

Xác định đồng thời hàm lượng iodide và iodate trong gia vị mặn bằng phương pháp phổ khối plasma cảm ứng cao tần ghép nối sắc ký lỏng (LC-ICP-MS)

Lê Văn Hà, Lữ Thị Minh Hiền, Nguyễn Minh Châu
Trần Hoàng Giang, Đặng Thị Hiền, Đinh Việt Chiến*

Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, iod dưới dạng iodate và iodide trong các loại gia vị mặn được chiết với nước deion bằng bể rung siêu âm có điều nhiệt, sau đó xác định bằng phương pháp phổ khối plasma cảm ứng cao tần ghép nối sắc ký lỏng (LC-ICP-MS). Các điều kiện về thiết bị và quy trình chiết mẫu đã được khảo sát tối ưu. Phương pháp cũng đã được xác nhận giá trị sử dụng với các thông số như đường chuẩn làm việc có hệ số xác định $R^2 \geq 0,995$, giới hạn phát hiện (LOD) của iodate và iodide tương ứng là 0,06 và 0,079 mg/kg; độ lệch chuẩn tương đối lặp lại (RSDr) trong khoảng 2,57 - 5,22 %, độ thu hồi (R %) trong khoảng 83,5 - 108 %, đáp ứng tốt các yêu cầu theo quy định của AOAC. Nghiên cứu đã tiến hành phân tích 43 mẫu gia vị mặn khác nhau bao gồm muối ăn, bột canh iod, hạt nêm, dầu hào, nước tương, nước mắm. Kết quả cho thấy một tỉ lệ cao (76,9 %) của các mẫu muối ăn và bột canh iod có hàm lượng tổng số của iodate và iodide thấp hơn so với mức quy định. Trong khi đó, các mẫu gia vị mặn khác có chứa hàm lượng đáng kể của iod chủ yếu dưới dạng iodide. Kết quả của nghiên cứu này đã góp phần đánh giá sơ bộ thực trạng dạng tồn tại của iod trong các sản phẩm gia vị mặn thu thập trên địa bàn thành phố Hà Nội.

Từ khóa: iod, iodate, iodide, gia vị mặn, LC-ICP-MS.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Iod là một trong những nguyên tố vi lượng cần cho sự sống của nhiều sinh vật, trong đó đặc biệt cần thiết cho sức khỏe con người. Tình trạng thiếu iod có thể xảy ra và gây nên những vấn đề nghiêm trọng như bệnh bướu cổ hay thiếu năng trí tuệ. Đây là tình trạng xảy ra tại nhiều nơi trên thế giới, đặc biệt ở các nước đang phát triển, trong đó có Việt Nam. Vì vậy, theo Nghị định 09/2016/NĐ-CP quy định về việc tăng cường vi chất dinh dưỡng vào thực phẩm, muối dùng ăn trực tiếp, muối dùng trong chế biến thực phẩm là đối tượng bắt buộc phải tăng cường iod [1].

Iod thường được bổ sung vào muối ăn dưới dạng KIO_3 hoặc KI với hàm lượng tương ứng của iod là 77 % và 59 % theo khối lượng. Dạng KIO_3 do đặc tính bền hơn trong các điều kiện bảo quản và phân phối nên thường được sử dụng ở các nước có khí hậu nóng ẩm, các quốc gia đang phát triển. Trong khi đó dạng KI được sử dụng ở hầu hết các nước Châu Âu và một số nước khu vực Bắc Mỹ.

Nhìn chung, các nghiên cứu đã công bố cho thấy iod có vai trò thiết yếu quan trọng với con người hơn là việc gây ra các phản ứng bất lợi. Theo cơ quan An toàn thực phẩm Châu Âu (EFSA), nhu cầu về iod với con người ở mức 70 - 200 $\mu\text{g}/\text{ngày}$. Các đối tượng có nhu cầu cao hơn với iod là trẻ sơ sinh và phụ nữ trong giai đoạn thai kỳ và cho con bú [2]. Mặc dù vậy,

* Điện thoại: 0987980874 Email: chemvietchien@gmail.com

tổng lượng iod bổ sung tối đa hàng ngày cho người trưởng thành cũng được khuyến cáo ở trong khoảng 500 - 1.000 $\mu\text{g}/\text{ngày}$. Để giải quyết tình trạng thiếu iod, các loại muối ăn và bột canh gia vị thường được quy định bổ sung iod ở mức 20 - 40 mg/kg . Tuy nhiên, do ảnh hưởng của nền mẫu hay trong quá trình chế biến, bảo quản, iod thường bị chuyển hóa giữa các dạng tồn tại trên và mất đi do hiện tượng thăng hoa thành I_2 .

Thực trạng muối ăn thiếu iod xảy ra ở nước ta trong năm 2019, khi Chi cục Quản lý chất lượng Nông - Lâm và Thủy sản tỉnh Điện Biên lấy mẫu giám sát chất lượng muối ăn và bột canh gia vị. Kết quả cho thấy 8/11 mẫu không đạt chất lượng (hàm lượng 1,33 - 17,7 mg/kg mức thấp hơn quy định 20 - 50 mg/kg) và 3/11 mẫu hoàn toàn không phát hiện iod. Chi cục Quản lý chất lượng Nông - Lâm và Thủy sản tỉnh Hải Dương sau đó cũng tiến hành kiểm tra đột xuất một cơ sở sản xuất bột canh iod và phát hiện công nhân sử dụng muối tinh sấy thường thay cho muối tinh sấy iod, dẫn đến sản phẩm bột canh không chứa iod [3]. Như vậy, bên cạnh yếu tố cố tình vi phạm của doanh nghiệp, vấn đề hao hụt iod trong quá trình bảo quản có thể là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến hiện tượng muối ăn không có iod, hoặc có nhưng không đảm bảo chất lượng theo quy định.

Thực trạng muối ăn thiếu iod xảy ra ở nước ta trong năm 2019, khi Chi cục Quản lý chất lượng Nông - Lâm và Thủy sản tỉnh Điện Biên lấy mẫu giám sát chất lượng muối ăn và bột canh gia vị. Kết quả cho thấy 8/11 mẫu không đạt chất lượng (hàm lượng 1,33 - 17,7 mg/kg mức thấp hơn quy định 20 - 50 mg/kg) và 3/11 mẫu hoàn toàn không phát hiện iod. Chi cục Quản lý chất lượng Nông - Lâm và Thủy sản tỉnh Hải Dương sau đó cũng tiến hành kiểm tra đột xuất một cơ sở sản xuất bột canh iod và phát hiện công nhân sử dụng muối tinh sấy thường thay cho muối tinh sấy iod, dẫn đến sản phẩm bột canh không chứa iod [3]. Như vậy, bên cạnh yếu tố cố tình vi phạm của doanh nghiệp, vấn đề hao hụt iod trong quá trình bảo quản có thể là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến hiện tượng muối ăn không có iod, hoặc có nhưng không đảm bảo chất lượng theo quy định.

Iod trong sản phẩm có thể bị chuyển hóa giữa các dạng chủ yếu là iodate và iodide. Trong đó, dạng iodide kém bền vững hơn nhưng được xem như ít thể hiện độc tính hơn khi đánh giá LD50 trên chuột qua đường uống đối với iodate là trong khoảng 500 - 1.100 mg/kg [4-5] và iodide là 3.320 mg/kg thể trọng [6]. Do đó, để hiểu được bản chất của sự hao hụt về hàm lượng iod, cùng với việc xác định hàm lượng iod tổng số, phân tích các dạng tồn tại của iod trong sản phẩm là thực sự cần thiết. Các phương pháp xác định dạng iodide và iodate đã được quan tâm và phát triển rất sớm. Một số phương pháp trước đây thường sử dụng chiết chọn lọc sau đó phân tích bằng thiết bị sắc ký ion với detector xung ampe [7], sắc ký ion với detector độ dẫn và UV-Vis [8-9], hoặc bằng sắc ký loại trừ kích thước (SEC) hay sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) kết hợp với phổ khối plasma cao tần cảm ứng (ICP-MS) [10-11]. Trong các phương pháp này, sự kết hợp giữa sắc ký lỏng (LC) và phổ khối cảm ứng plasma (ICP-MS) mang lại nhiều đặc tính ưu việt hơn cả do có độ nhạy, độ chính xác cao và khả năng xử lý nhiều nền mẫu phức tạp với độ đặc hiệu cao. Vì vậy, trong nghiên cứu này, phương pháp LC-ICP-MS được lựa chọn để nghiên cứu khảo sát các điều kiện phân tích đồng thời hàm lượng iodide và iodate nhằm tìm hiểu và đánh giá sơ bộ dạng tồn tại của iod trong một số loại gia vị mặn thu thập trên thị trường.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

Các hóa chất, thuốc thử sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết phân tích dùng cho sắc ký hoặc khối phổ.

Chuẩn sử dụng là chuẩn đơn iodide (I-) 1.000 ppm (Merck), chuẩn iodate 1.000 ppm được chuẩn bị từ muối KIO_3 ($\geq 99,7\%$, Merck). Tất cả các hóa chất khác dùng trong nghiên cứu như EDTA ($\geq 99\%$), KH_2PO_4 ($\geq 99\%$), K_2SO_4 ($\geq 99\%$), acid boric ($\geq 99,5\%$), sodium-1-octane sulfonate (OSA, $\geq 99\%$), dung dịch ammoniac (25%) cũng được mua từ hãng Merck (Việt Nam). Nước được sử dụng là nước cất deion ($18,2\ M\Omega.cm$). Khí argon có độ tinh khiết 99,999 % (Messer). Ngoài ra các dung dịch chuẩn hóa thiết bị của hãng Perkin Elmer cũng được sử dụng.

Nghiên cứu được thực hiện trên 43 mẫu gia vị mặn các loại (muối ăn, bột canh iod, hạt nêm, dầu hào, nước tương, nước mắm) thu thập tại các cửa hàng và siêu thị trên địa bàn thành phố Hà Nội. Các mẫu được bảo quản nguyên trong bao bì của nhà sản xuất, ở điều kiện nhiệt độ thường, tránh ánh sáng trực tiếp trước khi tiến hành phân tích.

2.2. Thiết bị, dụng cụ

Bể rung siêu âm (Elmer) được sử dụng để chiết iod ra từ nền mẫu. Dịch chiết mẫu được lọc qua màng lọc $0,45\mu m$ (Minisart) trước khi chuyển vào lọ đựng mẫu bằng nhựa (Agilent) để phân tích. Các dạng iod sẽ được phân tách trên hệ sắc ký lỏng (Flexar Quanternary LC pumps) sử dụng cột anion NI-424 ($5\mu m \times 4,6\ mm \times 100\ mm$, Shodex) trước khi phát hiện và định lượng trên hệ thống ICP-MS Nexion 350X (Perkin Elmer). Các thiết bị và dụng cụ thông thường khác của phòng thí nghiệm cũng được sử dụng trong nghiên cứu này.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp xử lý mẫu

Mẫu lỏng được pha loãng trực tiếp với nước deion sử dụng micropipet và các bình định mức. Các mẫu dạng rắn hoặc sệt được cân khoảng 1 - 2 g trên cân phân tích chính xác đến $\pm 0,0001g$ vào ống ly tâm 50 mL. Thêm vào mẫu khoảng 40 mL nước deion, rung siêu âm trong khoảng 20 phút ở nhiệt độ $\leq 30^\circ C$ và chuyển mẫu vào bình định mức 50 mL, định mức đến vạch với nước deion và lắc đều. Mẫu sau đó được lọc qua màng lọc $0,45\mu m$ và pha loãng thích hợp trước khi phân tích trên hệ thống LC-ICP-MS.

2.3.2. Điều kiện thiết bị

Các điều kiện của hệ thiết bị LC-ICP-MS được nghiên cứu tối ưu riêng từng phần. Điều kiện ICP-MS tối ưu theo hướng dẫn của nhà sản xuất nhằm đạt được độ nhạy, độ chính xác khối cao với iod. Điều kiện LC được tối ưu nhằm đạt được độ nhạy và độ phân giải cao với các dạng iodate và iodide bao gồm: pha động sử dụng thành phần OSA 0,9 mM và acid boric 10 mM trong nước điều chỉnh pH đến 8,0 sử dụng dung dịch NH_4OH 10 %. Tốc độ pha động là 0,85 mL/phút ở điều kiện phân tích đẳng dòng. Thể tích tiêm mẫu là 20 μL .

2.3.3. Thẩm định phương pháp

Phương pháp được xác nhận giá trị sử dụng với các thông số về khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ chụm và độ đúng. Giá trị LOD được ước tính

bằng cách thực hiện thêm chuẩn chất phân tích vào nền mẫu trắng, là muối ăn không chứa iod, mà tại đó cho tỉ lệ tín hiệu chất trên nhiễu nền (signal to noise) là $S/N = 3$, giá trị LOQ được ước tính tại đó tỉ lệ $S/N = 10$. Độ lặp lại được thực hiện trên ba nền mẫu thực có chứa iod là nước tương, hạt nêm và bột canh gia vị, mỗi nền mẫu phân tích lặp lại 06 lần. Xác định độ thu hồi bằng cách thêm chuẩn chất phân tích vào trong nền mẫu thử ở các mức nồng độ khác nhau trong khoảng 5,0 - 12,5 mg/kg.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tối ưu các điều kiện phân tích trên ICP-MS

Trong trường hợp của iod, đồng vị duy nhất tồn tại và ổn định trong tự nhiên là ^{127}I (100 %). Các đồng vị khác của iod là các đồng vị phóng xạ được tổng hợp. Đồng vị này cũng ít bị ảnh hưởng bởi sự trùng khối nên lựa chọn chế độ đo chuẩn (không sử dụng khí va chạm) để có thể đạt được độ nhạy tốt nhất.

Các thông số khác có ảnh hưởng đến độ chính xác, độ nhạy, độ ổn định của phép phân tích như công suất plasma, lưu lượng khí nebulizer, độ sâu plasma,.. cũng được tối ưu tự động trên hệ thống (sử dụng phần mềm và các dung dịch chuẩn hóa thiết bị được hãng Perkin Elmer cung cấp). Kết quả được thể hiện như trong Bảng 1.

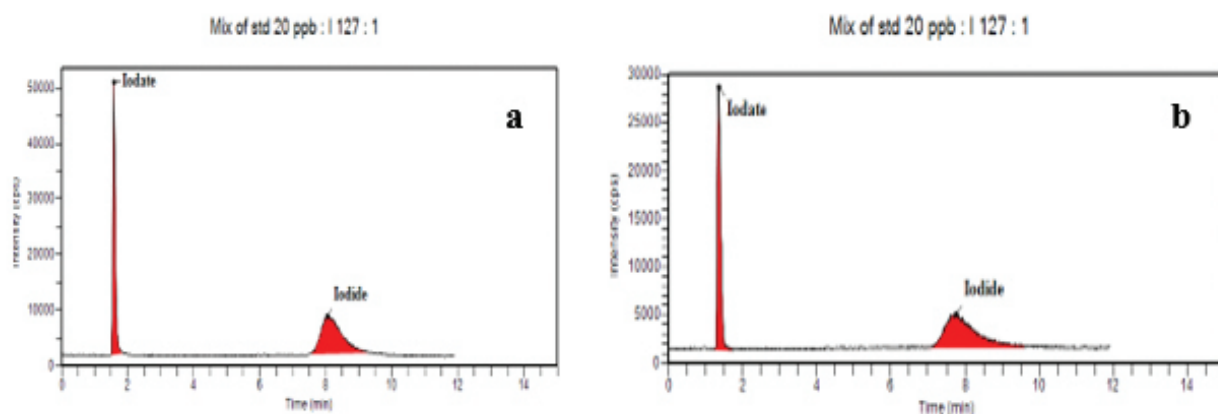
Bảng 1. Các thông số tối ưu tự động của thiết bị ICP-MS

<i>Thông số</i>	<i>Giá trị được chọn</i>	<i>Thông số</i>	<i>Giá trị được chọn</i>
<i>Công suất RF</i>	1200 W	Số lần quét khối	20 lần
<i>Lưu lượng khí nebulizer</i>	0,82 mL/phút	Số lần đo lặp	3 lần
<i>Lưu lượng khí tạo plasma</i>	19,0 L/phút	Độ sâu plasma	Chỉnh ở tối ưu
<i>Thời gian chờ (dwell time)</i>	500 ms	Kiểu đo	Tiêu chuẩn (không sử dụng khí)

3.2. Tối ưu các điều kiện phân tích trên sắc ký lỏng

3.2.1. Ảnh hưởng của thành phần pha động

Pha động đóng vai trò quan trọng trong việc rửa giải và phân tách các dạng khác nhau của iod. Tham khảo một số tài liệu về phân tích dạng iod [12] và phù hợp với cột sắc ký ion của hãng Shodex được sử dụng trong nghiên cứu này, các pha động được lựa chọn khảo sát là: pha động 1 gồm natri 1 - Octanesulfonate (OSA) 0,9 mM, acid boric 20 mM và pha động 2 gồm KH_2PO_4 5 mM, K_2SO_4 15 mM, EDTA 5 mM, điều chỉnh ở pH 7. Tiến hành phân tích dung dịch chuẩn hỗn hợp iodate và iodide có nồng độ 20 ppb lần lượt sử dụng hai pha động trên, kết quả thu được các sắc đồ trong Hình 1.



Hình 1. Sắc ký đồ dung dịch chuẩn hỗn hợp Iodate và Iodid 20 ppb (a) pha động 0,9 mM OSA và 20 mM boric acid và (b) pha động 5 mM KH_2PO_4 , 15 mM K_2SO_4 , 5 mM EDTA

Sắc ký đồ Hình 1 cho thấy, mặc dù thời gian rửa giải gần tương đương, nhưng trong điều kiện phân tích bằng pha động 1, tín hiệu chiều cao pic ghi nhận được của cả 02 chất phân tích là tốt hơn. Do đó pha động bao gồm OSA 0,9 mM và acid boric 20 mM trong nước được lựa chọn để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ dòng pha động

Tốc độ dòng pha động được khảo sát ở các mức: 0,65; 0,75; 0,85; 1,0 mL/phút trong điều kiện pha động đã lựa chọn được. Kết quả cho thấy, khi tốc độ dòng tăng, thời gian lưu của các chất phân tích có giảm nhưng không đáng kể, không phải là yếu tố quyết định đến độ phân giải của chất phân tích trong trường hợp này. Do đó, tốc độ dòng pha động 0,85 mL/phút phù hợp với lưu lượng dòng khí nebulizer là thông số được chọn sau khảo sát.

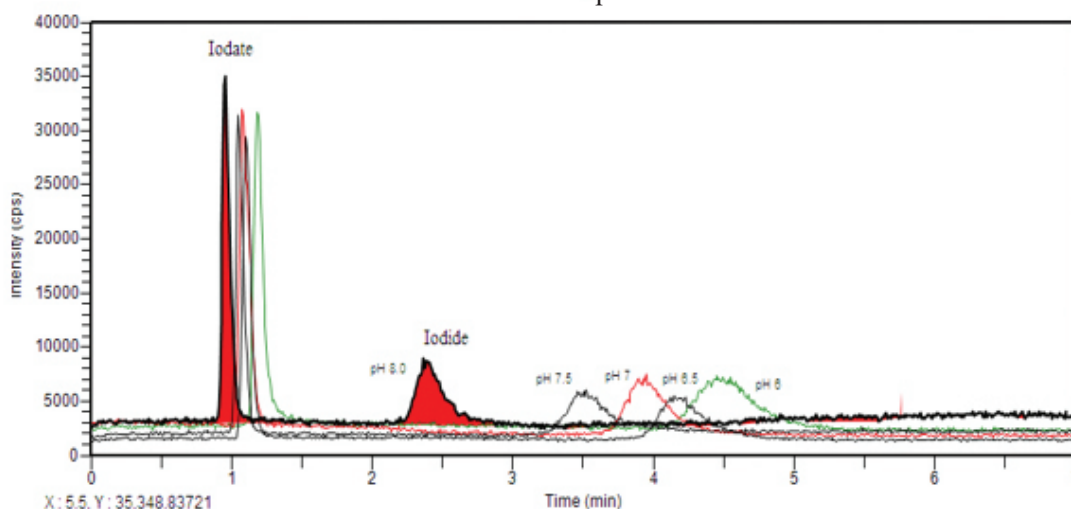
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ acid boric trong pha động

Thực hiện khảo sát ảnh hưởng của acid boric trong pha động khi tiến hành phân tích cùng một dung dịch chuẩn hỗn hợp iodate và iodide có nồng độ 20 ppb trong điều kiện tốc độ dòng giữ cố định ở 0,85 mL/phút. Thực nghiệm ghi nhận được, khi tăng nồng độ acid boric trong pha động từ 10 đến 30 mM, tín hiệu các chất phân tích có xu hướng giảm dần. Mặc dù vậy, trong cả ba trường hợp khảo sát không có sự khác biệt đáng kể về thời gian lưu và tín hiệu pic của dạng iodide thu được vẫn bị tù, chân pic doãng so với dạng iodate (như trong Hình 1a). Do đó nồng độ acid boric không phải là yếu tố có ảnh hưởng lớn đến khả năng rửa giải iod nhằm cải thiện độ nhạy của dạng iodide. Nồng độ acid boric là 10 mM được lựa chọn cho những khảo sát tiếp theo để rửa giải iodide ra sớm hơn nhằm tăng cường độ nhạy và tiết kiệm thời gian phân tích.

3.2.4. Ảnh hưởng của pH pha động

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH được thực hiện dựa trên pha động với những thành phần được lựa chọn trước đó. Thay đổi giá trị pH trong khoảng 6 - 8, được điều chỉnh bằng dung dịch ammonia 10 %. Kết quả khảo sát được thể hiện trong Hình 2.

Khảo sát pH



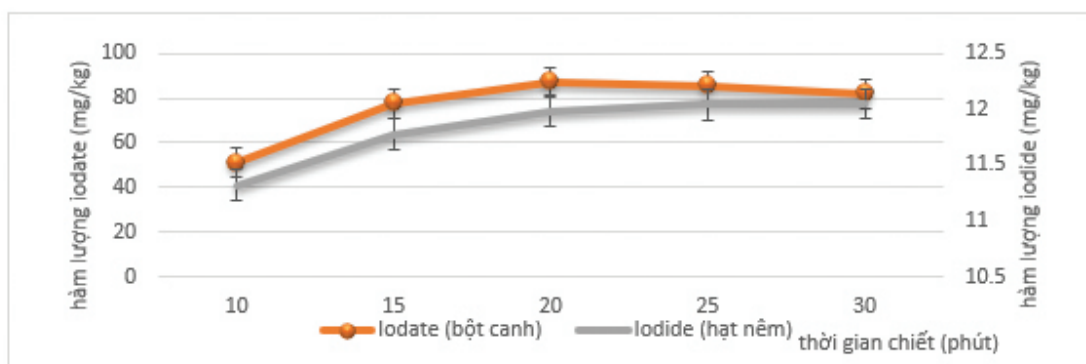
Hình 2. Sắc ký đồ phân tích dung dịch chuẩn hỗn hợp 10 ppb tại các giá trị pH khác nhau

Dựa trên kết quả khảo sát, thời gian lưu của các chất phân tích có sự giảm nhanh do lực liên kết của các dạng iod với pha tĩnh giảm trong điều kiện pH tăng dần. Trong tất cả các trường hợp, sắc ký đồ của 2 dạng iodate và iodide đều có độ phân giải tốt. Tuy nhiên, trong điều kiện pH 8,0, chân pic iodide gọn hơn và thời gian lưu ngắn nhất, tín hiệu pic được cải thiện đáng kể. Nghiên cứu không tiến hành khảo sát ở giá trị pH > 8,0 do khuyến cáo về khoảng pH làm việc của cột tách (pH 2 - 8). Do đó giá trị pH 8,0 là thông số tối ưu được lựa chọn cho pha động nhằm đáp ứng yêu cầu về độ nhạy và tiết kiệm thời gian của phép phân tích.

3.3. Khảo sát thời gian và nhiệt độ chiết mẫu

Các chất phân tích đều là chất phân cực, dễ tan trong nước. Vì vậy nghiên cứu này lựa chọn nước là dung môi chiết, và tiến hành khảo sát các điều kiện khác có ảnh hưởng tới hiệu suất của quá trình chiết như thời gian và nhiệt độ chiết mẫu. .

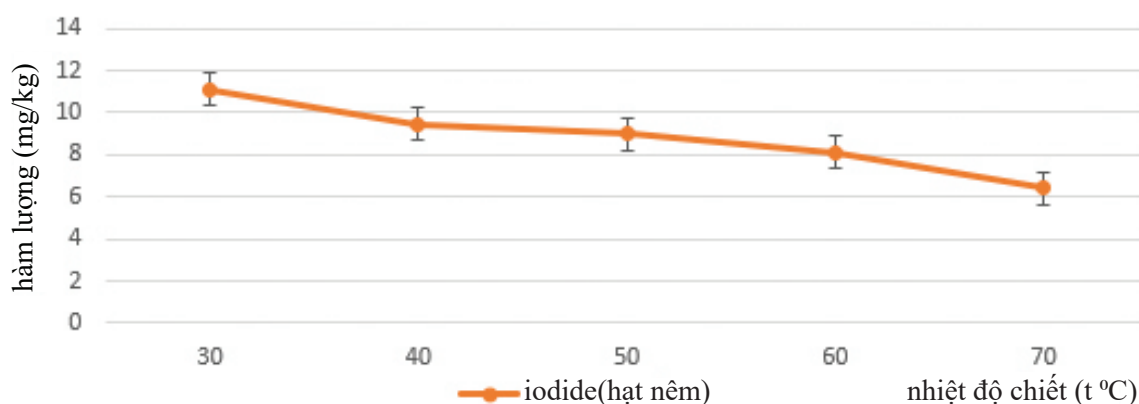
Khảo sát thời gian chiết, trong điều kiện nhiệt độ giữ cố định tại 30°C, được tiến hành trên các mẫu thực dạng rắn là mẫu bột canh có chứa iodate và hạt nêm có chứa iodide nhằm phản ánh chính xác sự liên kết của các dạng iod với thành phần nền mẫu thay vì bổ sung chuẩn vào trong nền mẫu thử trắng. Kết quả được thể hiện trong Hình 3.



Hình 3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiết mẫu

Mẫu bột canh iod có thành phần nền tương đối đơn giản, chiếm chủ yếu là muối NaCl (> 74 %) và mì chính (natri glutamat, ≈ 15 %) được bổ sung KIO₃. Hàm lượng iodate thu được ban đầu có xu hướng tăng và đạt cực đại tại 20 phút, sau đó giảm dần khi tiếp tục kéo dài thời gian chiết mẫu. Trong khi đó, nền mẫu hạt nêm bổ sung KI có thành phần nền phức tạp hơn (muối ăn, tinh bột sắn, bột thịt và xương, chất điều vị, phẩm màu, dầu tinh luyện), hàm lượng iodide chiết được có xu hướng tăng khi tăng thời gian chiết mẫu và tương đối ổn định sau khoảng thời gian 25 đến 30 phút. Mặc dù vậy, sự khác biệt về hàm lượng iodide sau thời gian chiết mẫu 20 phút và trên 25 phút là không đáng kể. Vì vậy, trong nghiên cứu này, để thực hiện phân tích đồng thời cả hai dạng iod, thời gian chiết mẫu được lựa chọn là 20 phút và giữ cố định cho các khảo sát tiếp theo.

Nhiệt độ đóng vai trò quan trọng trong quá trình xử lý mẫu bằng phương pháp chiết siêu âm, đặc biệt với iod là nguyên tố hoạt động, có khoảng oxi hóa rộng và dễ bị thăng hoa. Các dạng muối iodate và iodide đều tan tốt trong điều kiện chiết siêu âm. Nghiên cứu đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ trên nền mẫu hạt nêm có thành phần nền phức tạp, chứa dạng iodide là dạng kém bền vững hơn với nhiệt và dễ có xu hướng chuyển hóa thành I₂ và thất thoát do hiện tượng thăng hoa. Nhiệt độ tối ưu được lựa chọn cho phân tích dạng iodide như vậy cũng thích hợp để phân tích dạng iodate. Thực hiện thay đổi nhiệt độ chiết mẫu trong khoảng 30 - 70°C với bước chuyển là 10°C cho mỗi thí nghiệm. Kết quả được thể hiện trong Hình 4.



Hình 4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ chiết mẫu

Biểu đồ chỉ ra rằng, khi tăng nhiệt độ chiết mẫu, hàm lượng iod có xu hướng giảm dần. Hàm lượng iodide giảm đến gần 50 % khi nhiệt độ tăng từ 30 - 70°C, trong khi không thấy xuất hiện pic của iodate trong tất cả các khảo sát. Điều đó có thể giải thích do iodide trong mẫu đã bị mất đi do hiện tượng thăng hoa. Vì vậy, rung siêu âm ở nhiệt độ phòng không vượt quá 30°C được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

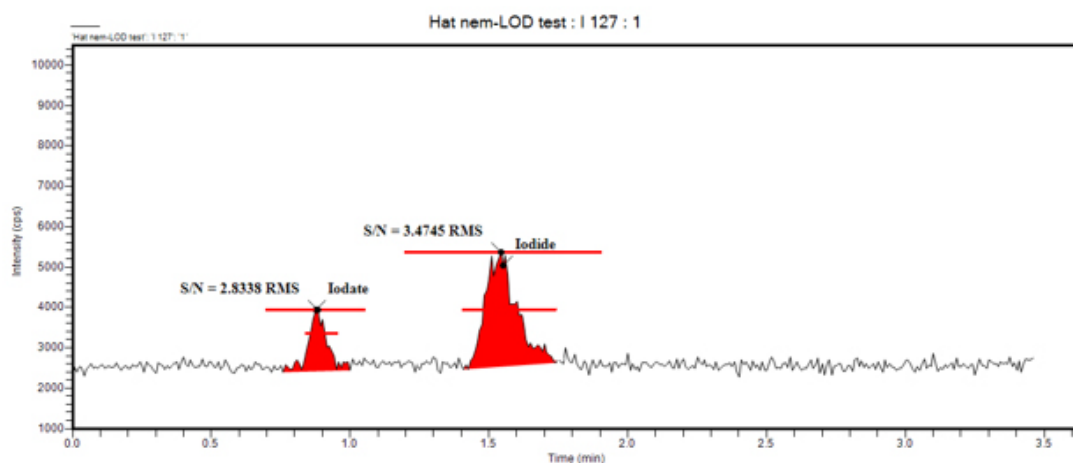
3.4. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp phụ thuộc nhiều vào nền mẫu và hệ số pha loãng. Các nền mẫu có hàm lượng muối thấp như hạt nêm, dầu hào có thể hạn chế pha loãng để đạt được độ nhạy tốt hơn. Ngược lại, các mẫu muối ăn hay nước mắm bổ sung iod nên được pha loãng thích hợp để giảm ảnh hưởng tới thiết bị phân tích. Các thông số về giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp được tổng hợp trong Bảng 2.

Bảng 2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Khối lượng cân (g)	Thể tích chiết mẫu (ml)	Hệ số pha loãng	LOD (mg/kg)		LOQ (mg/kg)	
			Iodate	Iodide	Iodate	Iodide
1,0	50	1	0,06	0,079	0,20	0,26
1,0	50	10	0,60	0,79	2,01	2,63
1,0	50	25	1,51	1,98	5,01	6,59
1,0	50	50	3,01	3,96	10,0	13,2

Nhìn chung, giới hạn định lượng của phương pháp đáp ứng tốt yêu cầu phân tích và kiểm soát hàm lượng iod theo quy định về các sản phẩm muối ăn và bột canh gia vị (20 - 40 mg/kg). Sắc ký đồ các chất phân tích ở ngưỡng giới hạn phát hiện được thể hiện trong Hình 5.



Hình 5. Sắc ký đồ phân tích iodate và iodide ở ngưỡng LOD

Kết quả đánh giá các thông số thẩm định khác như đường chuẩn làm việc, độ lặp lại (RSDr), độ thu hồi (R) của các chất phân tích được tổng hợp trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả đánh giá phương pháp phân tích

Tên chất	Phương trình đường chuẩn	Khoảng làm việc (ppb)	Hệ số R ²	RSDr (%)	Độ thu hồi (%)
Iodate	Y = 13610x + 11097	2,5 - 100	0,9972	2,57 - 4,10	82,4 - 108
Iodide	Y = 10950 + 8188,7	2,5 - 100	0,9977	5,14 - 5,22	83,5 - 107

Các thông số thẩm định đáp ứng yêu cầu theo quy định của AOAC, cho thấy phương pháp đã xây dựng hoàn toàn phù hợp để xác định hàm lượng dạng iodate và iodide trong gia vị mặn. Kết quả phân tích tổng các dạng iod bằng LC-ICP-MS cũng được so sánh với phương pháp phân tích tổng hàm lượng iod bằng ICP-MS theo phương pháp TCVN 9517 : 2012. Mỗi phép phân tích lặp lại 6 lần trên cùng một mẫu thử sau đó kiểm tra phương sai và giá trị trung bình tập hợp. Trong cả hai trường hợp so sánh phương sai và giá trị trung bình đều cho giá trị $P_{\text{value}} > 0,05$, chứng tỏ kết quả phân tích iod tổng số bằng cả hai phương pháp đều không khác nhau có ý nghĩa. Điều này góp phần khẳng định độ chính xác của phương pháp phân tích các dạng iod bằng LC-ICP-MS đã xây dựng.

3.5. Phân tích mẫu thực tế

Phương pháp sau khi xây dựng và thẩm định các thông số đạt yêu cầu, được áp dụng để phân tích 43 mẫu thực tế thu thập tại các cửa hàng, siêu thị trên địa bàn thành phố Hà Nội. Các mẫu nghiên cứu bao gồm 06 loại gia vị mặn khác nhau như: muối ăn, bột canh, hạt nêm, dầu hào, nước tương, nước mắm có bổ sung iod. Số lượng và kết quả phân tích từng loại mẫu được tổng hợp trong Bảng 4.

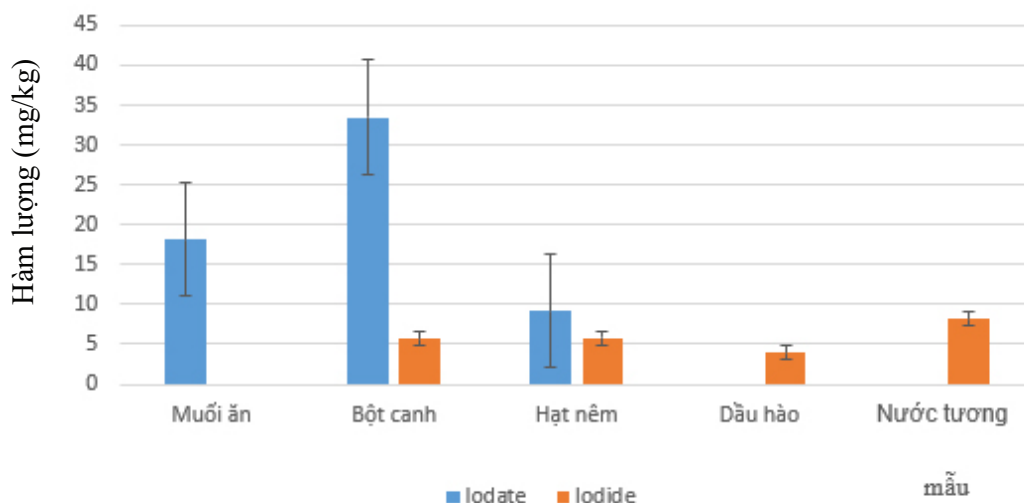
Bảng 4. Kết quả phân tích dạng iod

<i>Loại mẫu/số mẫu phát hiện</i>	<i>Hàm lượng (mg/kg)</i>	
	<i>Iodate</i>	<i>Iodide</i>
<i>Muối ăn (n = 7)</i>	13,6 - 22,0	-
<i>Bột canh (n = 6)</i>	3,60 - 57,3	1,29 - 7,66
<i>Hạt nêm (n = 7)</i>	0,85 - 9,13	2,97 - 9,03
<i>Dầu hào (n = 3)</i>	-	2,76 - 3,97
<i>Nước tương (n = 14)</i>	-	2,02 - 13,2
<i>Nước mắm (n = 6)</i>	-	-

(-) Không phát hiện hoặc nhỏ hơn giới hạn định lượng

Kết quả cho thấy, trong các loại gia vị mặn như muối ăn, bột canh có bổ sung iod, dạng tồn tại chủ yếu của iod là iodate với hàm lượng cao nhất tìm thấy trong mẫu bột canh ở mức 57,3 mg/kg. Điều này phù hợp với dạng bổ sung iod được quy định theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 9-1 : 2011/BYT về muối ăn bổ sung iod [12] và Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7396 : 2004 về yêu cầu kỹ thuật của bột canh gia vị [13]. Mặc dù vậy, cũng phát hiện hàm lượng đáng kể iod ở dạng iodide trong nhóm các sản phẩm này trong khoảng 1,29 - 7,66 mg/kg.

Các sản phẩm hạt nêm phát hiện iod có ở cả hai dạng iodate và iodide. Trong khi đó, với các mẫu dầu hào và nước tương, iod tồn tại hoàn toàn ở dạng iodide với hàm lượng trong khoảng 2,0 - 13,2 mg/kg. Các mẫu nước mắm đã nghiên cứu không phát hiện hàm lượng iod ở cả hai dạng. Kết quả trung bình hàm lượng các dạng iod trong các nhóm mẫu nghiên cứu được trình bày trong Hình 6.



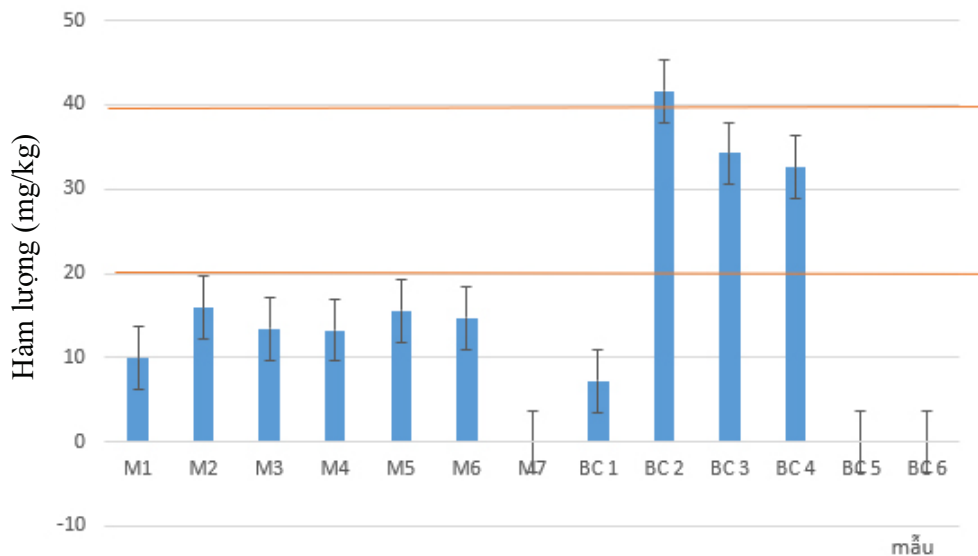
Hình 6. Hàm lượng trung bình các dạng iod trong mẫu gia vị mặn

Các mẫu nghiên cứu hầu hết đều công bố trên nhãn sản phẩm có sử dụng iod bổ sung ở dạng KIO_3 . Tuy nhiên thực tế phân tích như trong Hình 6 chỉ ra rằng, ngoại trừ muối ăn không phát hiện iodide, các mẫu bột canh, hạt nêm đều có sự xuất hiện đáng kể hàm lượng iod dạng này. Đặc biệt ở các mẫu dầu hào và nước tương, iod tồn tại hoàn toàn ở dạng iodide. Như vậy, từ dạng bổ sung khi sản xuất ban đầu là iodate, thực tế kiểm tra đã cho thấy rất nhiều sản phẩm iod có mặt ở dạng iodide. Đây không phải là vấn đề đáng lo ngại về mặt sức khỏe khi muối KI cũng được sử dụng trong thực phẩm ở nhiều nước trên thế giới. Mặc dù vậy, điều này có thể gây khó khăn cho việc đánh giá chính xác hàm lượng iod trong các gia vị mặn, đặc biệt với muối ăn và bột canh gia vị khi sử dụng các phương pháp xác định tương ứng hiện nay là tiêu chuẩn TCVN 6341 : 1998 và TCVN 6487 : 1999 do chỉ áp dụng được với iod tồn tại ở dạng iodate.

Giả thiết các sản phẩm được kiểm soát về chất lượng đầu vào, điều đó cho thấy đã có sự chuyển hóa đáng kể giữa dạng iodate về dạng iodide trong quá trình sản xuất, bảo quản. Các sản phẩm có sử dụng thành phần phụ gia đa dạng như bột canh, hạt nêm và nước tương, dầu hào đều cho thấy sự xuất hiện của hàm lượng đáng kể iodide. Trong khi đó, muối ăn có bổ sung iod với thành phần đơn giản hơn, dạng tồn tại trong sản phẩm chủ yếu là ở dạng iodate. Như vậy, có thể đã có sự tương tác hóa học giữa các thành phần nền mẫu với dạng bổ sung ban đầu làm hao hụt hoặc chuyển hóa trạng thái oxy hóa cao của iod ở dạng IO_3 (+5) về các trạng thái có số oxy hóa thấp hơn như I_2 (0) và I^- (-1). Các nghiên cứu đã cho thấy iodate có khả năng chuyển hóa đáng kể thành các dạng iodide và iodine trong các điều kiện bảo quản mà nền mẫu có mặt các chất khử như vitamin C, glutathion, các protein chứa nhóm thiol, và các chất khử khác hoặc quá trình chế biến có sử dụng nhiệt [14-15]. Sự chuyển hóa này có thể làm hao hụt đáng kể lượng iod do bị mất đi khi hấp thụ vào thành bao bì sản phẩm hoặc thăng hoa.

Kết quả thực tế cho thấy, trong nhóm các sản phẩm muối ăn (M), bột canh (BC) bổ sung iod có 7/13 mẫu nghiên cứu (53,8 %) phát hiện có hàm lượng iod tổng thấp hơn mức quy định là 20 mg/kg và 3/13 mẫu (23,1 %) không phát hiện iod ở cả hai dạng (Hình 7).

Các tỉ lệ này khá tương đồng với kết quả giám sát của chi cục Quản lý chất lượng Nông - Lâm và Thủy sản tỉnh Điện Biên đã phản ánh vào năm 2019.



Hình 7. Kết quả đánh giá hàm lượng Iod tổng số

Từ các kết quả nghiên cứu có thể thấy rằng, hàm lượng iod trong các gia vị mặn biến thiên trong khoảng tương đối rộng phụ thuộc từng nền mẫu. Một tỉ lệ tương đối lớn các mẫu muối ăn và bột canh gia vị không đạt về hàm lượng iod tổng số theo quy định. Mặc dù vậy, hàm lượng đáng kể của iod chủ yếu ở dạng iodide trong các loại gia vị mặn khác như nước tương, dầu hào, hạt nêm cũng được ghi nhận. Những gia vị ngày càng được sử dụng phổ biến trong chế biến các món ăn hàng ngày cũng góp phần làm giảm nguy cơ thiếu hụt iod trong cộng đồng.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp xác định hàm lượng dạng iod trong gia vị mặn bằng LC-ICP-MS đã khảo sát được các điều kiện phân tích tối ưu trên thiết bị và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý mẫu. Các thông số thẩm định phù hợp với yêu cầu của tiêu chuẩn AOAC. Áp dụng quy trình phân tích hàm lượng dạng iodate và iodide trong 06 loại gia vị mặn khác nhau thu thập tại các cửa hàng, siêu thị trên địa bàn thành phố Hà Nội. Một tỉ lệ cao của các mẫu muối ăn và bột canh có hàm lượng tổng số của iodate và iodide được tìm thấy thấp hơn so với mức quy định. Trong khi đó, các gia vị mặn khác, đặc biệt là hạt nêm, nước tương, dầu hào có hàm lượng đáng kể của iodide được tìm thấy trong khoảng 2,0 - 13,2 mg/kg. Kết quả của nghiên cứu này đã góp phần đánh giá sơ bộ hàm lượng các dạng iod trong các loại gia vị mặn hiện nay trên thị trường. Từ đó có thể triển khai thêm các hướng nghiên cứu sâu hơn nhằm đưa ra các giải pháp sản xuất và bảo quản giúp bền vững iod trong các sản phẩm, nhằm ngăn ngừa nguy cơ thiếu hụt iod trong cộng đồng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí thực hiện bởi Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nghị định 09/2016/NĐ-CP ngày 28 tháng 1 năm 2016, Quy định về tăng cường vi chất dinh dưỡng vào thực phẩm.
- [2]. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for iodine, *EFSA Journal*, vol.12, no. 5:3660, pp. 3660, 2014.

- [3]. D. Ngân, “Thông tin mới về vụ bột canh không chứa I-ốt” 16/05/2019, [Trực tuyến]. <https://haiquanonline.com.vn/thong-tin-moi-ve-vu-bot-canhh-khong-chua-i-ot-104831.html>, [Truy cập 15/06/2021].
- [4]. S. H. Webster, B. Rice, B. Highman, and W. F. Von Oettingen, “The toxicology of potassium and sodium iodates: acute toxicity in mice,” *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, vol.120, no. 2, pp.171-178, 1957.
- [5]. R. E. Gosselin, H. C. Hodge, R. P. Smith, and M. N. Gleason, “Chemical Toxicity of Chemical Products,” *The Wilkins & Wilkins Co.*, Baltimore, 1976.
- [6]. WHO, Iodine in Drinking-water, [online] https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/draft-iodine-gdwq-190924.pdf
- [7]. R. A. Niemann and D. L. Anderson, “Determination of Iodide and Thiocyanate in Powdered Milk and Infant Formula by On-Line Enrichment Ion Chromatography with Photodiode Array Detection,” *Journal of Chromatography*, A 2008, 1200, 193-197, 2008.
- [8]. L. Basumalick and J. Rohrer, “Determination of iodide and iodate in soy- and milk- based infant formulas,” *Thermo Fisher Scientific Application Note 37*, 2013.
- [9]. D. Hurum and J. Rohrer, “Determination of iodide in seawater and other saline matrices using a reagent - free ion chromatography system with suppressed conductivity and UV detection,” *Thermo Fisher Scientific Application Note 239*, 2016.
- [10]. L. F. Sanchez and J. Szpunar, “Speciation Analysis for Iodine in Milk by Size-Exclusion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection (SEC-ICP MS),” *Journal of Analytical. Atomic Spectrometry*, vol. 14, pp. 1697-1702, 1999.
- [11]. J. Nelson, L. Pacquette, S. Dong, and M. Yamanaka, “Simultaneous analysis of iodine and bromine species in infant formula using HPLC-ICP-MS,” *Journal of AOAC International*, vol. 102, no. 4, pp. 1199-1204, 2019.
- [12]. Quy chuẩn Kỹ thuật Quốc gia, QCVN 9-1:2011/BYT về muối ăn bổ sung iod.
- [13]. Tiêu chuẩn Việt Nam, TCVN 7396:2004 về yêu cầu kỹ thuật của bột canh gia vị.
- [14]. H & Schaffner Bürgi, J. Thomas & Seiler, “The Toxicology of Iodate: A Review of the Literature,” *Thyroid: Official Journal of the American Thyroid Association*. vol. 11, no. 5, 11, pp. 449-456, 2001.
- [15]. L. Liu, X. Li, H. Wang, X. Cao, W. Ma, “Reduction of iodate in iodated salt to iodide during cooking with iodine as measured by an improved HPLC/ICP-MS method,” *Journal of Nutritional Biochemistry*, vol 42, pp. 95-100, 2007.

Simultaneous determination of iodide and iodate in salty spices by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (LC-ICP-MS)

Le Van Ha, Lu Thi Minh Hien, Nguyen Minh Chau
Tran Hoang Giang, Dang Thi Hien, Dinh Viet Chien

National Institute for Food Control, Hanoi, Vietnam

Abstract

In this study, iodide and iodate species in food were simultaneously determined by LC-ICP-MS after sample treatment with Deion water based on ultrasonic extraction. The conditions of the instrument and the extraction procedure were investigated. The method was validated with calibration curves that have the coefficient of determination (R^2) higher than 0.995. The method limits of detection (LOD) of iodide and iodate were 0.079 and 0.060 mg/kg respectively meeting the regulatory requirements for food safety management. The recoveries were in the range of 83.5 - 108 % and the relative standard deviations (RSDr) were between 2.57 and 5.22 %. These parameters met the requirements specified by AOAC. A total of 43 salty spice samples including table salts, iodized seasoning soup powders, seasoning seeds, oyster sauces, soy sauces, fish sauces were collected and analyzed for research purposes. The results showed that a high percentage (76.9 %) of table salt and seasoning soup powder samples had total iodate and iodide content lower than the specified level. Meanwhile, other salty spice samples, especially seasoning seeds and soy sauces, had a significant content of iodide in the range of 2.0 to 13.2 mg/kg. This study has contributed to the preliminary assessment of the current status of iodine content in salty spice products collected in Hanoi city

Keywords: *iod, iodide, iodate, salty spices, LC-ICP-MS.*