott technológia jelentős, de esetleges vastartalom-növelő hatásával hozható összefüggésbe.

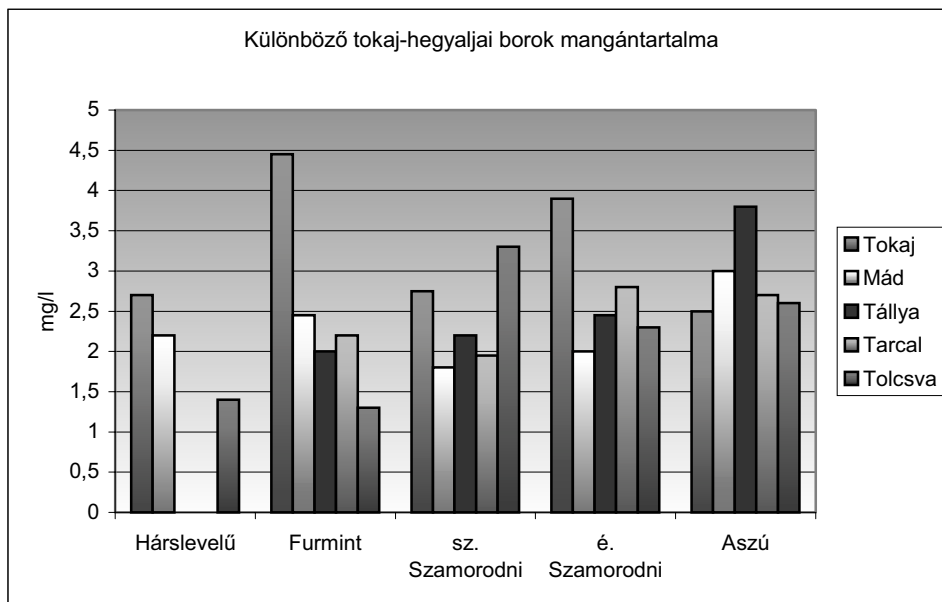
Még jelentősebb a különbség a tokaj-hegyaljai és egri borok **alumínium**tartalmában (6. ábra): előbbi esetében egy nagyságrenddel nagyobb, többször megközelíti a 8 mg/l-es határértéket [56]. Az elsődleges alumíniumkoncentrációk alapján (10. táblázat) kijelenthető, hogy az igen jelentős különbségben a talaj nagyobb alumíniumkínálata játszik szerepet, de nem a növényen keresztül, hanem a bogyó felületén megtapadó porból van lehetőség a nagyobb mérvű bejutásra.



6. ábra

Az alumínium esetében sem vethető el a nagy stabilitású komplexek képződésének lehetősége. A vizsgált borok alumíniumtartalma – hasonlóan a vashoz – nem hozható összefüggésbe a kezeléssel (a borok többségét a kiugróan magas értéket mutató mádi borokhoz hasonlóan bentonittal, kovasavval, zselatinnal derítették), mennyisége nem csökken a bor korának növekedtével.

A **mangán**koncentrációk (7. ábra) alapján megállapítható, hogy az egri borokhoz – de még a vörösborokhoz képest is – jóval nagyobb értékek adódtak tokaj-hegyaljai, mint egri borokra. Vonatkozik ez az elsődleges koncentrációkra (10. táblázat) is. Ezek alapján valószínűsíthető, hogy a nagyobb mangántartalom a talaj nagyobb mobilizálható mangántartalékai miatt alakulhat ki.



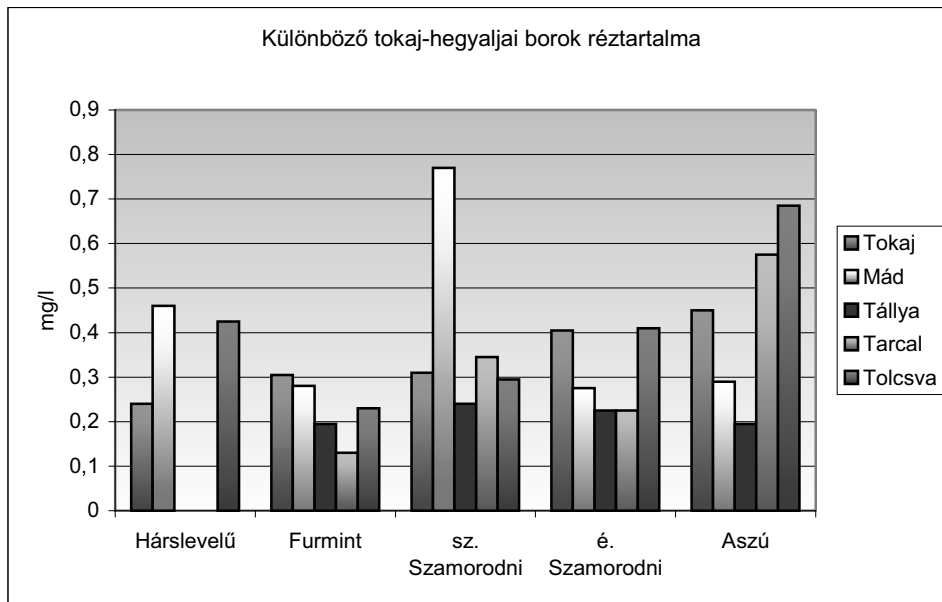
7. ábra

Állást foglalhatunk az irodalmi áttekintésben említett Tuzson [47] és Würziger [48] eltérő eredményeivel kapcsolatban, méghozzá úgy, hogy mindkettőnek igazat adunk: eddigi – egri borokon végzett – vizsgálataink szerint a vörösborok több mangánt tartalmaznak, mint az azonos termőterületről származó fehérborok (Würziger megállapításaival összhangban), a tokaj-hegyaljai – fehér – borok mangánkoncentrációja jóval nagyobb az átlagosnál, így (Tuzson megállapításával összhangban) nagyobb lehet a más termőterületről származó vörösborénál (Tokaj-hegyalján szinte kizárólag fehérbort termelnek).

Átlagban az Aszúk mangántartalma a legnagyobb, és az eltérések is itt a legkisebbek. Egy termőhelyről származó, különböző borok mangántartalma jelentős eltéréseket mutat (különösen a tokaji 2,5-4,5 mg/l és a tolcsvai 1,3-3,3 mg/l). A tokaji borokban általában az átlag fölötti, míg tolcsvaiakban átlagosnál kisebb mangántartalom volt kimutatható. Ezen megfigyelés a borvidéken belüli különbözőségekre hívja fel a figyelmet, amely azonban a kis mintaszám és a kiugró értékek miatt nem volt tanulmányozható kellő mértékben.

A tokaj-hegyaljai borok réztartalma (8. ábra) – az eddig látott fémekéhez hasonlóan – nagyobb, mint az egri boroké, de jóval alatta marad a borban megengedett 2 mg/l-es értéknek [14]. Érdekes, hogy a réz a legkisebb mennyiségben, és a legkisebb eltéréssel egy újborban (a Furmintban) fordult elő, annak ellenére, hogy ez a bor jóval kevesebb kezelést kapott, ami csökkenthette volna a réz mennyiségét. A réz mennyisége nagyban függ a szőlő kezelésétől, azaz hogy mennyivel a szüret előtt, mekkora mennyiségű réztartalmú szerrel permeteztek, és hogy mennyi eső esett a szüret és az utolsó permetezés között. Azaz mennyisége

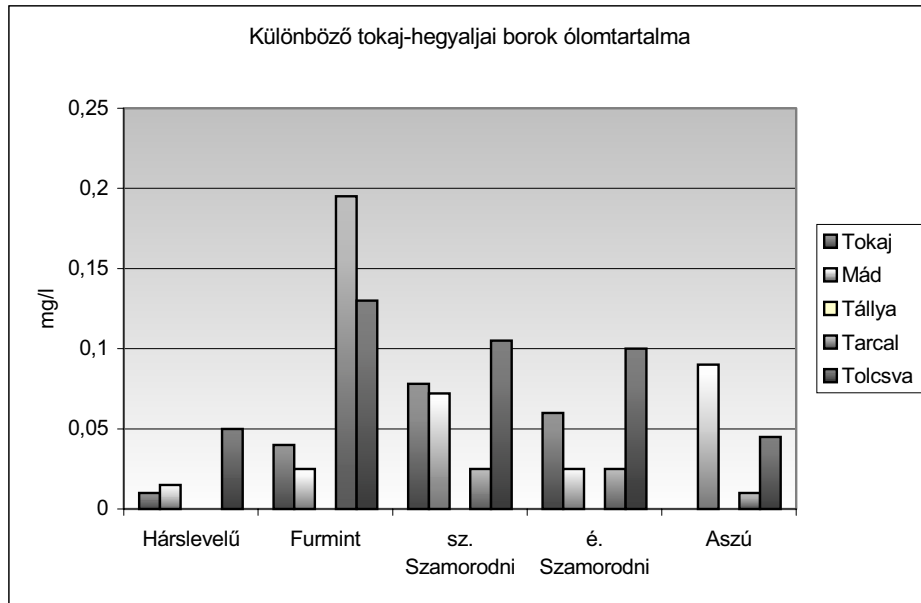
évjáratonként és gazdánként változhat. Utóbbit példázza, hogy mind a négy tállyai bor (Hárslevelút nem vizsgáltunk) réztartalma a legkisebb a saját kategóriáján belül. Feltűnő, hogy a – más fémeknél megszokottól eltérően – az aszúk réztartalmában jelentős különbségek mutatkoznak.



8. ábra

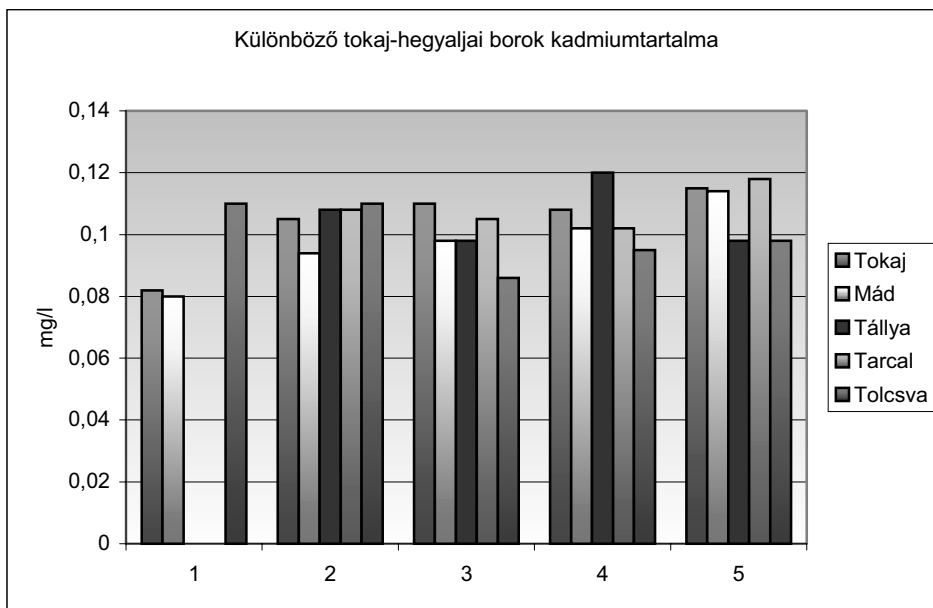
Az **ólom** mennyisége (9. ábra) egy kiugró értéktől (Tarcali Furmint) eltekintve összemérhető a tokaj-hegyaljai és egri borokban, és jelentősen a megengedett 0,3 mg/l-es [58] érték alatt marad. Egy termőhely (pl. Tarcal) borait összehasonlítva látszik, hogy a régebbi borok ólomtartalma kisebb, annak ellenére, hogy készítésükkor bizonyosan nagyobb volt a légköri ólomszennyezés, azaz a bor érése során az ólomtartalom csökkenésével számolhatunk. Ezen felül jelentős faktor az ültetvény helye. Nagy valószínűséggel ez a magyarázata a tarcali borok

átlag fölötti ólomtartalmának, illetve a tállyai borok esetében tapasztalt rendkívül alacsony mennyiségeknek (mind a négy tállyai bor ólomtartalma a kimutatási határ /0,01 mg/l/ alatti érték volt).



9. ábra

A tokaj-hegyaljai borok **kadmium**tartalmát tekintve (10. ábra) már sokkal kevésbé kedvező a kép: minden vizsgált bor a megengedett 0,01 mg/l fölötti, nem ritkán nagyságrenddel nagyobb mennyiségben tartalmazza az adott fémet.



10. ábra

Ennek elképzeléseink szerint legfőbb oka a talaj nagyobb kadmiumtartalma lehet. Mindenképpen további vizsgálatok szükségesek annak eldöntésére, hogy valóban ilyen általános jelenség-e a tokaj-hegyaljai borok megengedettnél magasabb kadmiumtartalma, mert ez esetben megfelelő módszert kell kidolgozni e fém koncentrációjának csökkentésére.

A kísérletsorozat összegzéseképpen elmondható, hogy mind egri, mind tokaj-hegyaljai borok esetében a vizsgált mikroelemek többségénél (**Fe, Al, Zn, Cu, Pb, Cd**) a másodlagos koncentráció adja az összes mennyiség nagy részét, azaz – amennyiben szükséges – ezen mennyiségek csökkentésének egyik lehetséges módja a technológia javítása. Ennek kidolgozásánál fontos figyelembe venni, hogy az esetek legnagyobb

részében a másodlagos koncentráció egyik számottevő forrása a szőlőbogyó felületén található szennyeződés.

Az eredmények összevetéséből az látszik, hogy a borkészítés technológiája általában kevésbé befolyásolja a fémtartalmakat (illetve az egyes technológiai lépések hatásai kiegyenlítik azokat), a termőhely azonban jelentős eltéréseket idéz elő. Feladatunk tehát – megfelelő statisztikai módszerek alkalmazásával, valamint fent leírt tapasztalataink figyelembevételével – azon fémek kiválasztása, melyek mennyiségét a technológia csak kis mértékben érinti, míg a termőhely nagymértékben befolyásolja (fentiek alapján ilyenek az Al, Sr, Mn, Cd), és ezek a bor származásának fontos indikátorai lehetnek.

3.1.4. Az érlelődény másodlagos fémkoncentrációra gyakorolt hatásának vizsgálata

3.1.4.1. A mérés célja, minták leírása

Közismert tény, hogy a borok minőségére igen jelentős befolyással van az érlelődény minősége. Ezen kísérletsorozatban azt akartuk tisztázni, hogy vajon a fémtartalmak tekintetében is helytálló-e a fenti megállapítás. A vizsgálatokat kétféle egri vörösboron – Merlot-n és Cabernet Sauvignon-on – végeztük (a barikolás inkább vörösborok esetében szokásos eljárás), és a hagyományos fahordó, valamint rozsdamentes acéltartály mellett érlelődényként különböző helyről származó fából készített, új, illetve harmadszor használt barrique hordókat (225 literes) használtunk. A tárolás időtartama hat hónap, az érlelés hőmérséklete kb. 10 °C volt.

Az alkalmazott barrique hordók a következők voltak.

Új (először használt) hordók:

1. tokaji tölgyfából készült
2. mecseki tölgyfából készült
3. zalai tölgyfából készült
4. nógrádi tölgyfából készült
5. tokaji tölgyfából készült hordóban meleg klímában (kb.15 °C

Háromszor használt hordók:

6. tokaji tölgyfából készült
7. guth-i tölgyfából készült

A következő két erjesztőedény az általában alkalmazott hagyományos technológiát reprezentálja:

8. hagyományos (többször használt) ászok hordó
9. sav- és hőálló (ún. korr-)acéltartály

3.1.4.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérés

A mintákat – a szokott módon – a felszín alól 10 cm mélységből műanyag csövön keresztül vettük. A minták előkészítése minden esetben atmoszférikus roncsolással történt (3.1.1.2.2. szerint). A méréseket ARL 3410 típusú ICP-AES készülékkel végeztük a 3.1.1.3.2. pontban leírtak szerint.

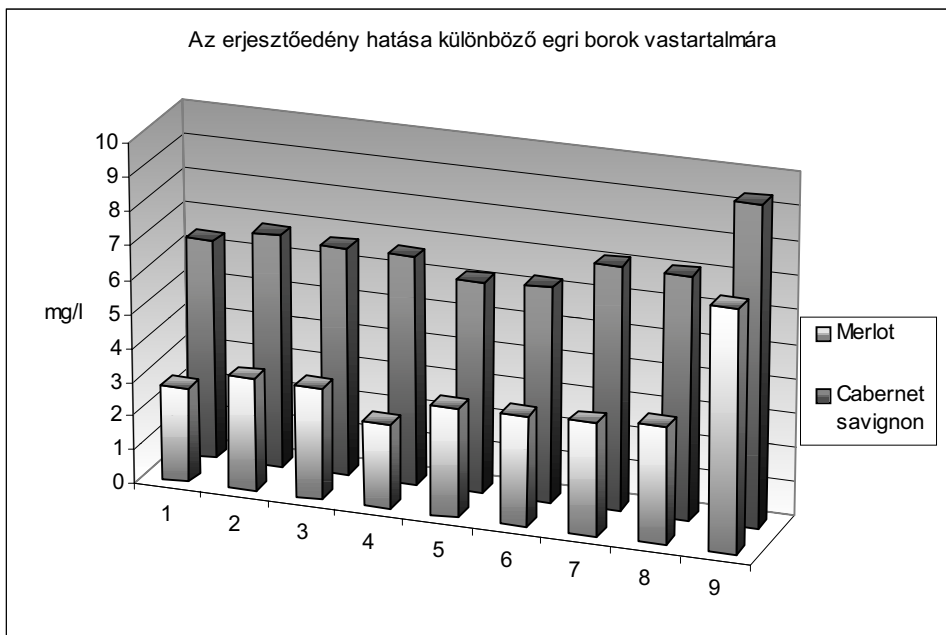
3.1.4.3. Eredmények értékelése

A barrique érleléssel készített borok fémtartalmait a 12. táblázat tartalmazza, a sorszámok az előző fejezetben azonos sorszámmal jelzett

edényekben érlelt borokat jelölik. E fejezetben csak néhány fontosabb elemmel kapcsolatos eredményt mutatunk be.

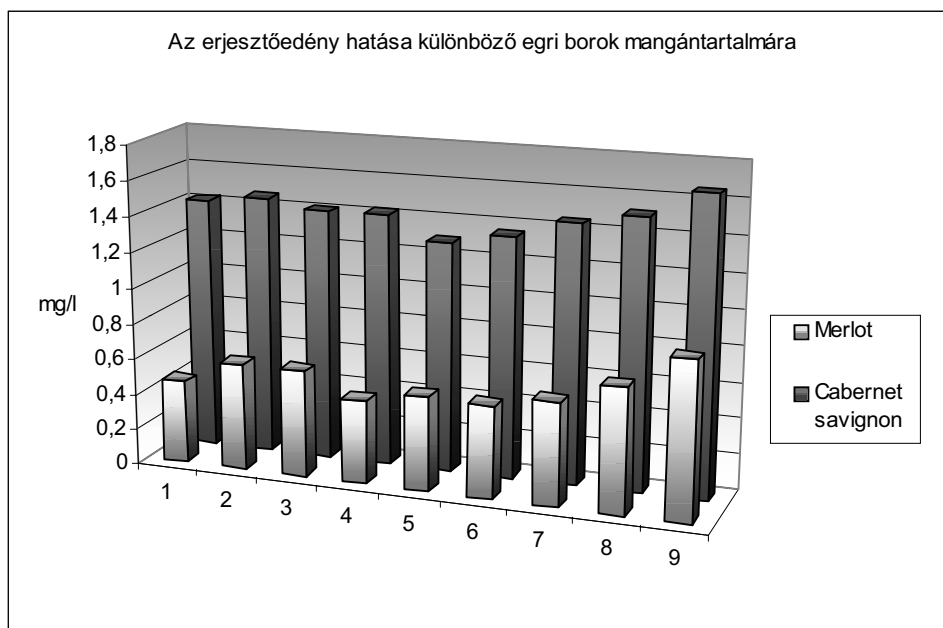
A táblázatok adatai alapján a főelemekkel kapcsolatban megállapítható, hogy a különböző fahordók hatása ezen elemek koncentrációjára nem számottevő. Kivételt képeznek ez alól a nógrádi tölgyből készült hordók (4. sz. minták): az ezekben tárolt borok kalciumtartalma kiemelkedően nagy érték. Megjegyzendő továbbá, hogy az acéltartályban tárolt borok nátrium- és káliumtartalma nagyobb, mint a fahordókban érleltéké. A borok összehasonlításából kitűnik, hogy a Merlot nátriumtartalma némileg nagyobb, a Cabernet Sauvignon káliumtartalma jelentősen nagyobb, mely feltételezhetően az eltérő fajtajelleg következménye.

A vizsgált borok **vastartalmai** (11. ábra) a káliuméhoz hasonló viselkedést mutatnak: a Merlot minden esetben jóval kisebb mennyiségben tartalmazza mindkét elemet. A barrique hordókban érlelt borok vastartalmai nem mutatnak jelentős eltéréseket, az acéltartály hatása azonban egyértelmű, 3-4 mg/l-es növekedés tapasztalható a fahordókban tartott borok vastartalmához képest. Ezt semmiképpen nem tekinthetjük meglepetésnek, fontos azonban felhívni a figyelmet arra, hogy az ilyen acéltartályban tárolt borok esetében a palackozás előtt mindenképpen célszerű a vastartalom csökkentése.



11. ábra

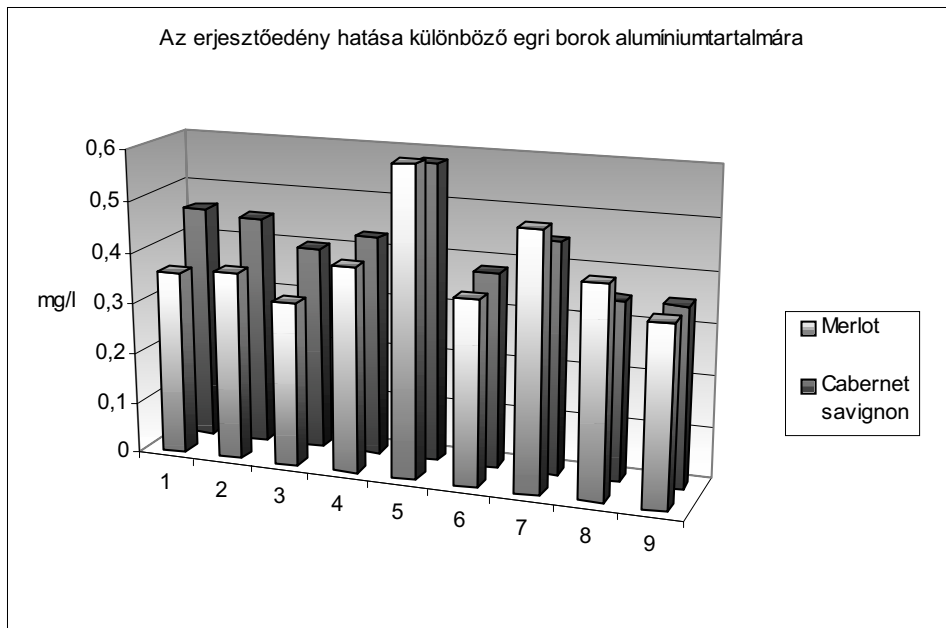
A borban oldott **mangántartalommal** (12. ábra) kapcsolatban a vastartalommal azonos tendencia mutatkozik mind a két bor összehasonlításában, mind a tárolóedények hatásában. Ez esetben azonban nehezebben értelmezhető az acéltartályban tárolt borok nagyobb mangánkoncentrációja.



12. ábra

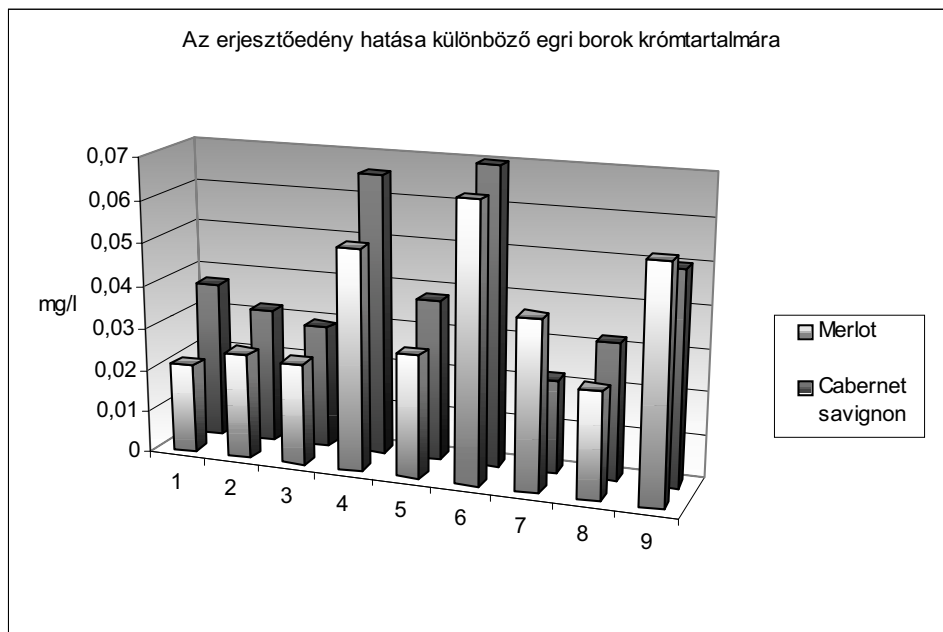
A különböző tárolóedényekben érlelt borok **alumínium**tartalma (13. ábra) sem mutat jelentős különbséget, de – az eddig megszokottól eltérően – az acéltartályban tárolt borokban találjuk a legkisebb mennyiséget. Figyelemre méltó továbbá, hogy a tokaji fából készült hordókból (1,5,6 sz. minták) származó borok alumíniumtartalmai – ha csak kevéssel is – nagyobbak az átlagosnál. Ez érdekes összecsengés a tokaj-hegyaljai szőlők nagyobb alumíniumtartalmával. Ha a két bor alumíniumtartalmát összehasonlítjuk, azt látjuk, hogy – az eddigiektől eltérően – nincs számottevő különbség. Ennek lehetséges magyarázata, hogy az egri borok esetében az alumínium teljes mennyisége technológiai eredetű, a hasonló technológia pedig hasonló koncentrációt idéz elő. (A

korábban tárgyalt fémek csak részben, vagy egyáltalán nem technológiai eredetűek, ezért a különbség oka a szőlőfajták különbségében keresendő.)



13. ábra

A vizsgált borok **krómtartalmával** (14. ábra) kapcsolatban nem meglepő, hogy a rozsdamentes acéltartályból származó minták (9. sz. minták) az átlagosnál többet tartalmaznak ebből a fémből, hiszen a króm az acél ötvözőjeként jelen van. Feltűnő viszont az, hogy két hordó esetében (nógrádi /4 sz./ és guth-i /7 sz./ tölgyfából készített) mindkét bor krómtartalma jelentősen meghaladja az átlagot.



14. ábra

Három vizsgált nyomelem, **stroncium**, **réz** és **ólom** esetében nem állapítható meg a tárolóedény anyagának befolyásoló hatása.

Összességében elmondható, hogy a barrique érlelés hatására általában nem, vagy csak minimális mértékben nő a borok fémtartalma a kontrollként használt hagyományos ászokhordóban tárolthoz képest, azaz a barrique hordók speciális kezelése nem növeli a fémek kioldódásának mértékét a hordó anyagából. Előfordulhat azonban olyan speciális, a hordókészítésre használt fát ért szennyezés, amely a hordóban tárolt borban is megjelenik, ezért célszerű a hordókészítésre szánt faanyag ellenőrzése ebből a szempontból is. Ha mégis “rangsort” kívánunk felállítani a különböző helyekről származó faanyagok elemkinálata között, azt legegyszerűbben egy a sportból átvett módszerrel tehetjük meg: adott fém esetében, az illető fém csökkenő koncentrációja szerint sorba állítjuk

a bormintákat, és mindegyiket egy-egy “helyezési számmal” látjuk el. Ha ezt minden vizsgált fém esetében végrehajtjuk, majd a számokat összeadjuk, a legkisebb helyezési szám-összeg jelöli ki a legnagyobb elemkínálatot nyújtó hordót. Ezek szerint a vizsgált hordók (1. 68. old.) között a következő rangsor alakult ki guthi (7. sz. minta) > zalai (3. sz. minta) \cong nógrádi (4. sz. minta) > tokaji (5. sz. minta) (\cong korr. acél) > mecseki (2. sz. minta) \cong tokaji (1. sz. minta) > tokaji (6. sz. minta).

A rozsdamentes acéltartályban tárolt borok fémtartalma – tartály anyagát alkotó fémek esetében (vas, króm) – jelentősen nagyobb volt, mint a fahordóban tároltaké, ami az elvárásainknak megfelel.

3.2. Speciációs vizsgálatok

Mint ahogy az irodalmi áttekintésben már említettük, a speciációs boranalitikában leggyakrabban valamely gyakorlati szempontból fontos tulajdonságával – azaz az analízis célkitűzése szerint – definiált specieszeket (-csoportokat) vizsgálnak. Vizsgálatainkat két ilyen szempont alapján végeztük.

3.2.1. Fizikai (ökológiai) speciáció

A szakirodalomban e nevekkel illetik azon vizsgálatokat, melyek során annak a megállapítása a cél, hogy az adott fém mekkora hányada található

- valódi oldat formájában
- kolloid mértű részecskékhez, illetve makromolekulákhoz kötötten
- a szuszpendált részecskékhez kötötten [19].

Az ilyen típusú vizsgálatok módszere, hogy különféle pórusméretű szűrőkkel távolítják el a borból az egyes frakciókat, és a szűrlet analízisével megállapítható, hogy az adott frakció eltávolítása mennyivel csökkentette az illető fém koncentrációját [19,94]. A durva szuszpendált részecskék eltávolítására kézenfekvő a papírszűrő alkalmazása, a kolloidális illetve a valódi oldat elkülönítésére pedig 0,45 µm pórusméretű membránszűrőt szokás alkalmazni, Eschnauer és Scollary azonban borok esetében a 0,2 µm pórusméretű membránszűrőt ajánlja [19,94]. Az eddigiek során kalcium [95], alumínium [96], réz [97] és ólom [98] ilyen irányú vizsgálatáról jelentek meg publikációk. Legérdekesebb eredmény az ólom nagy részének a kolloid mérettartományba eső részecskékhez való kötődése [19,98], melyet más metodikájú vizsgálatok is igazoltak [44,59,88].

3.2.1.1. Fémek fizikai speciációja különböző borokban

3.2.1.1.1. A mérés célja, minták leírása

Vizsgálatainkat különféle, illetve különbözőképpen tárolt borokon (11. táblázat), – a szokott módon választott – élettani, vagy technológiai szempontból jelentős fémekkel végeztük.

11. táblázat: A vizsgált borminták

Sorszám	név	évjárat	tárolóedény
1.	Egri Leányka	1995	Fahordó (200 l)
2.	Egri Muscat Ottonel	1996	Fahordó (200 l)
3.	Táallyai Hárslevelű	1994	Üvegedény (50 l)
4.	Egri Merlot	1996	Fahordó (250 l)
5.	Egri Zweigelt	1996	Fahordó (250 l)
6.	Egri Zweigelt	1996	Fahordó (250 l)
7.	Egri Zweigelt	1996	Műanyag edény (1000 l)
8.	Egri Zweigelt	1994	Üvegpalack (0,75 l)

Egy bor – Egri Leányka – esetében végigkövettük az egyes frakciók mennyiségének változását a bor keletkezése, érése során.

Célkitűzésünk az volt, hogy végigkövessük a kiválasztott fémek ökológiai specieszeinek egymásba alakulását a bor készítése során, ezáltal finomítva a képet a lejátszódó migrációs folyamatokról. A változások ismeretében pontosabban tudhatjuk, hogy a borkészítés egyes szakaszaiban mely fém milyen módon távolítható el a leghatékonyabban. A kész borok esetében arra voltunk kíváncsiak, hogy a tárolás körülményei hogyan befolyásolják az egyes specieszek mennyiségét, mikor tarthatunk minőségromlástól.

3.2.1.1.2. Mintavétel, mintaelőkészítés

Nyilvánvaló, hogy a mintavétel módja igen jelentősen képes befolyásolni az ilyen típusú vizsgálatok eredményét (elsősorban a szuszpenzióhoz kötött mennyiség arányát), ezért fontos a mintavételi

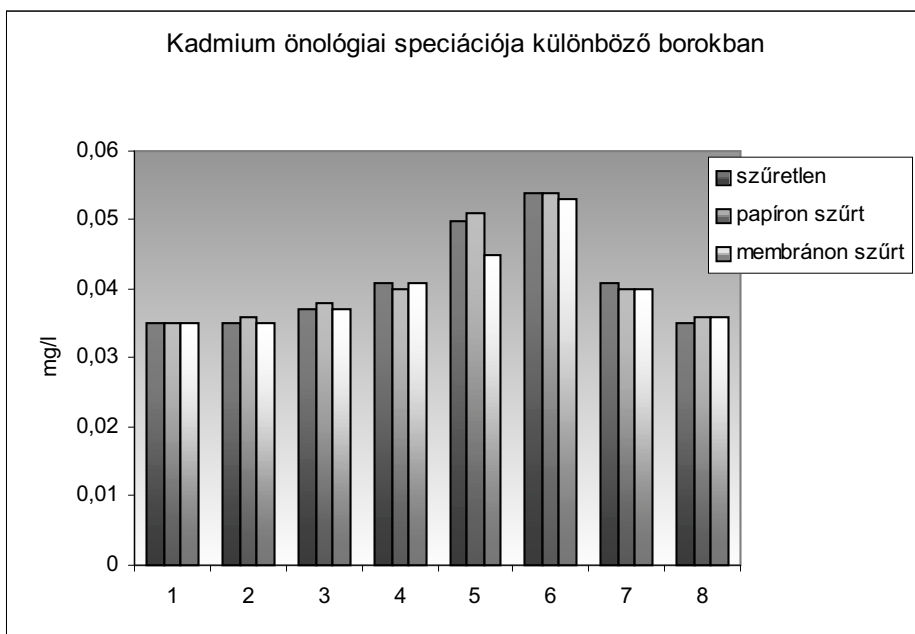
körülmények standardizálása. Ez esetünkben nem tette szükségessé a már megszokott mintavételi mód jelentős változtatását, csak arra kellett ügyelnünk, hogy az edények, melyekből a mintát vettük, előzetesen ne legyenek rázkódásnak, mozgásnak kitéve.

A minták szűrését – minden bor esetében három párhuzamos előkészítést végeztünk – először papírszűrőn (MN 640 d), majd 0,2 µm pórusméretű cellulóz-nitrát membránszűrőn keresztül végeztük vákuum segítségével.

A szűrt minták előkészítése minden esetben atmoszférikus roncsolással történt (3.1.1.2.2. szerint). A méréseket ARL 3410 típusú ICP-AES készülékkel végeztük a 3.1.1.3.2. pontban leírtak szerint.

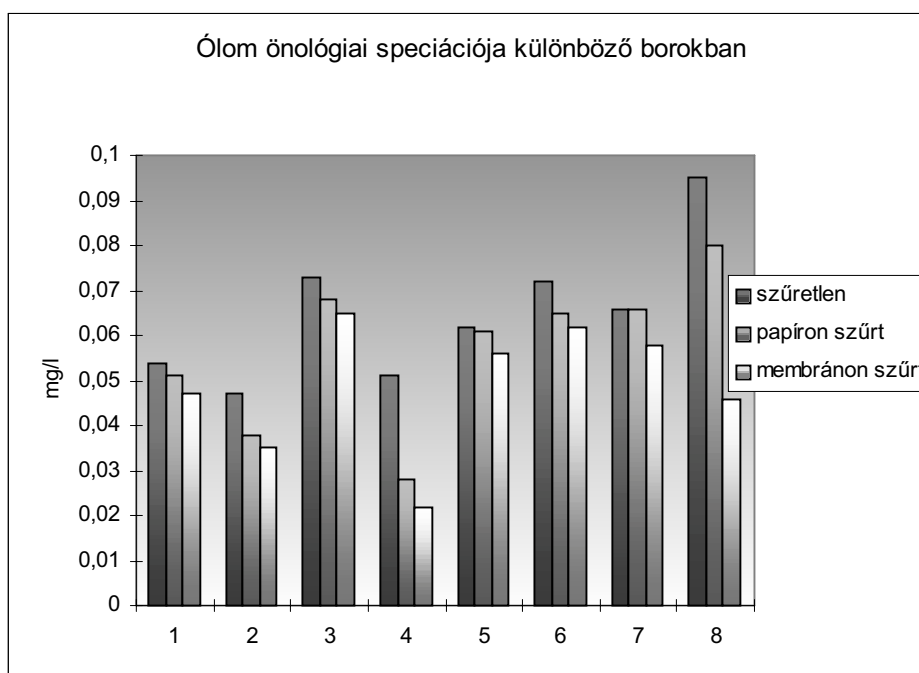
3.2.1.1.3. Eredmények értékelése

A mért **kadmium**tartalmak (15. ábra) arra engednek következtetni, hogy a vizsgált borokban található kadmium teljes mennyisége oldott formában van jelen. A nyolc minta kadmiumtartalma között viszonylag kicsi a különbség, ehhez képest a három, csak tárolóedényben különböző Zweigelt (5,6,7 sz. minta) eltérései jelentősnek mondhatók. Sajnos – a tokaj-hegyaljai boroknál látottakhoz hasonlóan – ezen értékek is meghaladják a határértéket.



15. ábra

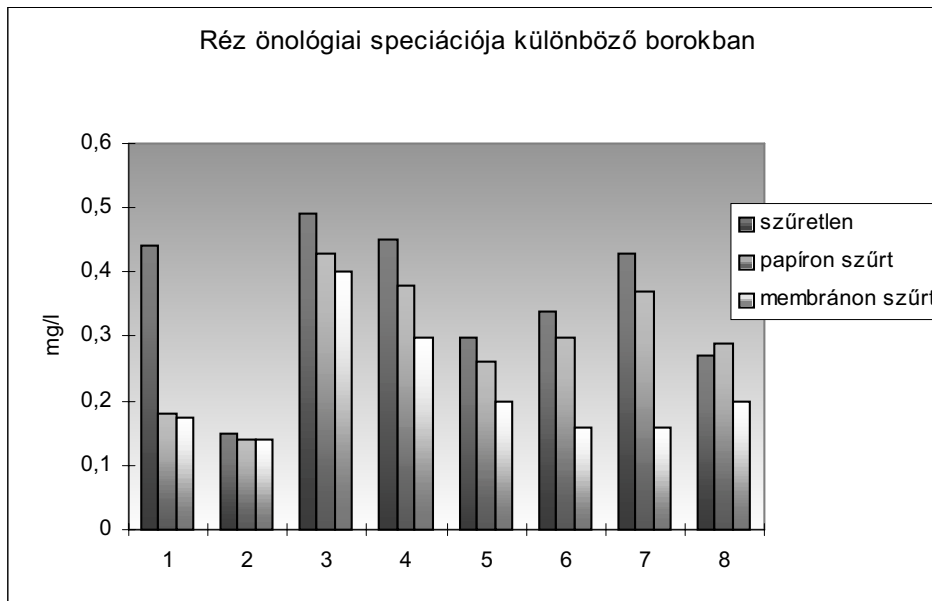
Ezzel szemben az **ólom**koncentrációk (16. ábra) minden esetben a határérték alatt vannak. Az ábráról megállapítható, hogy a szűrés csak két esetben járt a vártnak megfelelő koncentrációcsökkenéssel (4. és 8. sz. minta) és ezek közül is csak egyik esetben (8 sz. minta) sikerült nagy mennyiségű, kolloidhoz kötődő ólom mennyiséget detektálnunk. Általában az ólomtartalom csak mintegy 15 %-a volt szűréssel eltávolítható a borból. Jól látható az ábrán, hogy a tárolóedény nincs hatással a bor ólomtartalmára ill. annak frakciók közötti megoszlására.



16. ábra

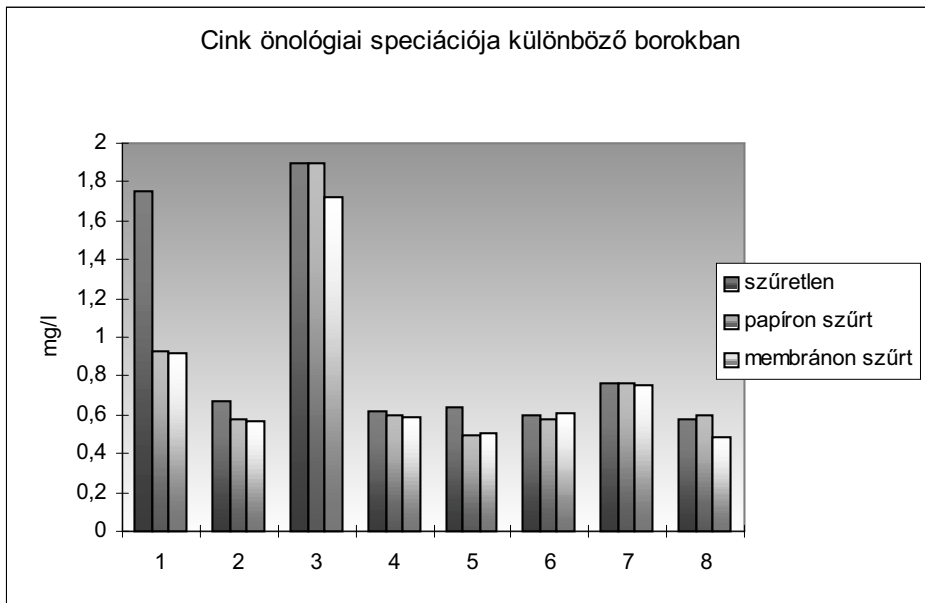
A réztartalmak (17. ábra) tekintetében lényegesen nagyobb eltérések mutatkoznak: a szűrőpapírral eltávolítható mennyiség 0-60 %, a kapott szűrletből membránszűréssel eltávolítható mennyiség 0-50 % között volt. E megfigyeléseink sem egyeznek meg a korábbi mérési eredményekkel [97], ami betudható annak, hogy más típusú, másképpen kezelt borokat vizsgáltak. Az azonban megfigyelhető, hogy minden esetben nagyobb a vörösborokból membránszűréssel eltávolítható, azaz a kolloidokhoz kötött rézmennyiség. Megfigyelhető továbbá, hogy a három csak tárolóedényében eltérő bor esetében jelentős különbségek adódtak mind az összes, mind a kolloidokhoz kötött rézmennyiségben. Ez felveti a

tárolóedény lehetséges befolyásoló szerepét, ennek bizonyítására azonban további vizsgálatok és a rézmegekötődés pontosabb ismerete szükséges.

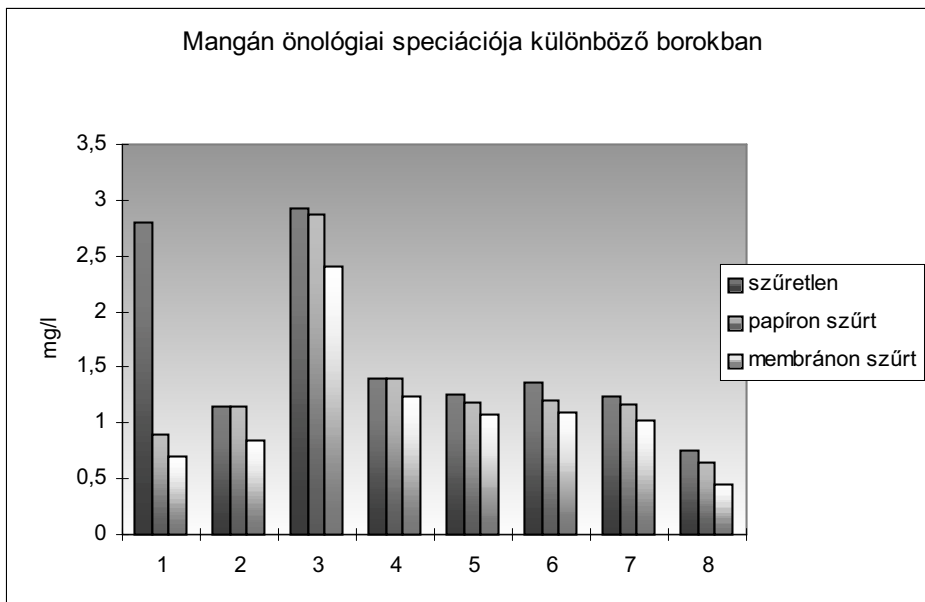


17. ábra

A **cink** (18. ábra) és **mangán** (19. ábra) igen hasonló viselkedést mutat: az Egri Leánykából (1. sz. minta) e fémek – valamint a réz – több mint fele papírszűrővel eltávolítható volt. Ez jelzi a bor nem megfelelő tisztaságát, “porosságát”. Szembetűnő – eddigi vizsgálatainkkal összhangban – a tokaj-hegyaljai bor jelentősen nagyobb cink- és mangántartalma, valamint az átlagosnál nagyobb kolloidokhoz kötött mennyisége.

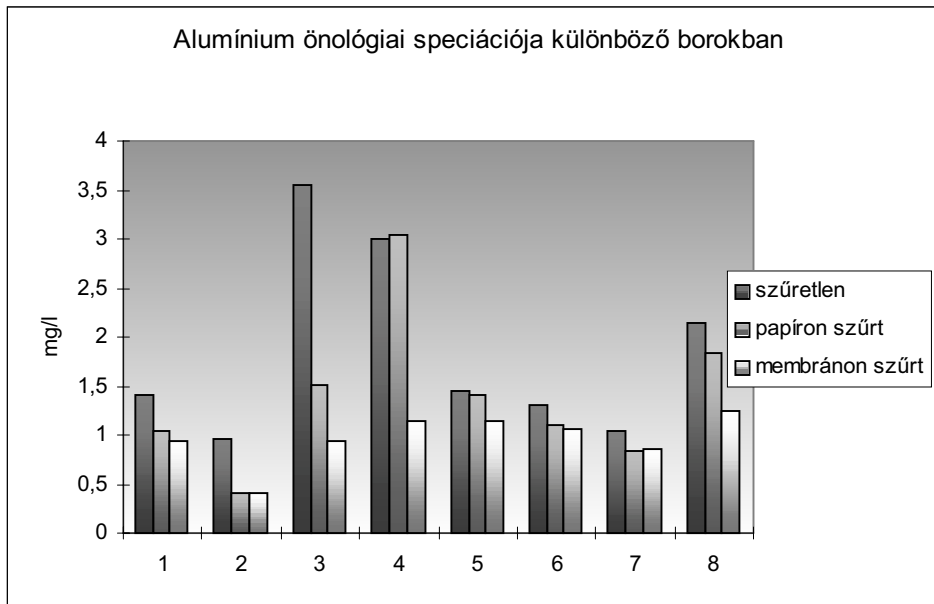


18. ábra



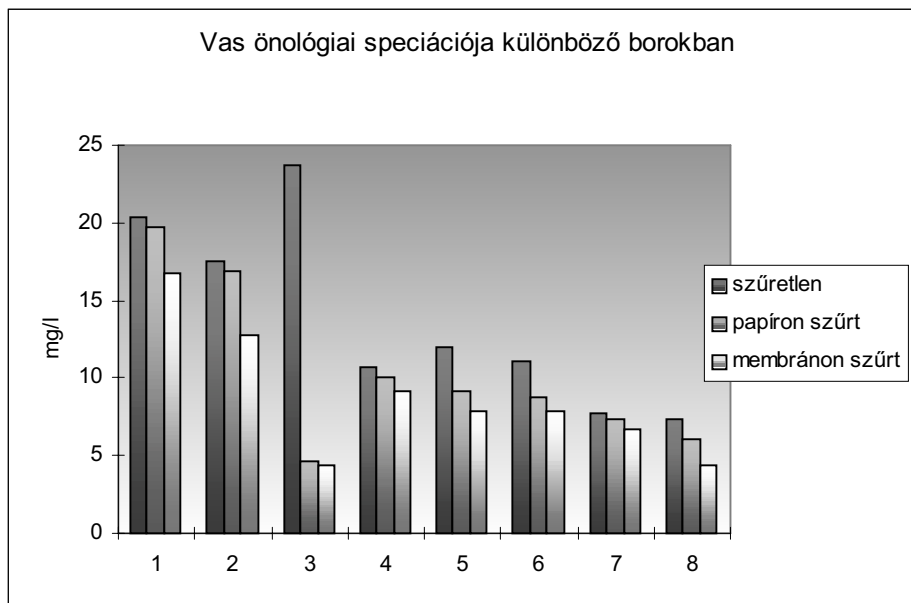
19. ábra

Az **alumínium** (20. ábra) esetében túlnyomórészt a szűrőpapírral eltávolítható hányad a nagyobb, kivéve a 4., 5. és 8. sz. mintát. A 3. sz. minta esetében talált jelentős kiszűrhető mennyiség már minőségi problémát jelent.



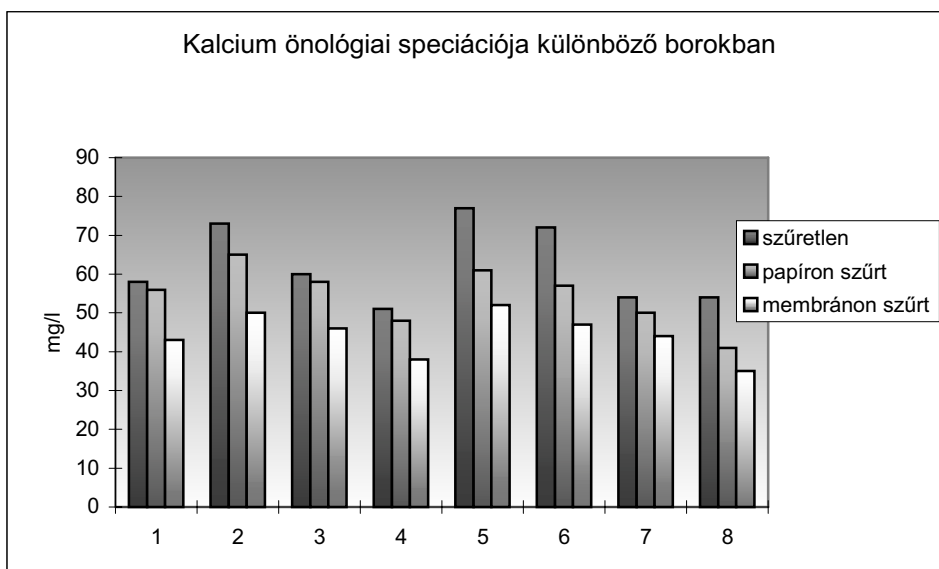
20. ábra

Ugyanerre következtethetünk a **vastartalmak** (21. ábra) vizsgálata alapján: a 3. sz. mintából a vas 80 %-a szűréssel eltávolítható volt. Ez a tény egyértelmű borhibát takar. A többi minta esetében csak a vas jóval kisebb hányada volt eltávolítható, három minta esetében (1., 2., 8.) nagyobb a membránszűrővel eltávolítható hányad.



21. ábra

A vizsgált borok **kalcium**tartalmának (22. ábra) 5-25 %-a volt eltávolítható papírszűrővel, és további 11-22 %- membránszűréssel. Az összes eltávolított mennyiség nem haladta meg a 35 %-ot. A különböző borminták meglehetősen egységes képet mutatnak.



22. ábra

Összegzésképpen megállapíthatjuk, hogy a tárolóedény hatása – néhány kisebb eltéréstől eltekintve – nem jelentős a vizsgált szempontból. A 8. sz. minta palackozott bor volt, így már átesett egy szűrésen (ez magyarázza az esetenként alacsonyabb fémtartalmakat), így ez esetben a szűréssel eltávolított mennyiségek a palackozást követően bekövetkezett változásokról adnak felvilágosítást. Ezt figyelembe véve a fémek zöménél jelentősnek mondható a szűréssel eltávolított mennyiség, azaz a fémek kiválása még ilyen alacsonyabb koncentráció mellett is folytatódott a palackozás után.

Az alkalmazott módszer fontos információkat szolgáltathat egyes borhibák okát illetően, alkalmazható az egyes fémek fizikai megjelenési formáinak felderítésére. Több, eltérő pórusméretű szűrő alkalmazásával finomítható a kialakulóban lévő kép. Fontos tisztázandó kérdés, hogy a

kolloidokhoz kötött fém valójában a kolloid mérettartományba eső oldhatatlan kiválások alkotóeleme, vagy a borban jelenlévő makromolekulákhoz kapcsolódik. Ennek eldöntésére alkalmas lehet a kolloid mérettartományba eső frakció állandóságának vizsgálata (a csapadék koagulációja viszonylag gyorsan bekövetkezik, míg a makromolekulák állandóbb alkotói a bornak). Valószínű, hogy a vizsgált fémek közül a kalcium, alumínium, vas kevésbé, a réz, cink, ólom nagyobb mértékben kötődik makromolekulákhoz.

3.2.1.2. A fémek ökológiai speciációjának változása a bor készítése során

3.2.1.2.1. A mérés célja, minták leírása

A méréssorozat célja annak megállapítása volt, hogy az egyes fémek esetében hogyan változik a fizikai formák aránya a bor keletkezése során. Ennek tisztázása adalékokkal szolgálhat az illető fém borba jutásának mechanizmusa, ill. borból való eltávolításának lehetősége szempontjából egyaránt.

A vizsgált bor hagyományos héjonerjesztéssel készített, 250 literes fahordóban tárolt Zweigelt volt.

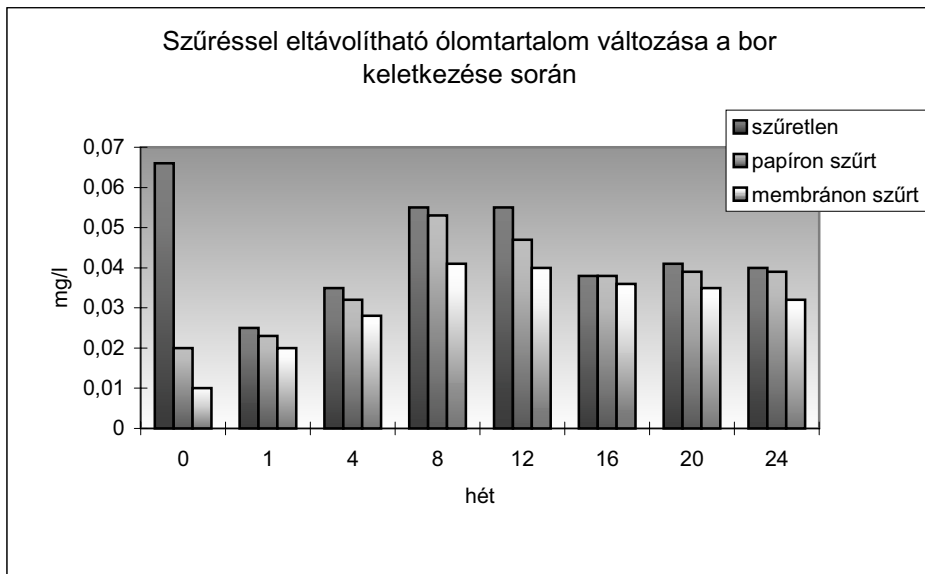
3.2.1.2.2. Mintavétel, mintaelőkészítés

A minták vétele, kezelése, valamint a mérés a 3.2.1.1.2 fejezetben leírt módon történt.

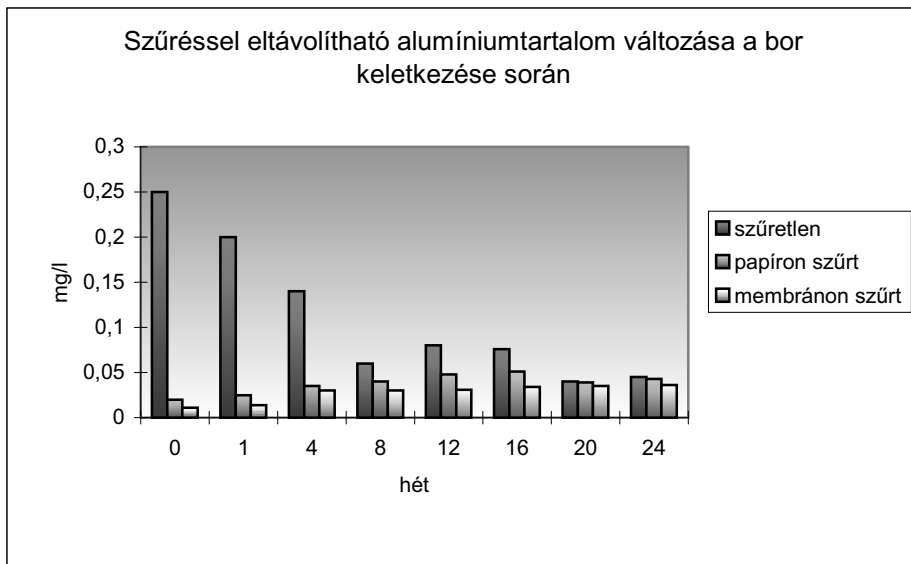
3.2.1.2.3. Eredmények értékelése

A vizsgált borban a **réz** olyan kis mennyiségben volt jelen, hogy az eredményekből nem vonhatók le érdemi következtetések.

A mustból az **ólom** (23. ábra) és az **alumínium** (24. ábra) teljes mennyiségének igen nagy része eltávolítható szűréssel. Az ólom inkább gyorsan ülepedő, míg az alumínium lassabban ülepedő részecskékhez kötötten található meg a szűréssel eltávolítható frakcióban. Az oldott frakció aránya – és mennyisége – mindkét fém esetében nő a bor keletkezése során. A fejtés után (10. hét) az összes fémtartalom némileg megnő, amit a diszperz részecskékhez kötött fémtartalom növekedése okoz. A jelenség a fejtéskor bekövetkező felkeveredéssel magyarázható. Az eredmények alapján látható, hogy ezen fémek javarészt szilárd részecskékhez kötötten kerülnek a mustba és beoldódásuk viszonylag lassan következik be. (Az oldott frakció mennyiségének maximumát a 2-3 hónapos borokban találjuk.)



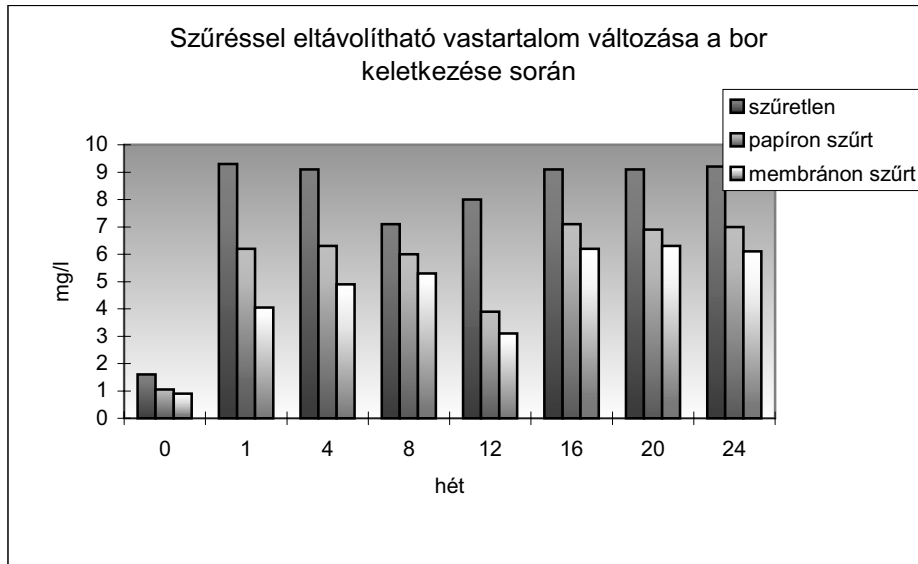
23. ábra



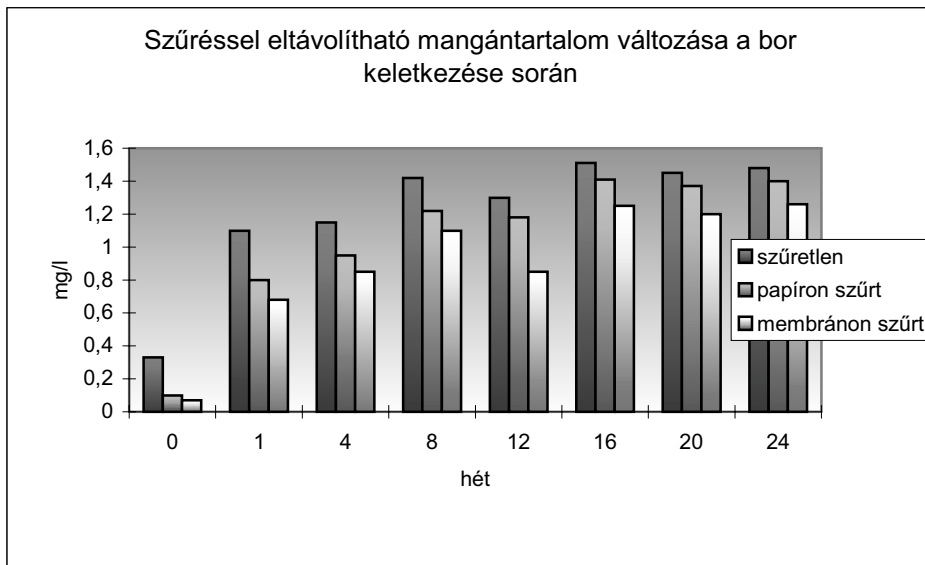
24. ábra

A friss must összes **vas-** (25. ábra), **mangán-** (26. ábra) és **kadmium** tartalma (27. ábra) arányában jóval kisebb, mint az előző

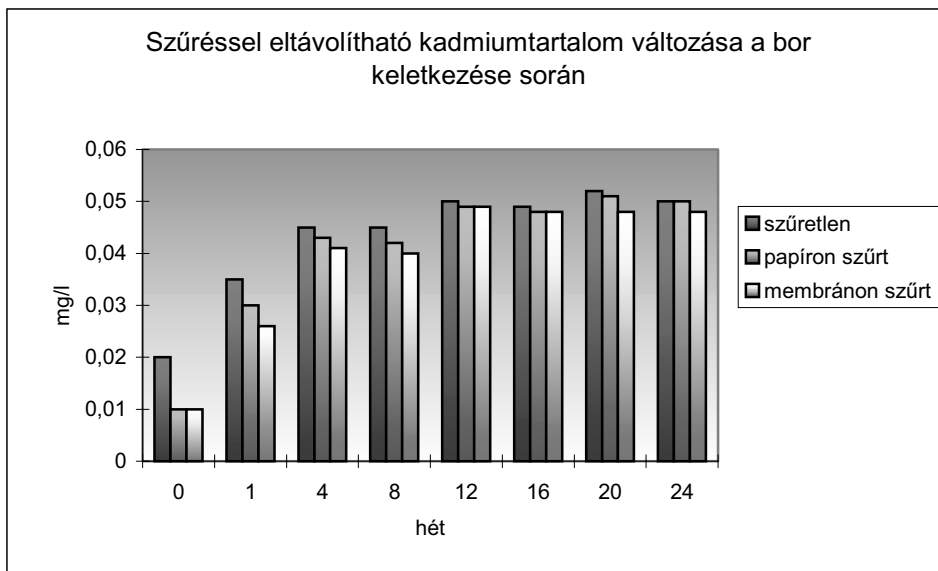
bekezdésben tárgyalt fémeké, és jelentősen kisebb a szűréssel eltávolítható mennyiség részaránya is. E fémek oldott mennyisége a borkészítés első szakaszában jelentősen nő (az összes mennyiségükhöz hasonlóan).



25. ábra



26. ábra



27. ábra

A szűrőssel eltávolítható mennyiség leginkább vas és – kisebb mértékben – mangán esetében jelentős. Feltételezésünk szerint e fémek borba

kerülése fordított, mint azt az alumínium és ólom esetében láttuk: ezen fémek oldott állapotban kerülnek (a szőlőből, illetve az alkalmazott eszközökből, edényekből) a mustba (borba), majd egy részük csapadékot alkotva, vagy szilárd részecskék felületén adszorbeálódva kerül a szűréssel eltávolítható frakcióba. Jól látható, hogy az oldott mangán és még inkább az oldott vas mennyisége a fejtést követően csökken. Ennek valószínű magyarázata az, hogy a „levegőztetés” hatására az oldott fémtartalom egy részéből a rosszabb oldhatóságú vegyületeket képező magasabb oxidációs állapot – vas(III) illetve mangán(IV) – jön létre, ami csapadékokat alkotva kiválik az oldatból. Ez a megfigyelés gyakorlati szempontból is érdekes lehet, hiszen megoldást kínál a borok vastartalmának – viszonylag egyszerű – csökkentésére levegőztetéssel, majd az azt követő szűréssel.

3.2.2. A bor labilis vas(II)-tartalmának meghatározása

Mint már korábban említettük (2.3.3.5. fejezet), a vas – a borászati technológia szempontjából – legjelentősebb fémek egyike. Az a tény is ismert, hogy a vas okozta technológiai problémákért (különböző bortörések) kizárólag a vas(III) a felelős, ezért különösen fontos ismernünk a vas két – borban lehetséges – oxidációs állapotának arányát és az egyensúlyukat befolyásoló tényezőket.

A kidolgozandó eljárással szemben fontos elvárás, hogy – a lehetőségekhez képest – gyors és olcsó legyen, elvégzése lehetséges legyen a rutin laboratóriumok (borászati laboratóriumok) felszereltségével. Ezek alapján kézenfekvőnek tűnik a fotometria alkalmazhatóságának vizsgálata.

A borban uralkodó körülmények között az oldott vas zöme feltételezhetően az alacsonyabb oxidációs állapotban, erősen disszociált formában van jelen [1,3]. Fentiek alapján a meghatározás – elődúsítás és a mátrixtól való elválasztás nélkül – közvetlenül, fotometriásan elvégezhető, ha sikerül olyan komplexképzőt találnunk, amely a következő követelményeknek eleget tesz:

- szelektíven képezzen komplexet vas(II)-vel,
- a kialakuló komplex legyen színes (ill. UV-fotometriásan mérhető),
- a komplex a borra jellemző körülmények között legyen nagy stabilitású.

Az irodalomban nagy számú módszer ismeretes a vas(II) fotometriás meghatározására [99,100,101,102]. A megfelelő komplexképző kiválasztásakor tehát több tényezőre is figyelemmel lehetünk. Természetesen legfontosabb a kialakuló komplex borra jellemző körülmények közötti kellő stabilitása, továbbá, hogy a módszer méréstartományába essen a borban várható vas(II)-mennyiség (1-10 mg/l). Fontos szempont még a módszer zavartűrése. (Jelen esetben zavaró hatást leginkább a bor egyéb komponensei fejthetnek ki.) A napi gyakorlat szempontjából nem közömbös a mintaelőkészítés és mérés anyag-, eszköz- és időszükséglete sem

A közismert és vas meghatározásra régóta használt 2,2'-dipiridin [103] a fenti követelményeket figyelembe véve a legmegfelelőbb választásnak tűnik, így módszerünk kidolgozását ezen vegyület alkalmazásával kezdtük el.

Szükségesnek tartjuk megjegyezni, hogy e módszerrel csak a reagens hatására kialakuló komplexénél kisebb stabilitású vas(II)-

komplexekben jelenlévő vas(II)-tartalmat tudjuk meghatározni (a nagyobb stabilitású komplexek, illetve organometallikus vegyületek vastartalma nem mérhető). Így annak ellenére, hogy a borban jelen lévő potenciális ligandumok zöme jóval kisebb stabilitású komplexet képez vas(II)-vel, mint a meghatározásnál alkalmazott 2,2'-dipiridin, a kapott eredményt nem azonosíthatjuk a teljes vas(II)-tartalommal. Ezért célszerű labilis vas(II)-tartalomról beszélni, ahol e labilitás a boranalitikából ismert módon viszonylagos – az alkalmazott módszer által meghatározott – jellemző.

3.2.2.1. A módszer bemutatása

A vas(II)-tartalom meghatározását Jasco V-530 típusú UV/VIS fotométerrel végeztük, 522 nm-es hullámhosszon. A vizsgálandó szűrt borminta 10 cm³-éhez 1 cm³ 1%-os absz. alkoholos 2,2'-dipiridin-oldatot adtunk. A referencia-oldatot úgy állítottuk elő, hogy 10 cm³ borhoz 1 cm³ absz. alkoholt adtunk. A 36. ábrán összevethetjük a vas(II) vizes oldatával, illetve vörösborral fent leírt módon készített oldatok spektrumát.

Megvizsgáltuk a szükséges reagensemennyiséget, és megállapítottuk, hogy 10 cm³ borhoz 0,2 cm³-nél nagyobb reagensoldat-térfogatok hozzáadásakor az abszorbancia már nem mutat növekedést. A komplex kialakulásához szükséges idő vizsgálatokor megállapítottuk, hogy 25-28 perc után már nem változik kimutatható mértékben az oldat abszorbanciája.

Méréseket végeztünk a lehetséges kalibrációs módszerek összehasonlítására:

- Külső kalibráció: a kalibrálóoldatokat (1 mg/l – 25 mg/l) frissen készített vas(II)-oldatból készítettük úgy, hogy a pH-t 3-ra, és az oldatok alkoholtartalmát 10%-ra állítottuk be.
- Standard addíció: a vizsgálandó bormintához hozzáadtuk a kívánt mennyiségű vas(II)-oldatot, a referenciaként használt borhoz ugyanekkora térfogatú deszt. vizet adtunk.

Mivel a vas(II)-oldat változatlanságát nehéz biztosítani, frissen készítése pedig növeli a mérés idejét, megpróbáltuk a standard addíciót a kész 2,2'-dipiridin-komplex hozzáadásával elvégezni. (A referenciához ekkor is deszt. vizet adtunk.)

Megállapítottuk, hogy a vizsgált borminták (fehér- és vörösborok egyaránt) esetében a különféleképpen végrehajtott mérések eredményei – a mérési hiba határain belül – jó egyezést mutatnak. Ennek alapján sorozatmérések elvégzéséhez a vizes oldattal végzett kalibrálást javasoljuk.

Megvizsgáltuk a borban kialakuló 2,2'-dipiridin-komplex állandóságát, és azt tapasztaltuk, hogy az abszorbancia, azaz a komplex mennyisége még hosszabb idő (néhány hét) után sem változik kimutatható mértékben, még akkor sem, ha a kezelt mintát "levegőztetjük". Ez a megfigyelés igen fontos, hiszen a speciációs vizsgálatoknál kardinális kérdés, hogy hogyan biztosíthatjuk a minta változatlanságát a mintavétel és a mérés közötti időszakban. Esetünkben különösen előnyös, hogy a mérésnél alkalmazott komplexképző "konzerválja" a vas(II)-t, így egy lépésben – a 2,2'-dipiridin mintavételkor történő hozzáadásával –

megoldható a vizsgálandó komponens változatlanságának biztosítása és a mintaelőkészítés.

A minta szűrése a komplexképző hozzáadása után is elvégezhető, mert a szűrés – a centrifugálással előkészített mintákhoz képest – nem csökkenti az abszorbanciát, azaz a mérendő komplex mennyiségét.

Ezek alapján a bor vas(II)-tartalmának meghatározásához a következő receptet javasoljuk:

A mintákat szilikoncsövön keresztül, két műanyag edénybe vesszük. Az egyik edénybe előzetesen $0,5\text{ cm}^3$ 1%-os absz. alkoholos 2,2'-dipiridin-oldatot teszünk és ehhez kb. 10 cm^3 bormintát teszünk. A másik edénybe helyezett bort a helyszínen nem kezeljük. (A második részlet a fotometriás mérésnél alkalmazandó referencia előállításához, valamint – szükség esetén – az össz. vastartalom meghatározásához szükséges.) A referencia-oldat úgy készül, hogy 10 cm^3 borhoz $0,5\text{ cm}^3$ absz. alkoholt adunk. További kezelés előtt mindkét mintarészletet szűrőpapíron szűrjük. A mérést – a mintavételtől számított min. 30 perc elteltével – 522 nm-es hullámhosszon végezzük. A kalibráló oldatokat a fentebb leírt módon készítjük.

3.2.2.2. Különböző technológiával készített borok vas(II)-tartalmának vizsgálata

3.2.2.2.1. A mérés célja, minták leírása

Kézenfekvőnek tűnik a feltételezés, hogy a hazánkban hagyományosan alkalmazott oxidatív borkészítés, és az utóbbi években egyre divatosabbá váló reduktív technológia hatása megmutatkozik a borban lévő összes vastartalom oxidációs állapotok szerinti megoszlásában.

Ennek vizsgálatához az Egri borvidéken, hagyományos (oxidatív), illetve reduktív eljárással készített borokat, valamint a Tokaj-hegyaljai borvidéken – a más vidékeken megszokottnál is jóval oxidatívabb körülmények között – készített borokat választottunk. A vizsgált borok öt-öt különböző pincészetből származnak, így ki tudjuk küszöbölni az esetleges egyedi eltéréseket.

3.2.2.2.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérési körülmények

A vas(II)-tartalom meghatározását a 3.2.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük el, Jasco V-530 típusú UV/VIS fotométer alkalmazásával.

Az összes vastartalom meghatározását atmoszférikus roncsolást követően (3.1.1.2.2.), Pye Unicam S195 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztük (lángatomizáció alkalmazásával).

3.2.2.2.3. Eredmények értékelése

Vizsgálati eredményeinket a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat: Különböző technológiával készített borok vas(II)- és össz. vastartalma

Minták	Fe(II) (mg/l)		Össz. Fe (mg/l)		Fe(II) (%)	
	min-max	átlag	min-max	átlag	min-max	átlag
Egri, reduktív n=10	4,5-12,6	8,3	4,7-13,2	8,6	95-98	96,5
Egri, oxidatív n=18	2,8-16,8	10,7	3,2-20	12,4	82-90	85
Tokaj-hegyaljai n=25	5,2-16,6	9,3	7,5-25,8	12,9	46-86	77

Az adatok alapján megállapítható, hogy a vas(II) aránya a borban összefüggésben van a bor készítésének (illetve tárolásának) körülményeivel. Figyelemre méltó továbbá a tokaj-hegyaljai borokban lévő jelentős vas(III)-mennyiség (valószínű, hogy az össz. vas- és vas(II)-tartalom közötti különbség zöme vas(III), nem pedig kötött vas(II)). Pontosabban az, hogy ekkora vas(III)-koncentráció mellett nem következett be törés a vizsgált borok egyikében sem. Valószínűsíthető, hogy ezen borokban nagyobb a vas(III)-al stabil komplexet képező vegyületek (pl. citromsav) mennyisége, azaz a szabad vas(III)-mennyiség nem nagyobb, mint az egri borokban.

3.2.2.3. Vas(II)-tartalom változása a bor érése során

3.2.2.3.1. A mérés célja, minták leírása

A kísérlet célja annak megállapítása volt, hogyan változik a vas(II)/össz. vas arány a bor keletkezése, érése során. Ennek ismeretében megállapíthatjuk melyek azok a technológiai lépések, amelyek megváltoztatják a borban fennálló redox. egyensúlyt, és hogy a rendszer milyen mértékben képes ezen változások kompenzálására.

A vizsgált minták az Egri borvidéken termelt Tramini (fehér) szőlőfajtából hagyományos – oxidatív – technológiával készített, 250 literes fahordóban tárolt borból származnak.

3.2.2.3.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérési körülmények

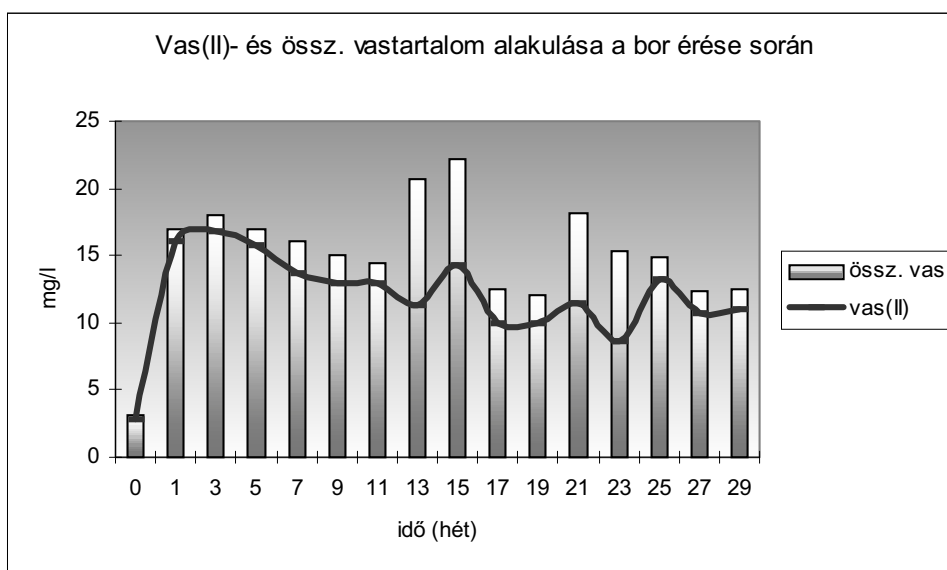
A vas(II)-tartalom meghatározását a 3.2.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük el, Jasco V-530 típusú UV/VIS fotométer alkalmazásával.

Az összes vastartalom meghatározását atmoszférikus roncsolást követően (3.1.1.2.2.), Pye Unicam S195 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel végeztük (lángatomizáció alkalmazásával).

3.2.2.3.3. Eredmények értékelése

A 29. ábrán látjuk a vizsgált bor vas(II)- és össz. vastartalmának alakulását az idő függvényében. Az ábráról megállapíthatjuk, hogy a vizsgált bor vastartalma némileg meghaladja az átlagot. Az első héten igen jelentős (több mint ötszörös) koncentráció-növekedés állt be. Ez

elsősorban az alkalmazott vaseszközökből való beoldódással magyarázható. Figyelemre méltó, hogy a másodlagos vasmennyiség igen rövid idő alatt került a borba, és az egyensúly beállta után (a 3. hét körül) mennyisége – összességében – csökkenést mutat. Megfigyelhető azonban két kiugrás, a két fejtést (a 10. és 20. hét után) követően. A fejtés hatására a bor „felkavarodik”; a nagyobb fémtartalmak – így az össz. vasmennyiség is – részben a lassabban ülepedő lebegőanyag fémtartalmának, részben a jelenséget kísérő visszaoldódásnak tudhatók be.



28. ábra

A fejtés ugyanakkor csökkenti a vas(II) mennyiségét, ami úgy értelmezhető, hogy a művelet során oldódó oxigén az oldott vas(II) egy részét oxidálja. Látható azonban, hogy hamarosan visszaáll a bor redoxpotenciálja által meghatározott rend: a vas(II) koncentráció újra növekedést mutat. Abszolút értelemben koncentrációja – időlegesen – meg is haladja a fejtés előtti értéket, számunkra azonban ennél pontosabban

jelzi a változást az összes vashoz viszonyított aránya, ami a fejtést követő időszakban folyamatosan nő.

A vas(II) arányának alakulását – a bor keletkezésének, érésének teljes időszakában – vizsgálva megállapíthatjuk, hogy míg kezdetben az összes vas csaknem teljes mennyisége kettes oxidációs állapotban van, a bor érése során ezen arány – a rövidtávú kiugrásoktól eltekintve – lassú csökkenést mutat. Ebből arra következtethetünk, hogy a vas a szőlőből és a borkészítésnél használt eszközökből egyaránt – várakozásainknak megfelelően – alacsonyabb oxidációs állapotában kerül a borba, és arányának alakulását a továbbiakban elsősorban a borkezelés módja határozza meg.

3.2.2.3. A levegőztetés hatása a bor vas(II)-tartalmára

3.2.2.3.1. A mérés célja, minták leírása

Az előző kísérletsorozat arra hívta fel a figyelmet, hogy a levegővel való érintkezés jelentősen csökkenti a vas(II) arányát a borban. Megkíséreltük laboratóriumi körülmények között modellezni a folyamatot, és finomítani a vas(II)-koncentráció változásáról alkotott képet. Vizsgálatainkat egri Zweigelt-tel végeztük.

3.2.2.3.2. Mintavétel, mintaelőkészítés, mérési körülmények

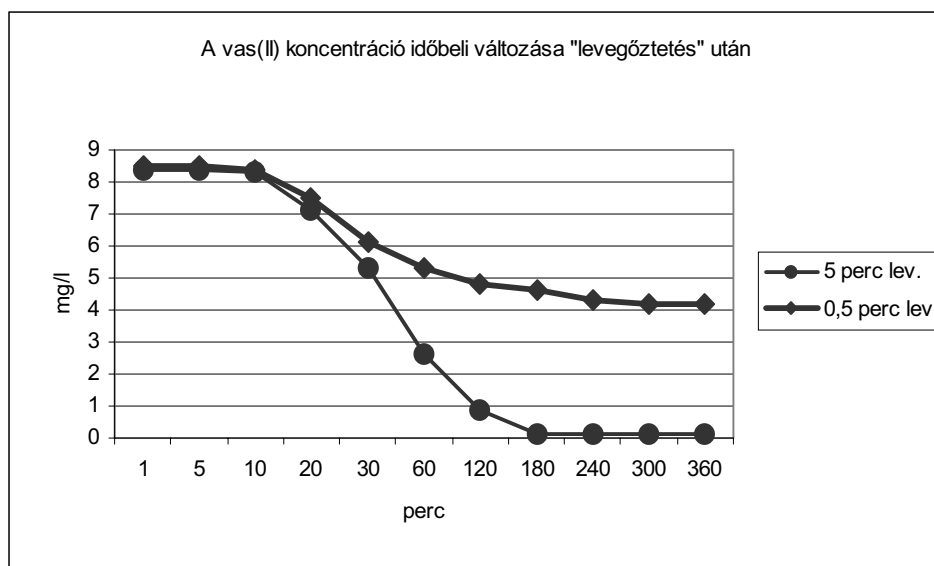
A bor „levegőztetését” üvegfrittes gázmosóban végeztük, a folyamatos levegőáramot membrán pumpa segítségével állítottuk elő. A kezelést különböző időtartamokig (1 perc, 3 perc, 5 perc, 10 perc, 15 perc)

végeztük, a kezelt borból meghatározott időnként, automata pipettával vettünk 4-4 cm³ mintát.

A vas(II)-tartalom meghatározását a 3.2.2.1. fejezetben leírtak szerint végeztük el (a reagens mennyisége 0,25 cm³ volt), Jasco V-530 típusú UV/VIS fotométer alkalmazásával.

3.2.2.3.3. Eredmények értékelése

A „levegőztetett” borminták vas(II)-koncentrációjának alakulását a 30. ábrán mutatjuk be. 3-5 percnél hosszabb kezelés után a koncentráció-idő-görbe már nem változik számottevően, azaz kb. ennyi idő szükséges az oxigénnel való telítéshez. Jól látható, hogy kellő időtartamú levegőztetéssel a borban található vas(II) gyakorlatilag teljes mértékben vas(III)-á alakítható. E folyamat 4-5 óra alatt teljesen végbement.



30. ábra

Ezen ismeretek hasznosak lehetnek a borászok számára, hiszen segítséget nyújthatnak a bor szellőztetések várható rövidebb ill. hosszabb távú változások előrejelzésében. Ugyanakkor a vas(II) és vas(III) aránya jól indikálja a bort ért oxidációs hatásokat, így eredményeink az ilyen irányú kutatásokban is várhatóan sikeresen alkalmazhatók lehetnek.

3.3. Az eredmények statisztikai elemzése

Nagyszámú vizsgálati minta elemzése esetén, különösen, ha az egyes mintákban vizsgált komponensek száma is jelentős, ezen eredmények értelmezése további komoly feladatot jelent. Bizonyos szempontok alapján gyakran „ránézésre” megállapíthatók az összefüggések, széles körű értékelésre azonban leginkább a többváltozós statisztikák alkalmasak. E módszerek elterjedése a megfelelő sebességű és teljesítőképességű szoftverek megjelenésével vált lehetővé.

A többváltozós statisztikák közül az egyik legrégebben és legszélesebb körben alkalmazott módszer a főkomponens-analízis. Egyik célja – mint általában a többváltozós módszereké – a vizsgált minták csoportosítása a mért komponensek által kirajzolt „klaszterek” hasonlóságai alapján, valamint, hogy egyes ismeretlen mintákat beillesszen a megállapított csoportok valamelyikébe [104,105].

Fentiek értelmében – munkám során vizsgált kellő számú borminta vizsgálati eredményének ismeretében – a többváltozós statisztikák lehetőséget jelentenek a borok csoportosítására valamely mért komponensektől függő tulajdonságuk alapján. Például borban található vegyületek minősége ill. mennyisége összefüggést mutat a termőhellyel, a bor fajtájával, a borkészítés módjával és más fontos jellemzőivel, így a

megfelelően megválasztott vegyületek vizsgálata és az eredmények statisztikai elemzése fontos eszköze lehet a bor minősítésének ill. fajta- és eredetvédelmének. [14,15].

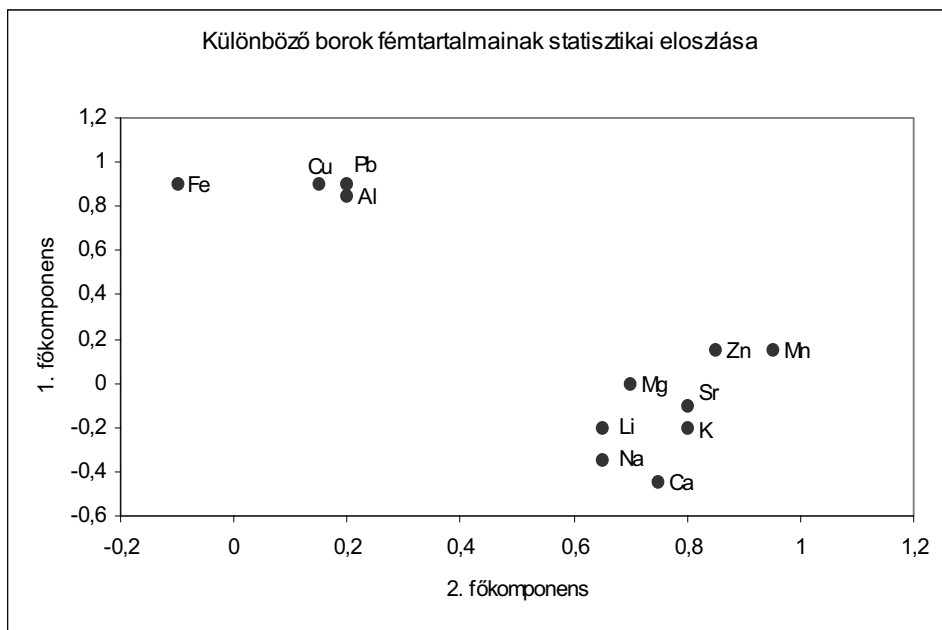
Mint azt már a korábbiakban láttuk, a borban található fémionok és fémvegyületek mennyisége is szoros kapcsolatban van ezen paraméterekkel. Az eddigi vizsgálatok elsősorban a bor bizonyos fémeinek összkoncentrációja és származási helye közötti kapcsolat felderítésére és felhasználására irányultak. Az egyes vizsgálatoknál figyelembe vett fémek mennyisége és minősége azonban jelentős eltéréseket mutat:

- vannak, akik kis számú, hasonló geokémiájú fémet vizsgáltak (pl. alkáliföldfémek [35]),
- mások nagyobb számú fémkomponenst, főleg makro- (K, Ca, Mg, Na) és fontosabb nyomelemeket (Fe, Mn, Zn, Cu) választottak [106],
- megint mások főként nyomelemeket (Cr, Al, Sr, Ba, Pb, Si) vettek figyelembe a statisztikai értékelésnél [107].

Mérési eredményeink kiértékelésére az SPSS for Windows 7.0 szoftvert alkalmaztuk, célunk a következő kérdések tisztázása volt:

- Az általunk vizsgált borvidékek borainak fémtartalmi és származási helye között megállapítható-e egyértelmű összefüggés?
- Mely fémek koncentrációja alapján lehet a leginkább jól elkülönülő csoportokat megállapítani?
- Egy adott borvidék borai hogyan csoportosíthatók fémtartalmuk alapján?

Elsőként a fémek statisztikai vizsgálatát végeztük el az összes elemzett borban talált koncentrációik alapján (31.ábra).



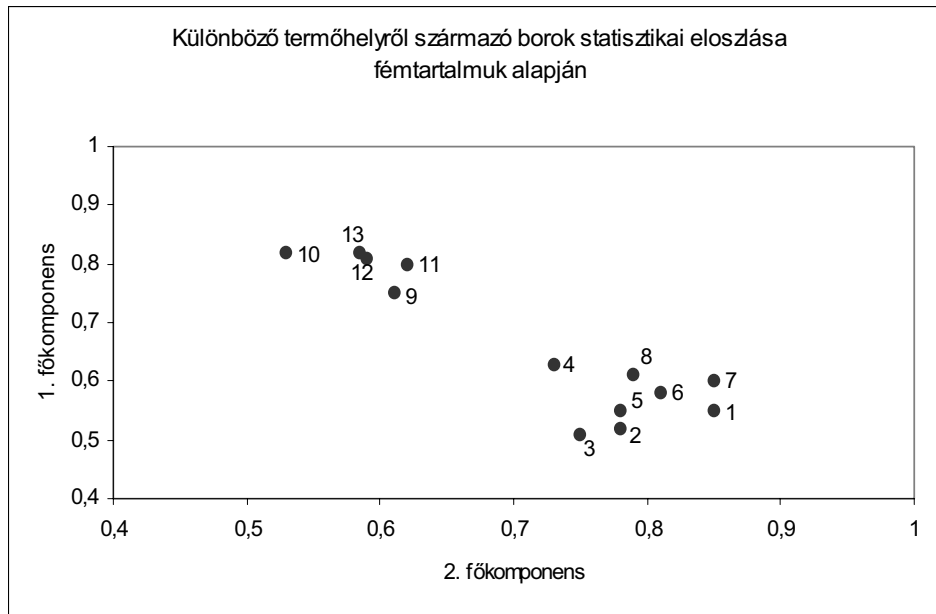
31. ábra

Így a vizsgált fémek alapvetően két csoportba sorolhatók:

- Az elsőbe azok (Sr, Ca, K, Na, Li, Mg, Mn, Zn), amelyek túlnyomórészt a szőlőből kerülnek a borba, azaz a talaj – ahonnan a szőlő felveszi e fémeket – és a bor fémtartalma között szorosabb kapcsolat van.
- A másodikba pedig azok a fémek kerültek (Fe, Cu, Al, Pb) amelyeknek másodlagos koncentrációja jelentős, általában az elsődlegest meghaladó érték.

Ezek ismeretében kézenfekvő a borok statisztikai elemzésénél az első csoportban helyet foglaló fémeket alapul venni. Az így készített ábrán (32.

ábra) jól látható, hogy a két vizsgált borvidék borai (1-8 egri, 9-13 tokaj-hegyaljai borok) két jól elkülönülő csoportot alkotnak. Megállapíthatjuk tehát, hogy a megfelelően megválasztott összes fémtartalmak statisztikai elemzése jó lehetőséget biztosít a borok termőhely szerinti csoportosítására, azaz az eredetvédelem hatékony eszköze lehet.

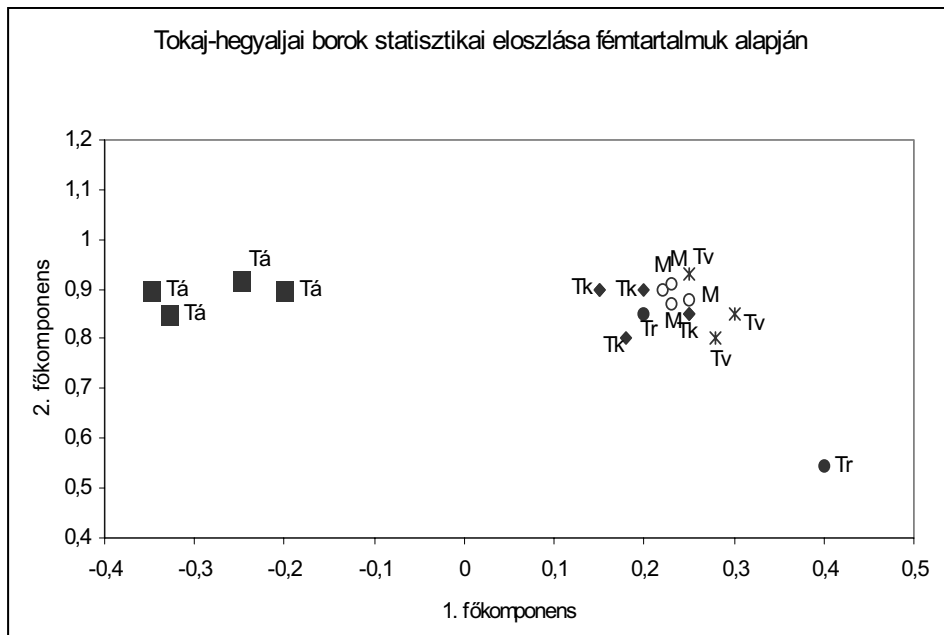


32. ábra

Egy adott borvidék borainak statisztikai vizsgálatánál minden vizsgált fém koncentrációját figyelembe vettük, hiszen ebben az esetben kevésbé valószínű, hogy a talaj fémkínálatának különbsége okozná a legnagyobb eltéréseket. Különböző tokaj-hegyaljai borok statisztikai vizsgálata alapján a következők állapíthatók meg:

- A borvidéken belül a származási hely szerinti csoportosítás már nem egyértelmű (33. ábra), bár bizonyos csoportok itt is kivehetők: a tállyai

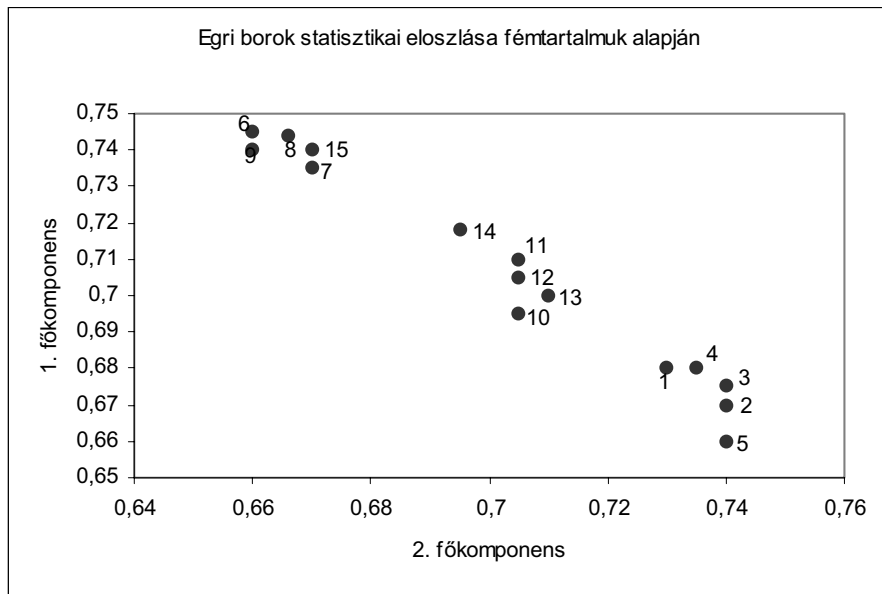
borok elkülönülése a legjellemzőbb, míg a legegységesebb csoportot a mádi borok alkotják.



33. ábra

Az egri borok közül háromféle vörösbort (Zweigelt /1-5/, Merlot /6-10/, Cabernet Sauvignon /11-15/) választottunk ki, melyeknek azonos a származási helyük és az évjáratuk, csak a készítésük illetve tárolásuk módja tér el. A statisztikai vizsgálat eredménye szerint (34. ábra) a főkomponensek értéke igen kis eltérést mutat ugyan, mégis jól elkülönülő csoportokat tudunk megkülönböztetni. Nem kerülheti el azonban a figyelmünket, hogy a Merlot-k és a Cabernet Sauvignon-ok csoportjában egy „helycsere” történt. Ilyen kis különbségek esetén a készítés vagy tárolás nagyobb mértékben eltérő módja nagyobb változásokat okozhat a borban lévő fémionok és -vegyületek mennyiségében, mint amekkora az egyes fajták közötti karakterisztikus eltérés. Ezek szerint ebben az esetben

a statisztika inkább a borkészítés, -kezelés ill. -tárolás jelentősen eltérő módjára derít fényt egy adott termőhelyről származó adott borfajta esetében. (A saját csoportjából „kilógó” két bort – a többivel ellentétben – fémedényben tárolták.)



34. ábra

4. Összefoglalás

A bor analitikai vizsgálata mind tudományos, mind gazdasági szempontból jelentős: a bor keletkezése során bekövetkező változások minél pontosabb megismerése, élettani hatásainak értelmezése, a borban megtalálható élettani vagy technológiai szempontból jelentős komponensek mennyiségének összefüggése a szőlő fajtájával, termőhelyével és a borkészítés módjával – mindezek jelentős segítséget nyújthatnak a hazai borok minőségének javításában.

A borban szükségszerűen megtalálható (elsődleges-), illetve a készítése, tárolása során bekerülő (másodlagos) fémmennyiség meghatározása alkalmas az adott borkészítési technológia – a fémbevitel szempontjából történő – minősítésére. A borban előforduló egyes fémek fizikai illetve kémiai formáinak vizsgálata tovább „finomítja” az illető fémek hatásáról, illetve annak mechanizmusáról alkotott képünket.

Vizsgálatainkat a két legjelentősebb és világszerte híres magyar borvidék – az Egri és a Tokaj-hegyaljai – különféle borain végeztük. Az analizált borok tradicionális kis- és nagyüzemi, valamint különböző kísérleti technológiával készültek. Az összes fémtartalmakat ICP-AES technikával határoztuk meg.

Meghatároztuk az adott borvidékek karakterisztikus boraira jellemző elsődleges fémkoncentrációkat, ehhez viszonyítva megállapítottuk, hogy a borászati technológia jelentős mértékben, a tárolás módja kisebb mértékben befolyásolja a bor fémkoncentrációit. Egyes fémek zöme a szőlőből kerül a borba, ezek a származási helyre jellemzőek, míg mások főleg a bor készítése, tárolása során jutnak a borba.

Utóbbiak közül többnek – élettani illetve technológiai hatása miatt – rögzített határértéke van, melynek betartása jelentős gazdasági szempont. Az összes fémkoncentrációk többváltozós statisztikai elemzése alapján hasonló csoportokat tudunk elkülöníteni. A főként a szőlőből a borba kerülő fémek mennyisége alapján az eltérő adottságú termőhelyek borai jól elkülönülő csoportokba illeszthetők.

A borászati (önológiai) speciáció bevezetésével egy adott fém borban előforduló összes mennyiségét feloszthatjuk oldott, kolloidhoz kötött és durva diszperz részecskékhez kötött formákra. Ezen specieszek arányából következtetni lehet a borban lejátszódott folyamatokra, a szükséges koncentráció-csökkentés lehetőségeire. A specieszek koncentrációjának változását végigkövetve a bor keletkezése során pontosabb képet kaptunk a lejátszódó oldódási és kiválási folyamatokról.

Gyors és olcsó módszert dolgoztunk ki a bor labilis vas(II)-koncentrációjának meghatározására, melynek ismerete elengedhetetlen a bor várható stabilitása szempontjából. Megvizsgáltuk a vas(II)-tartalom változását a bor keletkezése során, megállapítottuk, hogy a bor „szellőztetése” jelentősen megváltoztatja a vas(II)/vas(III) arányt. Ezt laboratóriumi körülmények között modellezve vizsgáltuk a borban lejátszódó oxidációs folyamatokat. Különböző módon (oxidatív, redukív) készített borokat vizsgálva szoros összefüggést állapítottunk meg a bor készítési módja és vas(II)-tartalma között.

Summary

The analytical examination of wine has both scientific and economic significance: creating a more precise picture of all the changes that happen during wine production, as well as exploring the relationship between the quantity of the components that are vital either in a physiological or technological aspect and the different species, the region of wine and its production technology – all these may help us significantly improve the quality of Hungarian wines.

The quantity of metals that necessarily exist in wine (primary metals) and of the ones that are added to it during wine production and storage (secondary metals) are appropriate for defining the quality of the different wine producing technologies regarding metal addition. By examining the physical and chemical forms of metals found in wine we can further `refine` our knowledge about the influence and the mechanism of the certain metals.

We examined wines produced in the two major and most worldwide-known regions of Hungary: Eger and the Tokaj. The wines we analyzed were produced either by the traditional small or large scale technologies or by different experimental ways. The total metal content was determined by the ICP-AES method.

Having determined the primary metal concentrations typical in the characteristic wines of a given region, we found that the production technology has strong influence on the metal concentration in the wine, while the influence of the storage methods is smaller. The majority of certain metals originates from the grapes (these are typical of the region),

while others are gained during production and storage. Many of the later have set and therefore economically well defined limits due to their physiological or technological effect. Similar categorization has been achieved by the multivariable analysis of the total metal concentration. Based on the quantity of metals mainly gained from the grapes, wines produced in the different regions can be well distinguished.

By introducing the enological speciation the total quantity of a certain metal found in wine can be of dissolved forms, forms bound to colloid and forms bound to rough disperse particles. The ratio of these species indicate what processes occurred in the wine, what concentrations may be reduced as necessary. By monitoring the changes in the concentration of species during wine production we can better describe its dissolution and separation processes.

We have worked out a fast and inexpensive method for determining the unstable iron(II) concentration of wine, which information is crucial in order to define its expected stability. After examining the changes in the iron(II) concentration during wine production we concluded that the 'airing' of wine significantly changes the iron(II)/iron(III) ratio. The oxidation processes in wine were examined as modeled under laboratory conditions. The different (oxidative or reductive) wine producing technologies show close connection with the iron (II) content of wine.

5. Irodalomjegyzék

5.1. Felhasznált irodalom

1. Würdig, G.; Woller, R. (Szerk.): *Chemie des Weines*. Ulmer: Stuttgart, 1989.
2. Kozma, P.: *A szőlő és termesztése I.* Akadémiai Kiadó: Budapest, 1991.
3. Eperjesi, I.; Kállay, M.; Magyar, I.: *Borászat*. Mezőgazda Kiadó: Budapest, 1998.
4. Mosoni, P.: *Borkultúra borászati alapokkal*. Szent István Egyetem: Gödöllő, 2001.
5. Müller, I. (Szerk.): *Bor és egészség*. Pelsovin Trade Bt.: Balatonfüred, 1999.
6. Burr, M. L.: *Role and interpretation*. Sadler M. J.; Stain, J. J.; Caballero, B. (Szerk.): *Encyclopedia of Human Nutrition: Epidemiological Studies*. London, San Diego, 1999, 687-692.
7. Renaud, S.; Delorgeril: *Lancet* 1992, 339, 1523-1526.
8. Pokorn, D.: *Wine and health in the Republic of Slovenia*. *Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci.* 1995, 50 (4), 132-136.
9. Goldberg, D. M.; Hahn, S. E.; Parkers, J. G.: *Clin. Chim. Acta* 1995, 237, 155-187.
10. Wamhoff, H.; Richardt, G.; Schneider, V.; Tulke, A.: *Wein und Gesundheit*. *Chemie in unserer Zeit* 1998 (32), 87-93.
11. Keul, J.; König, D.: *Forum Wein und Gesundheit*. *Wissenschaft und Praxis* 1997, 3, 37-41.

12. Szabó, A.: *Környezetvédelem és borászat*. Borgazdaság 1975, 23, 91-95.
13. Hui, Y. H. (Szerk.): *Encyclopedia of food science and technology* (4). Wiley & Sons: New York, 1991.
14. Eschnauer, H.: *Zur Önologie und Ökologie anorganischer Wein-Inhaltsstoffe*. Analytiker-Taschenbuch B. 17 Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
15. Eschnauer, H.; Neeb, R.: *Micro element analysis in wine and grapes*. Linskens, H. F.; Jackson, J. F. (Szerk.): *Wine analysis*. New York, 1988, 67-89.
16. Wiese, C.; Schwedt, G.: *Strategy for copper speciation in white wine by differential pulse anodic stripping voltammetry, potentiometry with an ion-selective electrode and kinetic photometric determination*. Fresenius J. Anal. Chem. 1997, 358, 718-722.
17. Jakob, L.; Eschnauer, H.: *Deutsches Weinbau-Jahrbuch*. Waldkircher: Waldkirch 1992, 173-183.
18. Green, A. M.; Clark, A. C.; Scollary, R. G.: *Determination of Free and Total Copper and Lead in Wine by Stripping Potentiometry*. Fresenius J. Anal. Chem. 1997, 358, 711-717.
19. Eschnauer, H.; Scollary, R. G.: *ie Weinwissenschaft*. Vitic. Enol. Sci. 1996, 1, 6-12.
20. Postel, W.; Meier, B.; Markert, R.: *Einfluß verschiedener Behandlungsmethoden auf den Gehalt des Weins an Mengen- und Spurenelementen II. Kiesegur und Perlit*. Mitt. Klosterneuburg 1987, 37, 219-226.

21. Gorinstein, S.; Goldblum, A.; Kitov, S.; Deutsch, J.; Loinger, C.; Cohen, S.; Tabakman, H.; Stiller, A.; Zyberman, A.: *The relationship between metals, polyphenols, nitrogenous substances and treatment of red and white vines*. Am. J. Enol. Vitic. 1984, 35/1, 9-14.
22. Zee, J. A.; Szöghy, M.; Simard, R. B.; Tremblay, J.: *Elemental analysis of Canadian, European and American wines by photon induced X-ray fluorescence*. Am. J. Enol. Vitic. 1983, 34, 152-156.
23. Dyer, R. H.; Ansher, A. F.: *Analysis of German wines by gas chromatography and atomic absorption*. J. Food Sci. 1977, 42, 534-536.
24. Diófási, L.; Íjjász, I.; Vezekényi, E.: *A must makro- és mikroelemtartalmának változása a szőlő érése során*. Borgazdaság 1984, 1, 6-10.
25. Szitha, E.; Fodor, P.; Fodor, I.; Pais, I.: *Különböző termőtajokról származó must és bor fémiontartalmának vizsgálata*. Szőlőtermesztés és borászat 1985, 1, 31-35.
26. Papp, L.; Bakos A.; Posta J.: *Egri és Eger környéki borok szervesen főkomponenseinek és nyomelemeinek atomabszorpciós vizsgálata*. Borgazdaság 1979, 17, 68-71.
27. Ferenczi, S.: *A szőlő, a must és a bor kémiája*. Budapest, 1966.
28. Postel, W.; Meier, B.; Markert, R.: *Einfluß verschiedener Behandlungsmittel auf den Gehalt des Weins an Mengen- und Spurenelementen I. Bentonit*. Mitt. Klosterneuburg 1986, 36, 20-27.
29. Interesse, F. S.; D'Avella, G.; Allogio, V.; Lamparelli, F.: *Determination of Li, Na, Mg, K, Ca, Co, As, Rb, Sr, Ag, Sb, Ba*. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1985, 181, 470-474.

30. Madau, G.; Sechi, P.; Permoli, A.: *Considerazioni su alcuni cationi presenti nei vini sardi*. Vigne. Vini 1990, 10, 59-60.
31. Berg, H. W.; Akiohi, M.; Amerine, M. A.: *Potassium and sodium content of California wines*. Am. J. Enol. Vitic. 1979, 30, 55-57.
32. Lőrincz, A.; Polyák, D.; Kozma, P.; Fodor, P.: *A permettrágyázás hatása a must és bor ásványi elem-tartalmára*. Kertgazdaság 1986, 67-78.
33. Szitha, E.; Fodor, P.; Fodor, I.; Pais, I.: *Borászati melléktermékekből készült borok összehasonlító vizsgálata*. Borgazdaság 1986, 3, 100-105.
34. Goranov, N.: *Calciumgehalt und Stabilität der Weine*. Mitt. Klosterneuburg 1979, 29, 241-243.
35. Thiel, G.; Bauer, K-H.; Danzer, K.; Eschnauer, H.: *Direktbestimmung und Gesamtgehalt von Erdalkalimetallen in Wein – Ansatzpunkt zur Herkunftsbestimmung*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1998, 53 (2), 54-63.
36. Ferenczi, S.; László, A.: *Nehézfém-tartalom a magyar borokban*. Borgazdaság 1978, 1, 29-33.
37. Pallotta, U.; Galassi, S.: *Sul contenuto in metalli pesanti di vini del XIX e XX secolo*. L`enotecnico 1982, 449-465.
38. Egészségügyi Közlöny 1978, 17, 689-693.
39. Kehry, G.; Bergner, K.-G.: *Untersuchungen über den Nickelgehalt in Wein*. Mitt. Klosterneuburg 1985, 35, 7-15.
40. Lőrincz, A.; Fodor, P.; Polyák, D.: *Növekedésszabályzó anyagok és fürterhelés hatása néhány szőlőfajta mustjának összetételére*. Kertgazdaság 1989, 4, 18-26.

41. Suturovic, Z. J.; Marjanovic, N. J.: *Determination of Zn, Cd, Pb and Cu in wines*. *Nahrung* 1998, 42 (1), 36-38.
42. Fodor, P.: *Atomic spectroscopy quality control of food industry in Hungary*. *Microchemical Journal* 1992, 45, 305-309.
43. Marin, C.; Ostapczuk, P.: *Lead determination in wine by potentiometric stripping analysis*. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992, 343, 881-886.
44. Fournier, J-B.; El Hourch, M.; Martin, G-J.: *Zinc, copper and lead contents of wines. Comparison between the total concentration by atomic absorption spectrometry and the concentrations of the free ions by polarography*. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 1998, 32 (1), 45-50.
45. Blum, U.; Schwedt, G.: *Einsatz einer kupferselektiven Christallmembranelektrode zur Bestimmung der Hauptbindungspartner von Kupfer in Wein*. *Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci.* 1998, 53 (1), 22-26.
46. Eschnauer, H.: *Trace elements in must and wine: primary and secondary contents*. *Am. J. Enol. Viticult* 1982, 33/4, 226-230.
47. Tuzson, I.: *Magyar borok mangántartalma*. *Borgazdaság* 1964, 3, 106-113.
48. Würziger, J.: *Über den Mangangehalt im Wein*. *Wein und Rebe* 1964, 24, 361-368.
49. Eschnauer, H.: *Spurenelemente im Wein in anderen Getränken*. Verlag Chemie: Weinheim, 1974.
50. Bergner, K. G.; Lang, B.: *Zum Gehalt deutscher Weine an Fe, Cu, Zn, Mn*. *Mitt. Klosterneuburg* 1970, 20, 281-295.

51. Harju, K.; Ronkainen, P.: *Analysis of wines for metals using atomic absorption spectrophotometry*. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1980, 170, 445-448.
52. Mohr, H. D.: *Schwermetalle in badischen Weinen*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1982, 37, 275-284.
53. Eschnauer, H.: *Spurenelemente und Ultrapurenelemente im Wein*. Naturwiss. 1986, 73, 281-290.
54. Mattyasovszky, P.: *Borban lévő idegen anyagok vizsgálata (doktori értekezés)*. Budapest, 1986.
55. László, A.; Varjú, M.; Ferenczi, S.: *Untersuchung des Al-Gehaltes und des vom Al verursachten Bruches in ungarischen Tokay-Weinen*. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1978, 167, 333-337.
56. Heili, K.; Netzer, M.; Bandion, F.: *Determination and evaluation of aluminium in wine, grape juice and wine containing beverages*. Mitt. Klosterneuburg 1997, 47 (5), 159-163.
57. Eschnauer, H.; Scollary, G. R.: *Aluminium in Wein*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1995, 50 (1), 24-29.
58. Jeszenszky, A.: *A borok ólomtartalmáról*. Magyar szőlő- és borgazdaság 1993, 1, 25-26.
59. Szpunar, J.; Pellerin, P.; Makarov, A.; Doco, T.; Williams, P.; Medina, B.; Lobinski, R.: *Speciation analysis for bimolecular complexes of lead in wine by size-exclusion HPLC/ICP/MS*. J. Anal. At. Spectrom. 1998, 13 (8), 749-754.
60. Eschnauer, H.; Ostapczuk, P.: *Blei-Spuren in Weinen jüngerer Jahrgänge. Bestimmung mit der potentiometrischen stripping Analyse*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1992, 6, 206-214.

61. Töben, L.; Ostapczuk, P.: *Bestimmung von Cu, Cd und Pb im Wein mit Hilfe der potentiometrischen Stripping Analyse*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1995, 50 (4), 123-126.
62. Mohr, H. D.: *Einfluß von Müllklärschlammkompost auf den Schwermetallgehalt von Weinbergböden, Reborganen und Most*. Weinberg und Keller 1979, 26, 333-343.
63. Mannino, S.: *Determinazione di Pb, Cu e Cd nei vini mediante potenziometria di ridisoluzione anodica*. Riv. Vitic. Enol. 1982, 35, 297-304.
64. Eschnauer, H.; Ostapczuk, P.; Scollary, G. R.: *Kadmium in Wein – Ein Ultra-Spurenelement-Vinogramm*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1996, 51 (2), 63-39.
65. May, K.; Fricke, U.; Stöppler, M.: *Quecksilbergehalte von Wein, Bier, Milch und Molkereiprodukten*. Lebensmittelchemie und gerichtl. Chemie 1982, 36, 112-122.
66. Enkelmann, R.; Eschnauer, H.; May, K.; Stöppler, M.: *Quecksilberspuren in Most und Wein*. Z. Anal. Chem. 1984, 314, 478-480.
67. Chemical Abstracts. American Chemical Society, 1997; 1998; 1999; 2000; 2001.
68. Arcos, M. T.; Ancin, M. C.; Echeverria, J. C.; Gonzalez, A.; Garrido, J. J.: *Study of lability of heavy metals in wines with different pulse anodic stripping voltammetry*. Agric food chem. 1993, 41, 2333-2339.
69. Greber, P.; Heppler, Ch.; Hodel, Ch.; Lang, H. R.; Mauser, R.; Renst, J. B.; Seltner, H. D.: *Methoden zur Elementspurenbestimmung*. Swiss food 1989, 11/12, 187-201.

70. Gallego, R.; Bernal, J. L.; Delnozal, M, J.: *Determination of iron, copper, manganese, zinc and lead in vines by atomic absorption spectrometry (in Spain)*. An bromatol vol. 1983, 33, 175-190.
71. Szitha, E.; Fodor, P.: *Az ICP-AES módszer alkalmazása a borászati finomszerkezet kutatásában*. Szőlőtermesztés és borászat 1986, 1-2, 45-48.
72. Erdöss, T. (Szerk.): *Borvizsgálati módszerek*. Budapest, 1986.
73. Hernández, G. G.; de La Torre, A. H.; Leon, J. J. A.: *Quantity of K, Ca, Na, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn and Ashes in DOC Tacoronte-Acentejo musts and wines*. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1996, 203, 517-521.
74. Cacho, J.; Castells, J. E.: *Determination of mercury in wine by flameless atomic absorption spectrophotometry*. At. Spectrosc. 1989, 10, 85-88.
75. Diaz, J. P.; Navarro, M.; Lopez, H.; Lopez, M. C.: *Determination of selenium levels in dairy products and drinks by hydride generation atomic absorption spectrometry: correlation with daily dietary intake*. Food Addit. Contam. 1997, 14 (2), 109-114.
76. Sanz, J.; Basterra, P.; Galbán, J.; Castillo, J. R.: *Some observations of the use of a hydride generation flame-heated silica tube atomic absorption spectrophotometric system for the determination of lead in wine*. Microchem. J. 1989, 40, 115-124.
77. Wifladt, A-M.; Wibetoe, G.; Lund, W.: *Determination of antimony in wine by hydride generation graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Fresenius J. Anal. Chem. 1997, 357, 92-96.
78. Thiel, G.; Danzer, K.: *Direct analysis of mineral components in wine by ICP-OES*. Fresenius J. Anal. Chem. 1997, 357, 553-557.

79. Thiel, G.; Danzer, K.: *ICP emission spectrometric and multivariate statistical investigations of wine origin*. Mengen-Spurenelem., Arbeitstag 1997, 635-643.
80. Bódiné: *Az ásványi alapú derítőszer hatása a bor fém- és fehérjetartalmára*. (doktori értekezés) 1995.
81. Bauer, H-K.; Hinkel, S.; Neeb, R.; Eichler, P.; Eschnauer, H.: *Gehalte von Fe, Cu, Zn, Mn und Al in deutschen Weinen. Simultan-Bestimmung mit ICP-OES*. Die Weinwissenschaft. Vitic. Enol. Sci. 1994, 49 (5), 209-214.
82. Augagneur, S.; Medina, B.: *Contribution of new techniques to metal determination in wines*. Symp. Int. Enol. 5th. 1995, 503-506.
83. Augagneur, S.; Medina, B.; Grousset, F.: *Measurement of lead isotope ratios in wine by ICP-MS and its applications to the determination of lead concentration by isotope dilution*. Fresenius J. Anal. Chem. 1997, 357, 1149-1152.
84. Cherubin, L.: *Determination of Cu in wine*. Fresenius J. Anal. Chem. 1987, 234, 503-506.
85. Garcia-Jahres, C. M.; Lage-Yusty, M. A.; Simal-Lozano, J.: *Second derivative visible spectroscopic determination of iron and manganese in Galician wines*. Fresenius J. Anal. Chem. 1990, 338, 703-706.
86. Froning, M.; Mohl, C.; Ostapczuk, P.: *Interlaboratory quality control for lead determination in wine by potentiometric stripping analysis*. Fresenius. J. Anal. Chem. 1993, 345, 233-235.
87. Wang, J.; Mannino, S.: *Application of adsorptive stripping voltammetry to the speciation and determination of iron(III) and total iron in wines*. Analyst 1989, 114, 643-645.

88. Tempton, D. G.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L-G.; Muntau, H.; van Leeuwen, H. P.; Lobinski, R.: *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*. Pure Appl. Chem. 2000, 72, 8, 1453-1470.
89. Schwedt, G.: *Elementspeziesanalytik*. Chemie in unserer Zeit 1997, 31 (4), 183-189.
90. Fodor, P.: A speciációs analitika minőségbiztosításának néhány kérdése. (MTA doktori értekezés) 2000.
91. Quevauviller, Ph.: *Trends in speciation analysis – an overview of discussions on inorganic speciation (conclusions of the workshop)*. Fresenius J. Anal. Chem. 1995, 351, 345-350.
92. Slejkovec, Z.; van Ecteren, J. T.; Byrne, A. R.: *Arsenic speciation using HPLC separation and atomic fluorescence spectrometry detection – application to wine and urine samples*. Acta Chim. Slov. 1997, 44 (2), 225-235.
93. Murányi, Z.: Doktori értekezés. KLTE, Debrecen 1995.
94. McKinnon, A. J.; Scollary, G. R.; Solomon, D. H.; Williams, P. J.: *Colloids and surfaces* 1994, 82, 225-235.
95. Hart, L.; Mylonas, G.; Scollary, G. R.: *Austral Grapegrower winemaker* 1984, 244, 31-32.
96. Cattrall, R. W.; McKinnon, A. J.; Scollary, G. R.: *A. J. Enol. Vitic.* 1992, 43, 166-170.
97. Chen, G. N.; Mitri, M.; Scollary, G. R.: *Am. J. Enol. Vitic.* 1994, 61, 181-183.

98. Chen, G. N.; Scollary, G. R.; Vincente-Beckett, V. A.: *Am. J. Enol. Vitic.* 1994, 4, 305-311.
99. Sakai, T.; Nakayama, M.; Katami, T.; Furukawa, M.: *Extraction-spectrophotometric determination of trace iron(II) in sea water with 2-[2-(3'5-dibromopyridyl)azo]-5-diethylaminobenzoic acid.* *Microchim. Acta* 1989, II, 31-38.
100. Koch, S.; Ackermann, G.; Uhlig, S.: *Extraktionsspektrophotometrische Bestimmung von Eisen(II) in Gegenwart von Eisen(III) mit 1-10-Phenantrolin.* *Z. Chem.* 1989, 29, 298.
101. Toral, M. I.; Bermejo-Barrera, A.: *Spectrophotometric and derivative spectrophotometric determination of iron(II)-TPTZ-picrate ion-association complex.* *Talanta* 1989, 36, 1069-1074.
102. Herrero Latorre, C.; Bollain Rodriguez, M. H.; Bermejo Martinez, F.: *Spectrophotometric determination of iron with EDDHA by derivative spectroscopy.* *Anal. Lett.* 1989, 22, 1987-1996.
103. Schilt, A. A.; Smith, G. F.: *New substituted 2,2'-dipyridines and their chelation as Fe(II) and Cu(I) complex cations.* *Anal. Chim. Acta.* 1957, 16, 401-405.
104. Henrion, R.; Henrion, G.: *Methoden zur Interpretation multivariater Daten mit Beispielen aus der analytischen Chemie,* Springer: Berlin, 1994.
105. Lavine, B. K.: *Clusterung and Classification of Analytical Data.* Meyers, R., A. (szerk.): *Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chemometrics.* Wiley: Chichester, 2001.

106. Lizama, V, Aleixandre, J. L., Alvarez, I., Garcia, M. J.: Differentiation of the three D.O. Valencia wines according to their cation content. *Riv. Vitic. Enol.* 1997. 50 (4), 29-36.
107. Thiel, G., Danzer, K.: *ICP-Emission Spectrometric and Multivariate Statistical Investigations of Wine Origin*. Mengen-Spurenelem., Arbeitstag 17, 1997, 635-643.

5.2. A témakörben megjelent publikációim

1. Murányi Z., Papp L.: Untersuchung der Migration von Makro- und Mikroelementen in einem Egerer (Ungarn) Trauben-Most-Wein-System. (Die Migration von Na, K, Ca, Mg, P, Fe, Mn und Zn in Trauben-Most-Wein-Systemen von Blaufränkisch, Zweigelt, Riesling und Királyleányka.) *Die Weinwissenschaft, Vitic. Enol. Sci.* 1996, 51 (1), 25-28.
2. Murányi Z., Papp L.: Effects of Viticultural Technology on the Concentration of Inorganic Components. *Microchemical Journal.* 1997, 55, 81-87.
3. Murányi Z., Papp L.: ICP-AES metal content analysis of wines made with different technologies. *ACH Models in Chemistry.* 1997, 134 (4), 529–537.
4. Murányi Z., Papp L.: „Enological” Metal Speciation Analysis. *Microchemical Journal.* 1998, 60, 134–142.
5. Murányi Z., Kovács Zs.: Statistical evaluation of aroma and metal contents of Tokay wines. *Microchemical Journal.* 2000, 67, 91-96.

5.3. A témakörben tartott előadásaim

1. Murányi Z., Papp L.: Szőlő, must, bor elemforgalmának vizsgálata ICP-OES módszerrel I. XXXVI. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés, 1993, Lillafüred, Előadásösszefoglaló, 199-203.
2. Murányi Z., Papp L.: Szőlő, must, bor elemforgalmának vizsgálata ICP-OES módszerrel II. XXXVII. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés, 1994, Kaposvár, Előadásösszefoglalók, 167-170.
3. Murányi Z., Papp L.: Effects of Viticultural Technology on the Concentration of Inorganic Components. VII. Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry, Innovative Methodologies for Health and Environmental Protection. 1995, Róma, Abstract book, 98.
4. Murányi Z., Dinya Z.: Különböző technológiával készült borok aroma komponenseinek vizsgálata GC-MS módszerrel. Vegyészkonferencia, 1996, Eger, Előadásösszefoglalók
5. Murányi Z., Papp L.: Különböző technológiával készített borok fémtartalmának vizsgálata ICP-AES technikával. 39. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 1996, Mosonmagyaróvár, Előadásösszefoglalók, 36-39.
6. Murányi Z., Papp L.: Determination of the iron (II) content in wines. 40. Magyar spektrokémiai vándorgyűlés. 1997, Debrecen, Book of abstracts, A49.
7. Murányi Z., Papp L.: „Enological” metal speciation analysis. VIII Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry. 1997, Debrecen, Book of abstracts, HI46.

8. Murányi Z., Papp L.: Borokban lévő vas(II)tartalom és változásának vizsgálata. 41. Színképelemző Vándorgyűlés. 1998, Budapest, Előadásösszefoglalók, 121-123.
9. Murányi Z., Kovács Zs., Dinya Z., Papp L: Statistical evaluation of aroma and metal contents of Tokay wines. IX. Italian Hungarian Symposium on Spectrochemistry, 1999, Siena, Abstract book, 62.
10. Murányi Z., Papp L.: Fémek fizikai formájának változása a bor keletkezése során. 42. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 1999, Veszprém, Előadásösszefoglalók, 57-60.
11. Murányi Z.–Papp L.: A borok vastartalmáról. XIII. Élelmiszertudományi Konferencia, 2000, Budapest, Előadásösszefoglalók, 23.
12. Murányi Z., Papp L.: Investigation of the iron(II) content and its change in wines. 1st International IUPAC Symposium Trace Elements in Food, 2000, Warsaw, Abstract book, 108-109.
13. Z. Murányi–Zs. Kovács: Statistical evaluation of aroma and and metal contents in wines made in traditional wine groving areas of Hungary. X. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry, Eger (2001), Abstract book, 41.
14. Murányi Z.–Papp L.: Examination of metal content of Tokay wines made traditional technoligies. MicroCAD 2002 International Scientific Conference, Miskolc (2002) 107-113.