

PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI MAO QUẢN SỬ DỤNG DETECTOR ĐỘ DẪN KHÔNG TIẾP XÚC (CE-C⁴D) VÀ MỘT SỐ ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH THỰC PHẨM

Phạm Thị Ngọc Mai¹, Phạm Tiến Đức¹, Đặng Thị Huyền My¹, Lê Thị Hồng Hào^{1,2},
Nguyễn Văn Anh³, Nguyễn Thị Ánh Hương^{1*}

¹Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Kiểm nghiệm An toàn Vệ sinh Thực phẩm Quốc gia

³Khoa Công nghệ và Môi trường - Trường Đại học Thủ đô Hà Nội

(Ngày đến tòa soạn: 12/6/2018; Ngày sửa bài sau phản biện: 13/7/2018; Ngày chấp nhận đăng: 20/7/2018)

Tóm tắt

BÀI báo giới thiệu về phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc (CE-C⁴D) và một số ứng dụng đã được nghiên cứu, phát triển trong phân tích thực phẩm ở Việt Nam. Các nhóm chất áp dụng bao gồm: oxalat, một số chất tạo ngọt (acesulfam kali, aspartam, cyclamat, saccharin) và bảo quản thực phẩm (acid citric, benzoic, sorbic). Nghiên cứu hướng đến xây dựng quy trình phân tích đơn giản, dễ thực hiện, phù hợp với phân tích nhanh, sàng lọc trong kiểm tra an toàn thực phẩm ngay tại chỗ và/hoặc ở tuyến địa phương. Các kết quả phân tích đối chứng với phương pháp tiêu chuẩn, truyền thống (HPLC) cho thấy phương pháp CE-C⁴D là đáng tin cậy.

Từ khóa: Phương pháp điện di mao quản, CE-C⁴D, phân tích thực phẩm, chất tạo ngọt, oxalat, chất phụ gia thực phẩm

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phương pháp điện di mao quản sử dụng detector độ dẫn không tiếp xúc kết nối kiểu tụ điện (CE-C⁴D) được quan tâm nghiên cứu và phát triển mạnh mẽ trong những năm gần đây. Phương pháp có các ưu điểm nổi trội như thiết bị nhỏ gọn, hoạt động đơn giản, lượng mẫu và dung môi hóa chất sử dụng ít, có thể phát triển thành thiết bị phân tích xách tay, phù hợp cho các đoàn kiểm tra, quản lý thị trường, phân tích tại hiện trường, ... Hơn nữa, phương pháp có khả năng tách chất tương đối tốt, tương đương với các phương pháp tách khác như sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC). Ngoài ra, thiết bị CE-C⁴D có thể chế tạo tại Việt Nam với linh kiện thay thế sẵn có, chi phí đầu tư và vận hành thấp, dẫn đến giá thành cho một lần phân tích rẻ hơn so với các phương pháp phân tích hiện đại khác như HPLC, GC-MS, ... Mặc dù còn một số nhược điểm nhất định về độ nhạy, độ ổn định cần cải thiện, phương pháp CE-C⁴D rất có triển vọng trở thành một công cụ đặc lực, phù hợp ứng dụng linh động và các phòng thí nghiệm tuyến địa phương, đặc biệt trong kiểm nghiệm an toàn thực phẩm tại các chợ, địa điểm kinh doanh, bếp ăn tập thể hay nhóm hộ tiêu dùng [3, 4, 5].

Cùng với sự phát triển của xã hội, cuộc sống ngày càng được nâng cao với nhiều sản phẩm được sản xuất ra phục vụ nhu cầu của con người. Trong đó, phụ gia thực phẩm cũng được sử dụng ngày càng nhiều nhằm tăng cường chất lượng, tạo hương vị, ổn định sản phẩm, kéo dài thời hạn sử dụng, ... Tuy nhiên, nếu lạm dụng hoặc sử dụng không đúng hàm lượng, quy cách, phụ gia thực phẩm có thể sẽ gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe người tiêu dùng [1, 2]. Do đó, việc phân tích phụ gia thực phẩm nhằm kiểm soát, đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm cần được tiến hành thường xuyên, đặc biệt chú trọng biện pháp kiểm tra, ngăn ngừa từ tuyến địa phương. Với đối tượng chất phụ gia thực phẩm, giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích không cần quá thấp do cấp hàm

¹ Điện thoại: 0946593969

Email: nguyenthianhhuong@hus.edu.vn



lượng cho phép sử dụng với nhiều nhóm chất tương đối cao và một số nền mẫu (nước giải khát, bia, ô mai, mỳ tôm,...) không quá phức tạp, rất phù hợp với phương pháp điện di mao quản nói chung và CE-C⁴D nói riêng. Trong đó, nhiều nhóm phụ gia thực phẩm như chất ổn định acid, oxalat, chất tạo ngọt, polyphosphat, chất bảo quản thực phẩm,... đều tồn tại ở dạng mang điện tích nên có thể phân tích trực tiếp sử dụng detector C⁴D mà không cần dùng các thuốc thử như đối với detector UV-Vis, và đặc biệt ưu việt với các nhóm chất không có khả năng hấp thụ quang hoặc phát quang.

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu phương pháp điện di mao quản và một số ứng dụng đã được thực hiện ở Việt Nam trong lĩnh vực phân tích thực phẩm. Phương pháp cho thấy hiệu quả và tiềm năng ứng dụng ở các phòng thí nghiệm tuyến địa phương, cũng như sử dụng linh động cho các đội thanh tra, quản lý thị trường. Hy vọng sẽ đóng góp một hướng nghiên cứu mới, mở ra khả năng ứng dụng rộng rãi hơn nữa của phương pháp CE-C⁴D trong lĩnh vực an toàn thực phẩm, bảo vệ người tiêu dùng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất có độ tinh khiết phân tích của Merck, Sigma hoặc Fluka, bao gồm:

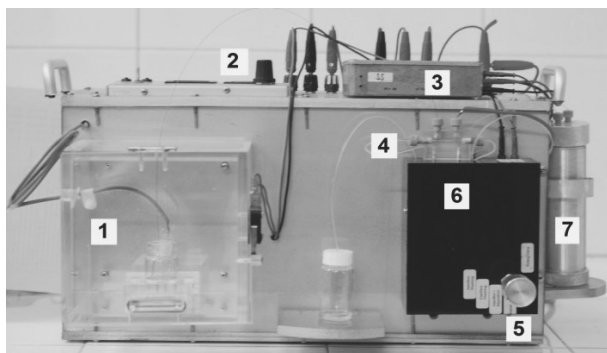
- Chất chuẩn: acid oxalic, acid tartaric, các chất tạo ngọt (acesulfam kali (Ace-K), aspartam (Asp), natri cyclamat (Cyc), saccharin (Sac)), các chất bảo quản thực phẩm (trinatri citrat, kali sorbat, acid benzoic).

- Các hóa chất khác: tris (hydroxymethyl) aminomethan (Tris), acid 2-(cyclohexylamino) ethanesulfonic (CHES), 2-(N-morpholin)ethane sulfonic acid (MES), L-arginin (Arg), L-histidin (His), methanol, acid acetic, cetyl trimetyl amoni bromua (CTAB), acid butyric, acid formic, natri hydroxyd, acid nitric, acid clohydric.

Các dung dịch được pha bằng nước deion.

2.2. Thiết bị

Phương pháp phân tích sử dụng trong nghiên cứu là điện di mao quản (CE) tích hợp detector độ dẫn không tiếp xúc nói theo kiểu tụ điện (C⁴D). Hệ thiết bị tự chế, bán tự động CE-C⁴D do công ty 3SAnalysis (<http://www.3sanalysis.vn>) cung cấp, có nguồn thế cao lên đến 25 kV. Đây là hệ thiết bị CE dạng xách tay đầu tiên trên thế giới sử dụng nguồn thế cao mini của hãng Spellman. Detector C⁴D được thiết kế ở dạng thu nhỏ, với nguồn kích thích 200 V, hai điện cực hình ống đồng trục có chiều dài 4 mm và đường kính 400 μm đặt cách nhau 1 mm. Tấm chắn Faraday (nối đất) được sử dụng để ngăn cách hai điện cực. Hiện thiết bị đang được triển khai nghiên cứu, hoàn thiện và phát triển ứng dụng tại Bộ môn Hóa Phân tích, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và phối hợp nghiên cứu thử nghiệm tại Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia... Bước đầu nhóm nghiên cứu đã thành công trong ứng dụng phân tích một số phụ gia thực phẩm hiện đang được quan tâm tại Việt Nam, trong đó có chất tạo nạc, chất tạo ngọt, nhóm chất ổn định acid, oxalat và các chất bảo quản thực phẩm [3, 5, 6].



Hình 1. Thiết bị điện di mao quản CE-C⁴D (1: Hộp thế an toàn, 2: Bộ điều khiển cao thế, 3: Cảm biến đo độ dẫn không tiếp xúc, 4: Ống dẫn dung dịch đệm, 5: Núm điều chỉnh, 6: Bộ phận điều khiển, 7: Bình khí nén)

Thiết bị CE-C⁴D bán tự động có các ưu điểm như chi phí lắp đặt, vận hành và bảo dưỡng thấp (giá thành chỉ bằng 1/20 so với chi phí trang bị một hệ điện di mao quản thương phẩm hiện nay). Hệ thiết bị tương đối gọn nhẹ, có thể tối ưu hóa để hoạt động linh động theo các đội quản lý thị trường và/hoặc phân tích tại chỗ, cũng như triển khai trang bị đồng loạt dễ dàng trong cả nghiên cứu và phân tích thực tế. Cột phân tích có chi phí thấp hơn nhiều so với cột tách trong HPLC, tuổi thọ cột cao và có thể áp dụng cho nhiều nhóm chất khác nhau. Do sử dụng cột mao quản có đường kính nhỏ (I.D. từ 10-100 μ m) nên có ưu điểm là cho hiệu quả tách cao, tổn ít năng lượng, hóa chất và mẫu phân tích. Ngoài ra, so với các phương pháp sắc kí, phương pháp điện di mao quản chủ yếu sử dụng các dung dịch đệm điện ly trong dung môi nước, ít (hầu như không) dùng các dung môi hữu cơ, hướng đến hóa học xanh.

Ngoài thiết bị phân tích CE-C⁴D, nghiên cứu cũng sử dụng thiết bị HPLC trong đối chứng và một số thiết bị, dụng cụ khác trong phòng thí nghiệm như: cân phân tích, máy ly tâm, máy rung votex, rung siêu âm,...

2.3. Mẫu phân tích và xử lý mẫu

2.3.1. Thông tin mẫu

Tất cả các mẫu phân tích đều được thu thập ngẫu nhiên trên thị trường Hà Nội, bao gồm:

- Các mẫu phân tích oxalat: bia lon, bia chai, mỳ tôm dạng gói, trà túi lọc và nước trà vỉa hè tại khu Hoàn Kiếm - Hà Nội.
- Các mẫu phân tích chất tạo ngọt: nước giải khát, nước chè đỗ đen, thạch đóng gói.
- Các mẫu phân tích chất bảo quản: nước giải khát, trà nhúng Lipton, thạch đóng gói và ô mai.

2.3.2. Xử lý mẫu

Một trong những ưu điểm của phương pháp CE-C⁴D là quy trình xử lý mẫu tương đối đơn giản, lượng mẫu sử dụng ít, có thể hướng tới ứng dụng tại các đội quản lý thị trường và/hoặc các phòng thí nghiệm tuyến địa phương.

- Các mẫu dạng lỏng (bia, trà vỉa hè, nước ngọt, nước chè,..) được lọc qua màng lọc 0,45 μ m, sau đó pha loãng với tỉ lệ thích hợp (nếu cần) trước khi thực hiện phân tích trên thiết bị CE-C⁴D.

- Mẫu mì gói được nghiền nhỏ, trộn đều, cân một lượng nhất định trên cân phân tích (khoảng 0,5 g), thêm 4ml nước deion, rung siêu âm trong 30 phút, ly tâm với tốc độ 8000 vòng/phút trong 30 phút, lọc qua màng lọc 0,45 μ m, pha loãng với tỉ lệ thích hợp (nếu cần) và phân tích trên thiết bị CE-C⁴D.

- Mẫu trà nhúng Lipton: xác định khối lượng trung bình của một túi trà. Lựa chọn ngẫu nhiên 01 túi trà, ngâm 3 phút trong 150 mL nước deion đã đun sôi, để nguội về nhiệt độ phòng trong khoảng 30 phút. Lọc qua màng lọc 0,45 μ m, pha loãng với tỷ lệ thích hợp (nếu cần) và phân tích trên thiết bị CE-C⁴D.

- Mẫu thạch: lấy ngẫu nhiên 05 mẫu thạch trong gói, bỏ vỏ, cân trên cân phân tích, sau đó xay nhuyễn cùng với 100,0 mL nước de-ion, rung siêu âm trong 60 phút. Dung dịch này được lọc qua màng lọc 0,45 μ m và pha loãng với tỉ lệ thích hợp (nếu cần) và phân tích trên thiết bị CE-C⁴D.

- Mẫu ô mai: cân 2,0 g mẫu trên cân phân tích, cho vào ống falcon 15 mL, thêm 5,0 mL methanol và 5,0 mL nước deion, rung votex trong 5 phút, rung siêu âm trong 30 phút, ly tâm với tốc độ 8000 vòng/phút trong 15 phút. Lọc dung dịch này qua màng lọc 0,45 μ m, pha loãng với tỷ lệ thích hợp (nếu cần) và phân tích trên thiết bị CE-C⁴D.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Phân tích oxalat

Cùng với oxalat, các chất tartrat, citrat có thể xuất hiện trong một số loại thực phẩm do có sẵn trong nguyên liệu tự nhiên dùng để sản xuất sản phẩm hoặc được thêm vào làm chất phụ gia. Với lượng phù hợp, acid của chúng (oxalic, tartric, citric) có nhiều tác dụng đối với quá trình sản xuất thực phẩm và có lợi cho sức khỏe con người. Tuy nhiên, nếu bị lạm dụng, chúng cũng gây ảnh hưởng



không tốt cho hệ tiêu hóa, trong đó oxalat có thể gây bệnh sỏi thận [7, 8] do tạo kết tủa với các ion kim loại như magie, canxi.

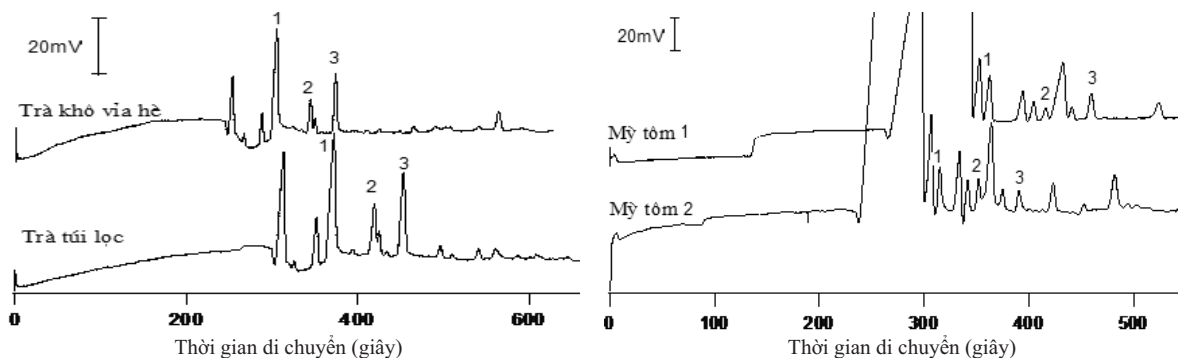
Quy trình phân tích đồng thời ba chất oxalat, tartrat và citrat bằng phương pháp CE-C⁴D đã được tối ưu hóa sử dụng mao quản silica có đường kính trong 75µm, chiều dài 60cm (chiều dài hiệu dụng 50cm). Các điều kiện tối ưu lựa chọn bao gồm: hệ đệm điện di His 50mM/MES 30mM (pH=6,0) thêm CTAB 25µM; bơm mẫu thủy động học kiểu xiphông ở độ cao 25cm trong 30s; thế tách: -15kV. Trên cơ sở các điều kiện này, đường chuẩn 7 điểm phân tích oxalat, tartrat và citrat đã được xây dựng trong khoảng 2,5.10⁻⁶M (citrat là 5,0.10⁻⁵M) - 1,0.10⁻⁴M cho hệ số tương quan tốt (R² > 0,9994). Giới hạn phát hiện đạt được của oxalat, tartrat là 2,5.10⁻⁶M và của citrat là 5,0.10⁻⁶M. Độ chụm và độ thu hồi cũng được đánh giá ở ba mức nồng độ 1,0.10⁻⁵M; 5,0.10⁻⁵M; 9,0.10⁻⁵M cho giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nằm trong khoảng 1,19 ÷ 2,47% và độ thu hồi trong khoảng 98,6 ÷ 99,7%, đáp ứng yêu cầu của Hiệp hội các nhà phân tích (AOAC). Ảnh hưởng của một số anion có thể xuất hiện trong các nền mẫu cũng đã được nghiên cứu, trong đó nitrat, butyrat hầu như không ảnh hưởng nhưng chlorid (nồng độ > 3,0.10⁻³M) và format (nồng độ > 7,0.10⁻⁵M) có ảnh hưởng đáng kể và phải pha loãng mẫu (nếu cần thiết).

Các điều kiện này đã được áp dụng để phân tích đồng thời ba chất trong một số mẫu bia chai, bia lon, mì tôm đóng gói, nước chè pha từ trà khô bán ở vỉa hè và trà túi lọc. Kết quả phân tích được thể hiện trong bảng 1 và một số điện di đồ minh họa trong hình 2.

Bảng 1. Kết quả xác định đồng thời hàm lượng các chất oxalat, citrat và tartrat trong một số mẫu thực phẩm

Mẫu	Oxalat	Tartrat	Citrat
Mỳ tôm 1 (mg/kg)	22 ± 2	-	30 ± 2
Mỳ tôm 2 (mg/kg)	38 ± 2	-	86 ± 4
Trà túi lọc (mg/kg)	66 ± 3	-	0,9 ± 0,1
Trà vỉa hè (mg/100mL)	8,6 ± 0,5	-	117 ± 9
Bia chai 1 (mg/100mL)	2,1 ± 0,1	-	11,6 ± 0,8
Bia chai 2 (mg/100mL)	1,57 ± 0,08	-	10,4 ± 0,6
Bia lon 1 (mg/100mL)	-	-	9,4 ± 0,1
Bia lon 2 (mg/100mL)	-	-	23 ± 2
Bia lon 3 (mg/100mL)	-	-	17 ± 1
Bia lon 4 (mg/100mL)	-	-	12,0 ± 0,7

“-“: nhỏ hơn LOD



Hình 2. Điện di đồ phân tích đồng thời oxalat, tartrat và citrat trong một số mẫu trà và mì tôm. Thứ tự các chất tách trên điện di đồ: 1-oxalat, 2-tartrat, 3-citrat

Trong các mẫu đã được phân tích, các mẫu mỳ tôm và mẫu trà túi lọc có chứa oxalat với hàm lượng đáng kể từ 22mg/kg đến 130mg/kg. Kết quả hàm lượng oxalat trong các loại mỳ gói phù hợp với kết quả kiểm tra của một số cơ quan chức năng (hàm lượng oxalat trong các mẫu mỳ gói trong khoảng 31,9mg/kg đến 177mg/kg). So sánh với hàm lượng oxalat trong một số loại rau củ thì cũng không quá cao, ví dụ, hàm lượng oxalat trong tỏi tây là 890mg/kg, trong mùi tây là 1000mg/kg và trong rau củ cải là 6100mg/kg [8].

3.2. Phân tích một số chất tạo ngọt

Các chất tạo ngọt (như: acesulfam kali, aspartam, cyclamat, saccharin) có tác dụng tạo vị ngọt cho thực phẩm và không sinh năng lượng. Do đó, chúng thường được dùng thay thế đường trong các sản phẩm ăn kiêng và được phép sử dụng ở nhiều quốc gia. Do có độ ngọt cao, giá thành rẻ nên chúng được dùng phổ biến trong các sản phẩm như nước đóng chai, đóng hộp hay các quán ăn vỉa hè (quán chè, nước ngâm trái cây,...). Các chất này được quy định như phụ gia thực phẩm và cần phải được phê chuẩn về sự an toàn trước khi đưa ra thị trường.

Phương pháp CE-C⁴D đã được nghiên cứu nhằm xác định đồng thời bốn chất tạo ngọt (acesulfam kali, spartam, cyclamat, saccharin), với các điều kiện phân tích gồm: mao quản silica có đường kính trong 75µm, chiều dài 60cm (chiều dài hiệu dụng 50cm); dung dịch đệm điện di Tris 100mM/His 10mM (pH=9,2); bom mẫu thủy động học kiểu xiphông ở độ cao 20cm trong 15s; thế tách: +15kV. Đường chuẩn xác định bốn chất tạo ngọt này bằng phương pháp CE-C⁴D được thiết lập trong khoảng 2,5÷180 ppm (R²>0,9992). Giới hạn phát hiện đạt được với các chất acesulfam-K, aspatam, cyclamat và saccharin tương ứng là 0,7 µg/mL, 5,0 µg/mL, 1,0 µg/mL và 1,0 µg/mL. Độ chụm và độ thu hồi đánh giá ở ba mức nồng độ 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm (đối với aspatam là 40 ppm, 80 ppm, 100 ppm), cho kết quả đáp ứng yêu cầu với giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nằm trong khoảng 0,91÷2,05% và độ thu hồi trong khoảng 93,0 ÷ 99,3%.

Quy trình phân tích đã được áp dụng để xác định hàm lượng bốn chất tạo ngọt trong 07 mẫu nước giải khát, 02 mẫu thạch đóng gói và 01 mẫu chè đỗ đen mua tại quán bán ở vỉa hè thuộc đường Yên Phụ, quận Tây Hồ - Hà Nội. Kết quả phân tích đã phát hiện một hoặc đồng thời hai chất tạo ngọt trong 01 mẫu nước giải khát, 02 mẫu thạch (kết quả điện di đồ phân tích chất tạo ngọt trong mẫu thạch bằng phương pháp CE-C⁴D được cho ở hình 3) và mẫu nước chè đỗ đen. Tuy nhiên, hàm lượng chất tạo ngọt trong các mẫu phân tích hầu hết đều nằm dưới giới hạn cho phép của Bộ Y tế quy định tại thông tư 27/2012/TT-BYT (với aspartam, cyclamat, saccharin, acesulfam-K lần lượt là 200 ÷ 6000 ppm; 250 ÷ 3000 ppm; 80 ÷ 2500 ppm; 200 ÷ 1000 ppm tương ứng với các loại thực phẩm khác nhau) [2]. Kết quả hàm lượng các chất phân tích trong một số mẫu có phát hiện các chất tạo ngọt được tóm tắt trong bảng 2.

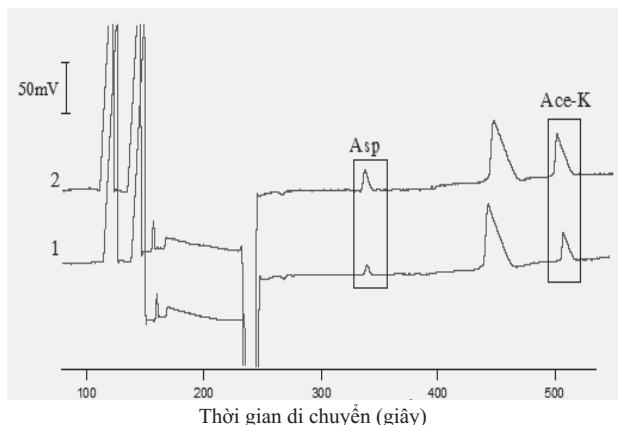
Bảng 2. Kết quả phân tích chất tạo ngọt trong một số mẫu thực phẩm bằng phương pháp CE-C⁴D

Mẫu / Chất phân tích	Acesulfam kali	Aspartam	Cyclamat	Saccharin
Nước giải khát Hương Chanh (mg/L)	376 ± 4	-	-	-
Thạch số 1 (mg/kg)	278 ± 3	301 ± 3	-	-
Thạch số 2 (mg/kg)	299 ± 3	243 ± 2	-	-
Nước chè đỗ đen (mg/L)	-	-	-	111 ± 2

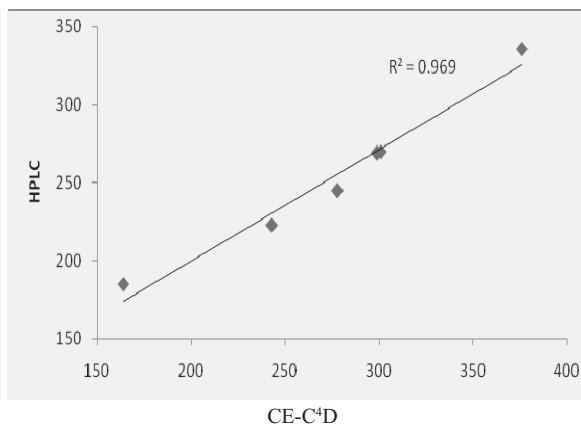
“-“: nhỏ hơn giới hạn phát hiện



Các kết quả này đã được phân tích đối chứng với phương pháp HPLC do Viện Kiểm nghiệm An toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia thực hiện. Đồ thị biểu diễn tương quan của hai phương pháp được thể hiện ở hình 4, cho $R^2 = 0,969$ với sai số nhỏ hơn 15% giữa hai phương pháp CE-C⁴D và HPLC, chứng tỏ phương pháp CE-C⁴D có độ tin cậy tốt.



Hình 3. Điện di đồ phân tích hàm lượng chất tạo ngọt trong mẫu thạch số 1 bằng phương pháp thêm chuẩn



Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự tương quan trong phân tích các chất tạo ngọt giữa phương pháp CE-C⁴D và phương pháp HPLC

3.3. Phân tích một số chất bảo quản thực phẩm

Ba trong số các chất bảo quản thực phẩm thường được sử dụng trên thực tế là acid citric, acid benzoic, acid sorbic. Trong đó, acid citric thường được sử dụng để tạo độ chua cho thực phẩm. Acid benzoic và acid sorbic là hai chất bảo quản được phép sử dụng trong chế biến thực phẩm để chống mốc và lên men. Tuy nhiên, nếu thêm các chất bảo quản với hàm lượng quá mức cho phép, có thể gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe người sử dụng [1, 2].

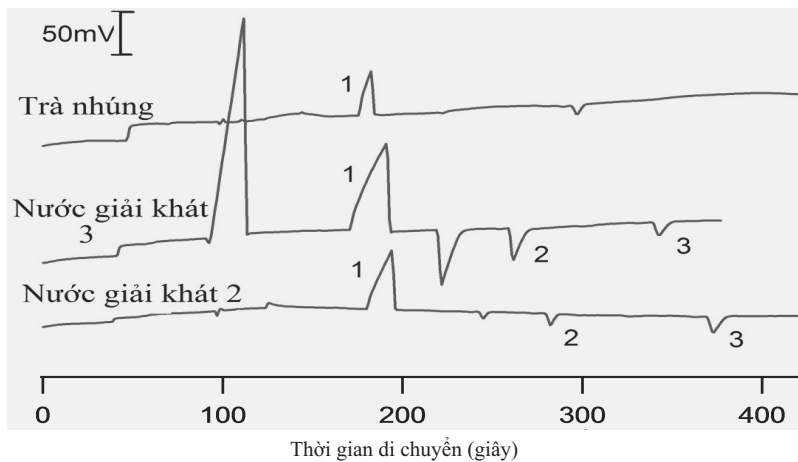
Phương pháp CE-C⁴D cũng đã được ứng dụng nhằm nghiên cứu xác định đồng thời ba chất bảo quản (acid citric, acid benzoic và acid sorbic) trong một số đối tượng mẫu thực phẩm. Các điều kiện phân tích tối ưu lựa chọn gồm: mao quản silica có đường kính trong 50 μ m, chiều dài 50cm (chiều dài hiệu dụng 40cm); dung dịch đệm điện di Arg 10mM/Ace có pH = 5,0; bơm mẫu thủy động học kiểu xiphông ở độ cao 20cm trong 30s; thế tách: -20kV. Đường chuẩn xác định ba chất bảo quản bằng phương pháp CE-C⁴D được thiết lập trong khoảng từ 6.10^{-5} - 4.10^{-4} M với citric và từ 3.10^{-5} - 2.10^{-4} M với benzoic và sorbic cho giá trị hệ số tương quan tốt với $R^2 > 0,9995$. Giới hạn phát hiện đạt được với citric là $1,0.10^{-5}$ M, với benzoic và sorbic là $5,0.10^{-6}$ M. Độ chụm và độ thu hồi đánh giá ở ba mức nồng độ 5.10^{-5} M, 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M (đối với citric là 1.10^{-4} M, 2.10^{-4} M, 4.10^{-4} M), cho kết quả tốt với giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nằm trong khoảng $0,36 \div 1,49\%$ và độ thu hồi trong khoảng $95,4 \div 99,7\%$.

Kết quả phân tích một số mẫu thực tế cho thấy, không phát hiện các chất phân tích trong mẫu nước giải khát 1 và trà thảo mộc. Trong các mẫu còn lại đã phát hiện 2 hoặc đồng thời cả 3 chất bảo quản. Trong đó, acid citric được phát hiện trong tất cả các mẫu phân tích nhưng hiện chưa có quy định cụ thể về hàm lượng acid citric trong thực phẩm. Hàm lượng acid benzoic và acid sorbic đều nằm trong giới hạn cho phép của Bộ Y tế [1, 2] đối với mẫu nước ngọt là 600 mg/L và mẫu thạch, ô mai là 1000 mg/kg. Các kết quả phân tích bằng phương pháp CE-C⁴D đã được kiểm chứng bằng phương pháp HPLC với kết quả độ tương quan giữa hai phương pháp là $R^2 = 0,9994$ và sai số tương đối (SSTD%) giữa hai phương pháp nhỏ hơn 15%, cho thấy kết quả phân tích bằng CE-C⁴D đáng tin cậy. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3 và một số điện di đồ được minh họa trong hình 5.

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng ba chất bảo quản trong thực phẩm bằng phương pháp CE-C⁴D và phương pháp tiêu chuẩn HPLC

Mẫu	Citric			Benzoic			Sorbic		
	CE-C ⁴ D (ppm)	HPLC (ppm)	SSTĐ %	CE-C ⁴ D (ppm)	HPLC (ppm)	SSTĐ %	CE-C ⁴ D (ppm)	HPLC (ppm)	SSTĐ %
Nước giải khát 2	1740±17	1900 ± 18	-8,4	168 ±3	173±3	-2,9	264±4	250±4	+5,6
Nước giải khát 3	3702±13	3800±13	-2,6	179 ±2	175±1	+2,3	46,2±0,8	53,1±0,6	-13,2
Nước cam	2282±10	2300±10	-0,8	-	-	-	-	-	-
Trà nhúng	2936 ±7	3100 ±7	-5,3	-	-	-	-	-	-
Ô mai mặn	5820±51	6300±56	-7,6	-	7,8±0,2	-	-	-	-
Ô mai sấu	2558±21	2534±12	+0,9	831 ± 6	835 ± 6	-0,5	133±2	136±2	-2,2
Ô mai mơ	1498 ± 12	KPT		-	KPT		-	KPT	
Ô mai táo	35304±282	KPT		1282±6	KPT		-	KPT	
Thạch	1242 ±7	KPT		146 ± 1	KPT		-	KPT	

“ - ”: nhỏ hơn giới hạn phát hiện, KPT: không phân tích, SSTĐ: sai số tương đối



Hình 5. Điện di đồ kết quả phân tích hàm lượng các chất bảo quản trong một số mẫu nước giải khát, trà nhúng. 1-acid citric, 2-acid benzoic, 3-acid sorbic

4. KẾT LUẬN

Như vậy, nghiên cứu đã thành công trong việc ứng dụng phương pháp CE-C⁴D nhằm phân tích bốn chất tạo ngọt, oxalat và ba chất bảo quản thực phẩm. Phương pháp đã được thẩm định về đánh giá độ tuyến tính trong khoảng đường chuẩn, xác định giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng, độ lặp và độ thu hồi đáp ứng yêu cầu. Kết quả phân tích mẫu thực tế ứng với từng nhóm chất cũng đã được thực hiện và đối chứng bằng phương pháp HPLC với nhóm chất tạo ngọt, bảo quản thực phẩm cho thấy phương pháp CE-C⁴D đáng tin cậy. Phương pháp CE-C⁴D với quy trình xử lý mẫu đơn giản, có tiềm năng phát triển thành công cụ hữu hiệu trong thanh kiểm tra an toàn vệ sinh thực phẩm, góp phần bảo vệ sức khỏe người tiêu dùng, đáp ứng nhu cầu thực tế tại Việt Nam.



TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ Y tế (2010), QCVN-4-12.2010/BYT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về phụ gia thực phẩm - chất bảo quản
2. Bộ Y Tế (2012) – Thông tư số 27/2012/TT-BYT ngày 30/11/2012, Thông tư hướng dẫn việc quản lý phụ gia thực phẩm.
3. Lê Thị Hồng Hào, Phạm Thị Ngọc Mai, Nguyễn Thị Ánh Hoàng, Nguyễn Văn Anh, Phạm Tiến Đức, Vũ Thị Trang (2016), Ứng dụng phương pháp điện di trong phân tích thực phẩm, Nhà Xuất bản Khoa học và kỹ thuật.
4. Pavel Kuban, Huong Thi Anh Nguyen, Mirek Macka, Paul R. Haddad, Peter C. Hauser (2007), New Fully Portable Instrument for the Versatile Determination of Cations and Anions by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection, *Electro analysis* 19, No. 19-20, pp. 2059 – 2065.
5. Thi Anh Huong Nguyen, Thi Ngoc Mai Pham, Thi Tuoi Doan, Thi Thao Ta, Jorge Sáiz, Thi Quynh Hoa Nguyen, Peter C. Hauser, Thanh Duc Mai (2014), Simple semi-automated portable capillary electrophoresis instrument with contactless conductivity detection for the determination of β -agonists in pharmaceutical and pig-feed samples, *Journal of Chromatography A*, Vol. 1360, pp. 305-311.
6. Thi Hong Hao Le, Thi Quynh Hoa Nguyen, Cao Son Tran, Thi Trang Vu, Thi Lien Nguyen, Van Hoang Cao, Thi Thao Ta, Thi Ngoc Mai Pham, Thi Anh Huong Nguyen, Thanh Duc Mai (2017), Inexpensive and unsophisticated measurement tool for food control based on capillary electrophoresis instruments coupled with contactless conductivity detection: a case study in Vietnam, *Food Control*, Vol. 77, pp. 281-289.
7. Curhan G. C. (1999), Epidemiologische Hinweise für die Rolle des Oxalat-Nierensteine spontan. *J. Endourol.* 13 (9): 629-31.
8. United States Department of Agriculture (1984), Zusammensetzung von Lebensmitteln. Gemüse und Gemüseprodukte, Informationsdienst Human Nutrition, Land wirtschaftliches Handbuch Nr 8-11.

Summary

CAPILLARY ELECTROPHORESIS WITH CAPACITIVELY COUPLED CONTACTLESS CONDUCTIVITY DETECTION (CE-C⁴D) AND SOME APPLICATIONS IN FOOD ANALYSIS

*Pham Thi Ngoc Mai*¹, *Pham Tien Duc*¹, *Dang Thi Huyen My*¹, *Le Thi Hong Hao*^{1,2}, *Nguyen Van Anh*³, *Nguyen Thi Anh Huong*^{1,*}

¹ Faculty of Chemistry - VNU University of Science - Vietnam National University, Hanoi

² National Institute for Food Control (NIFC)

³ Department of Environmental Sciences and Technologies, Hanoi Metropolitan University

This article introduces capillary electrophoresis using capacitively coupled contactless conduction detector (CE-C⁴D) and several applications that were developed for food analysis in Vietnam. The target analyte groups include: oxalate, sweeteners (acesulfam potassium, aspartame, cyclamate, saccharine) and food preservation (citric, benzoic and sorbic acids). This study aims to develop simple, easy to operate analytical procedures that are suitable for quick analysis or screening in food analysis in field or at local laboratories. The obtained results were compared with those measured by conventional standards method (HPLC) and proved the high reliability of CE-C⁴D method.

Keywords: Capillary Electrophoresis, CE-C⁴D, Food analysis, sweeteners, oxalate, Food additives