

Xác định mức độ pha trộn đường của cây C4 trong nước hoa quả trên cơ sở thành phần đồng vị cacbon 13 ($\delta^{13}\text{C}$) trong đường

Hà Lan Anh*, Phạm Đức Khuê, Mai Đình Kiên, Nguyễn Thị Tươi, Vũ Hoài, Võ Thị Anh

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân

Ngày nhận bài 7/12/2020; ngày chuyển phân biện 9/12/2020; ngày nhận phân biện 5/1/2021; ngày chấp nhận đăng 7/1/2021

Tóm tắt:

Mục tiêu của nghiên cứu này là phát triển phương pháp định lượng mức độ pha trộn đường mía vào nước ép hoa quả (táo) trên cơ sở thành phần đồng vị bền cacbon-13 ($\delta^{13}\text{C}$) trong đường tách từ sản phẩm thương mại. Phương pháp nghiên cứu bao gồm xác định giá trị $\delta^{13}\text{C}$ trong đường tách từ nước ép táo tươi (đường C3), trong đường sản xuất từ cây mía quang hợp theo chu trình C4 (đường C4) và trong đường tách từ nước táo ép đóng chai sử dụng khối phổ kế tỷ số đồng vị kết nối với hệ phân tích nguyên tố (EA-IRMS). Kết quả cho thấy, giá trị $\delta^{13}\text{C}$ của đường tách từ nước ép táo tươi (đường C3) có giá trị trong khoảng từ -27,00 đến -24,00‰, trung bình là -25,47‰ (n=6) so với mẫu chuẩn VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite). Trong khi đó, giá trị $\delta^{13}\text{C}$ của đường mía có giá trị trong khoảng từ -13,00 đến -11,00‰, trung bình là -12,47‰ (n=6) so với mẫu chuẩn VPDB. Dựa vào dấu vân tay $\delta^{13}\text{C}$ trong hai loại đường và mô hình hòa trộn hai thành phần đã phát hiện được 1 (xuất xứ Việt Nam) trong số 9 mẫu nước táo ép đóng chai mua từ siêu thị trên địa bàn Hà Nội có mức pha trộn đường mía vào sản phẩm cao đến 96%, khác xa số liệu công bố trên nhãn là 5%. Kỹ thuật tỷ số đồng vị được khuyến cáo là có độ tin cậy cao nên cần được áp dụng để đánh giá chất lượng sản phẩm nước ép hoa quả lưu thông trên thị trường Việt Nam nhằm đảm bảo quyền lợi người tiêu dùng.

Từ khóa: kỹ thuật tỷ số đồng vị IRMS, nước ép hoa quả, tỷ số đồng vị cacbon-13 ($\delta^{13}\text{C}$).

Chỉ số phân loại: 2.11

Mở đầu

Thực tế cho thấy, xu hướng tiêu thụ thực phẩm hiện nay đang ngày càng có sự gia tăng. Một mặt, toàn cầu hóa thúc đẩy sự đồng nhất về thị hiếu và tiêu chuẩn hóa các mô hình tiêu thụ [1, 2]. Mặt khác, người tiêu dùng quan tâm chủ yếu đến các đặc tính như cảm quan, chất lượng, coi trọng nguồn gốc tự nhiên và lành thổ sản xuất sản phẩm [3, 4]. Người tiêu dùng luôn muốn biết thực phẩm của họ đến từ đâu và bao gồm những gì, họ sẵn sàng trả tiền cho các nhân chất lượng, nhãn có chỉ dẫn địa lý [5]. Do đó, các kỹ thuật liên quan đến việc kiểm soát chất lượng thực phẩm ngày càng phát triển và được ứng dụng rộng rãi, đặc biệt là kỹ thuật phân tích tỷ số đồng vị bền có ưu thế mạnh trong xác định sự pha trộn để đánh giá xác thực chất lượng thực phẩm [6].

Các nguyên tố hóa học chính là hydro, cacbon, oxy, nitơ, lưu huỳnh đang được sử dụng rộng rãi trong công tác xác thực nguồn gốc thực phẩm do các đồng vị bền của chúng phân bố phong phú trên trái đất. Phương pháp đo tỷ số đồng vị bền của cacbon thường được sử dụng để xác định nguồn gốc của đường trong các sản phẩm thực phẩm và nước ép hoa quả do quá trình phân tách đồng vị xảy ra một cách rõ ràng trong các quá trình sinh hóa và hóa lý có sự tham gia

của nguyên tố cacbon [7].

Phần lớn thảm thực vật trên trái đất sử dụng quy trình Calvin-Benson để cố định CO_2 từ khí quyển. Giai đoạn cố định CO_2 nhờ chất nhận (acceptor) là RiDP (ribulozo 1,5 - diphosphate) chứa tác nhân xúc tác là enzyme ribulozo 1,5 - diphosphate carboxylase tạo thành hợp chất gồm 6 nguyên tử cacbon (6C), nhưng hợp chất này không bền nên nhanh chóng bị gãy thành hai phân tử 3C, chứa 3 nguyên tử cacbon là APG (axit phosphoglyxeric). Vì vậy, sản phẩm đầu tiên của quá trình cố định CO_2 này là hợp chất 3C nên người ta gọi thực vật này là cây C3. Enzyme ribulozo 1,5 - diphosphate carboxylase (RuBisCo) tham gia quá trình này lại ưu tiên sử dụng đồng vị nhẹ của cacbon (^{12}C) trong CO_2 ($^{12}\text{CO}_2$), tức là có sự phân biệt đối với đồng vị nặng ^{13}C (isotope fractionation). Mặt khác, một số loài thực vật như mía đường, ngô, kê và cây lúa miến ở các vùng khí hậu ẩm lại là thực vật C4 sử dụng chu trình Hatch-Slack cố định CO_2 . Thực vật C4 cách ly RuBisCo ra khỏi oxy trong không khí, cố định cacbon trong các tế bào thịt lá và sử dụng axaloacetat cùng malat để chuyên chở cacbon đã cố định tới RuBisCo và phần còn lại của chu trình Calvin-Benson được cô lập trong các tế bào bó màng bao. Các hợp chất trung gian đều chứa 4 nguyên tử cacbon nên có tên gọi là C4.

*Tác giả liên hệ: Email: meetanh@yahoo.com

Determination of the mixing extent of sugar from C4 plants in juice using the isotopic signature of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) in sugar

Lan Anh Ha*, Duc Khue Pham, Dinh Kien Mai,
Thi Tuoi Nguyen, Hoai Vu, Thi Anh Vo

Institute for Nuclear Science and Technology

Received 7 December 2020; accepted 7 January 2021

Abstract:

The objective of this study was to apply a method for estimating the mixing extent of C4 sugar in juice (apple) based on the fingerprinting of carbon stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$). The values of $\delta^{13}\text{C}$ in sugar separated from fresh apples, pure apple juices as well as sugar produced from C4 plants (plants conduct C4 cycle photo-synthesis, in this case, it was sugar canes) were analysed on an isotope ratio mass spectrometer equipped with an elemental analyzer (EA IRMS). The results showed that the $\delta^{13}\text{C}$ in sugar separated from fresh apples was in the range of -27.00 to -24.00‰ with an average of -25.47‰ (n=6) vs. VPDB standard (Vienna Pee Dee Belemnite). Meanwhile, the $\delta^{13}\text{C}$ in sugar cane products ranged from -13.00 to -11.00‰, with an average of -12.47‰ vs. VPDB. Based on the isotope signature of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and the two end-members mixing model, the extent of mixing C4 sugar in apple juice available on the market could be estimated precisely. It was found one out of 9 apple juice samples available in the Hanoi markets to have a high content of C4 sugar mixed in the product, it was up to 96% instead of 5% as proclaimed on the label. The developed method seems to be of high accuracy so it was advisable to wider its application in the evaluation of the quality of juices available at the markets in Vietnam to ensure the right of the consumers.

Keywords: fruit juice, isotope ratio technique IRMS, stable isotope composition of carbon-13 ($\delta^{13}\text{C}$).

Classification number: 2.11

Enzym phosphoenolpyruvate carboxylase xúc tác cho quá trình chuyển hóa này có mức độ phân tách đồng vị cacbon ít hơn so với RuBisCo ở C3 nên trong thực vật C4 đồng vị ^{13}C ít bị nghèo đi. Kết quả là thực vật C4 và các chất chuyển hóa của chúng giàu đồng vị ^{13}C hơn so với các sản phẩm từ thực vật C3. Cây C4 có khoảng giá trị thành phần đồng vị ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) từ -17 đến -9‰ so với mẫu chuẩn là khoáng calcite, đây là vỏ sò đã hóa thạch ở hệ tầng Pee Dee tuổi Creta lấy từ bang Bắc Caroline (Mỹ) do Phòng Thủy văn đồng vị của Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) trụ sở tại Vienna (Cộng hòa Áo) chuẩn bị và có ký hiệu là VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite). Giá trị trung bình của $\delta^{13}\text{C}$ trong cây C4 là -13‰, trong khi ở cây C3 khoảng giá trị $\delta^{13}\text{C}$ dao động từ -32 đến -20‰, với giá trị trung bình là -27‰ so với VPDB [8-10].

Thành phần đồng vị ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) được xác định theo công thức:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{R}_S - {}^{13}\text{R}_{Std}}{{}^{13}\text{R}_{Std}} \cdot 1000 \text{ (‰)} \quad (1)$$

Trong đó: ${}^{13}\text{R}_S$ là tỷ số Mole hàm lượng $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong mẫu cần đo; ${}^{13}\text{R}_{Std}$ là tỷ số Mole hàm lượng $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong mẫu chuẩn VPDB.

Khi đường từ cây C4 (đường C4) được thêm vào sản phẩm có đường từ cây C3 (đường C3), ví dụ nước sinh tố táo, thì giá trị $\delta^{13}\text{C}$ trong đường của sản phẩm (sinh tố táo) sẽ tăng lên, vì hầu hết siro là sản phẩm từ thực vật C3, nghèo đồng vị ^{13}C . Năm 1991, Chính phủ Anh đã có cuộc khảo sát về khả năng pha trộn đường C4 vào nước cam, nước ép quả mâm xôi, táo, lê và nho được bán ở Anh và quảng cáo là nguyên chất bằng kỹ thuật phân tích $\delta^{13}\text{C}$ trong đường tách chiết từ sản phẩm [11] và đã có kết luận là có gian lận pha thêm đường C4 vào sản phẩm nước ép thương mại.

Hiện nay, phương pháp định lượng $\delta^{13}\text{C}$ trong đường tách từ nước ép hoa quả tươi (juice) có nhãn quảng cáo là sản phẩm tinh khiết đã được áp dụng rộng rãi để xác định mức độ pha trộn đường C4 vào đường C3 hoặc làm giả hàng hóa với phẩm màu trộn với đường C4. Bài báo này trình bày chi tiết phương pháp định lượng mức pha trộn đường C4 vào sản phẩm có nguồn gốc từ cây C3.

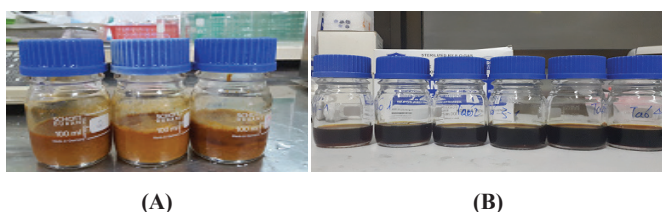
Phương pháp thực nghiệm

Đối tượng và phương pháp xử lý mẫu, tách đường từ nước ép hoa quả tươi

Đối tượng của nghiên cứu này là đường trắng Biên Hòa (đường C4) sản xuất từ cây mía đường vùng Đồng bằng sông Cửu Long; nước ép quả tươi (đường C3) là táo Kinsel - Aomori, Nhật Bản; nước ép hoa quả đóng chai có xuất xứ từ Phần Lan, Australia, Thái Lan, Nhật Bản, tất cả có 9 mẫu. Các loại mẫu nêu trên được mua từ một số siêu thị tại Hà Nội. Nội dung nghiên cứu là phân tích xác định giá trị $\delta^{13}\text{C}$

trong đường trắng, trong đường tách từ nước ép quả táo tươi và từ nước táo ép đóng chai thương mại làm cơ sở đánh giá mức pha thêm đường C4 và đường C3 trong nước táo ép đóng chai. Quy trình xử lý và phân tích mẫu tuân theo tiêu chuẩn châu Âu ENV12140:1996 về xác định tỷ số đồng vị bền ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) trong đường từ nước hoa quả sử dụng khối phổ kế tỷ số đồng vị [12].

Các mẫu sau khi mua từ siêu thị được chuyển ngay trong ngày về phòng thí nghiệm. Tại phòng thí nghiệm, lấy khoảng 50 g nước ép cho vào ống ly tâm rồi ly tâm 5.000 vòng/phút trong 10 phút để loại bỏ thành phần sơ lơ lửng có trong nước ép, gạn lấy phần dung dịch trong. Cho thêm 2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dạng bột (loại PA, Merck) vào dung dịch sau ly tâm, khuấy đều rồi đưa mẫu vào bể nước đun ở nhiệt độ 90°C trong 3 phút để chuyển các hợp chất, chủ yếu là các axit hữu cơ, axit amin và các hợp chất khác có trong sản phẩm về dạng tủa. Tách phần kết tủa bằng ly tâm hỗn hợp nóng với tốc độ 4.000 vòng/phút trong 5 phút, gạn lấy phần dung dịch trên tủa. Dung dịch này chứa chủ yếu là đường, canxi sulfat (CaSO_4) và một phần nhỏ chất tạo màu [13]. Phần dung dịch thu được được axit hóa bằng axit sulfuric 0,1M đến pH=5. Khi giá trị pH đạt yêu cầu, canxi sulfat kéo theo chất tạo màu kết tủa nên có màu vàng (hình 1A). Tủa CaSO_4 và chất tạo màu được loại bỏ triệt để bằng cách bảo quản hỗn hợp trong tủ lạnh ở 4°C trong 15 h. Sau thời gian lưu giữ mẫu ở nhiệt độ thấp, phần tủa chuyển sang màu tối (hình 1B). Phần tủa được tách khỏi dung dịch bằng cách lọc qua phin Teflon (Poly-Tetra Fluoro Ethylene, PTFE) có kích thước lỗ 0,45 μm , thu phần dung dịch chỉ chứa đường. Dung dịch chứa đường được đông khô để thu đường. Hàm lượng đường trong nước ép táo tươi là khoảng 12% so với lượng nước ép. Hàm lượng đường trong nước táo ép đóng chai là khoảng 10%. Đường đông khô thu được được nghiền nhẹ thành bột mịn trong cối mã não. Mẫu được bảo quản trong lọ thủy tinh có nắp nhựa kín, chuẩn bị cho phân tích tỷ số đồng vị ^{13}C .



Hình 1. Mẫu nước ép táo sau khi axit hóa ở nhiệt độ phòng (A) và sau khi bảo quản ở điều kiện 4°C trong vòng 15 h (B).

Khảo nghiệm mô hình hòa trộn hai thành phần đường trong nước ép hoa quả

Lấy những lượng nước ép táo tươi nhất định rồi cho thêm những lượng đường trắng (đường C4) nhất định vào mẫu, khuấy cho tan hết đường và tiến hành tách đường theo các bước như trình bày ở phần trên. Bảng 1 trình bày kết quả xác định mức pha trộn đường C4 vào C3 trong mẫu giả.

Bảng 1. Phần trăm lượng đường C4 trong tổng lượng đường (TLĐ) tách từ mẫu giả trộn đường C4 vào đường C3.

TT	Lượng nước ép táo đem tách đường, g*	Lượng đường C4 thêm vào hỗn hợp nước táo ép, g	TLĐ thu được, g	% đường C4 so với TLĐ
1	50,02	0	6,11	0
2	47,50	2,5	8,31	30,08
3	45,02	5,0	10,51	47,57
4	40,08	9,98	14,88	67,07
5	35,08	14,98	19,27	77,74

*: giá trị trong bảng là trung bình cộng của 3 thí nghiệm lặp.

Phân tích mẫu

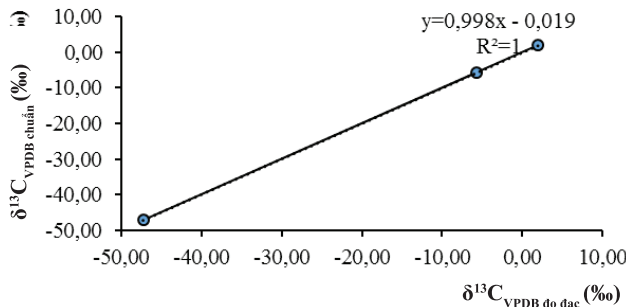
Tỷ số đồng vị ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) trong mẫu đường trắng và trong các mẫu thu được ở trên được định lượng trên thiết bị khối phổ kế tỷ số đồng vị (IRMS - IsoPrime) ghép nối với hệ phân tích nguyên tố EA (Eurovector). Mẫu bột đường được gói vào những con nhộng làm bằng kim loại thiếc. Nạp những con nhộng chứa mẫu vào hệ chuyển mẫu tự động và sau đó hệ nạp mẫu sẽ tự động đẩy mẫu vào hệ EA qua cột nhồi xúc tác gồm hỗn hợp bột crom oxit (Cr_2O_3) trộn với crom tằm coban (cobaltous chromium: $\text{Cr} + 9\%\text{Co}$ bao trên bề mặt bột Cr) làm chất xúc tác để nhiệt phân mẫu ở nhiệt độ 1030°C và cấp thêm oxy vào cột đốt. Mẫu đường trong điều kiện này sẽ nhiệt phân tạo khí CO và hơi nước cùng các tạp chất khác. Toàn bộ hỗn hợp khí CO và các khí tạp sinh ra trong quá trình đốt mẫu được dòng khí mang heli (He) thổi liên tục qua bể hơi nước là cột nhồi $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ để loại bỏ hơi nước trong mẫu khí. Khí mang tiếp tục đưa mẫu khí khô qua cột nhồi phoi kim loại Cu siêu sạch giữ ở nhiệt độ 650°C để khử triệt để phần khí CO_2 có thể sinh ra trong quá trình nhiệt phân, chuyển sang khí CO. Khí mang đưa tiếp toàn bộ lượng khí CO và khí tạp sang cột sắc ký nhồi bằng vật liệu rây phân tử loại 5 Å để làm sạch các tạp chất. Khí CO đã được làm sạch được khí mang đưa vào buồng IRMS để ion hóa, sau đó đưa vào hệ từ trường của IRMS để phân chia số khối. Các ion có số khối 28 và 29 tương ứng với $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ và $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ đã được tách riêng rẽ trong bộ phân chia theo từ tính sẽ được thu và đếm bằng các cốc Faraday của máy IRMS. Dữ liệu được đưa ra là tỷ số Mole hàm lượng $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ tính theo diện tích các đỉnh tương ứng với số khối 29 và 28. Các mẫu kiểm soát chất lượng (mẫu QC - là loại mẫu có giá trị $\delta^{13}\text{C}$ được chứng chỉ) được phân tích kẹp cùng mẫu đường, phần mềm máy tính (do nhà cung cấp IRMS cung cấp) sẽ tính thành phần đồng vị ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}$) trong các mẫu theo công thức (1). Sử dụng mẫu QC có mục đích là lập đường chuẩn để xác định giá trị $\delta^{13}\text{C}$ thực, không phải giá trị đo mà máy thể hiện trong mẫu phân tích. Các mẫu QC sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm: NBS-19, IAEA CO-08, Sucrose, IAEA 600 và IAEA CO-09 có giá trị $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}(\text{‰})$ chứng chỉ,

tương ứng là (+1,95±0,03), (-5,75±0,06); (-10,45±0,13); (-27,775±0,04) và (-47,14±0,15). Đường chuẩn là đồ thị thể hiện mối tương quan giữa giá trị $\delta^{13}C$ do hệ EA IRMS đo được đối với từng mẫu QC và giá trị chứng chỉ đối với $\delta^{13}C$ của mẫu. Yêu cầu đối với đường chuẩn là giá trị $\delta^{13}C$ trong các mẫu QC (ít nhất là của 3 mẫu) phải bao trùm toàn bộ khoảng giá trị $\delta^{13}C$ của các mẫu thực dự kiến phân tích định lượng và đường chuẩn phải có hệ số làm khớp (R^2) đạt từ 0,99 đến 1, tức là phải tuyến tính. Trong quá trình phân tích mẫu, hai mẫu QC không được sử dụng trong đường chuẩn cũng được đặt xen kẽ với mẫu đường trong cùng một mẻ phân tích trên hệ chuyển mẫu tự động, cứ 10 mẫu đường lại kẹp thêm 2 mẫu QC không sử dụng để xây dựng đường chuẩn nhưng nằm giữa khoảng $\delta^{13}C_{VPDB}$ của đường chuẩn và mẫu này được gọi là mẫu tham khảo. Mẫu tham khảo sử dụng trong nghiên cứu này là hai mẫu Sucrose và IAEA 600. Mục đích sử dụng mẫu tham khảo là để kiểm tra độ trôi tín hiệu của hệ EA IRMS. Dựa vào đường chuẩn để suy ra giá trị $\delta^{13}C$ trong các mẫu thực.

Kết quả và thảo luận

Đường chuẩn và độ đúng của phép phân tích

Hình 2 trình bày đường chuẩn xác định giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ trong ba mẫu QC IAEA CO-8, IAEA CO-9 và NBS-19 đủ bao trùm toàn giải $\delta^{13}C$ trong mẫu đường dự kiến phân tích. Kết quả cho thấy hệ số tương quan của đường chuẩn $R^2=1$ (tuyệt đối tuyến tính) với hệ số góc $a=0,998\pm0,001$ và điểm cắt trục tung $b=-0,019\pm0,01$ ($P=8,64*10^{-10}<0,05$) (hình 2).



Hình 2. Đường chuẩn xác định giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ trong 3 mẫu QC: IAEA CO-9, IAEA CO-8 và NBS-19.

Bảng 2 trình bày kết quả kiểm tra độ chính xác/độ lặp lại và độ đúng thông qua hai chỉ số là độ lệch chuẩn (sự sai khác giữa các giá trị đo lặp đối một mẫu nhất định) và mức bias của kết quả đo so với giá trị chứng chỉ. Kết quả cho thấy, độ lệch chuẩn của các giá trị $\delta^{13}C$ đối với 5 mẫu QC đều <0,05%, mức bias $\leq 0,6\%$. Điều này cho thấy phép phân tích có kết quả đáng tin cậy.

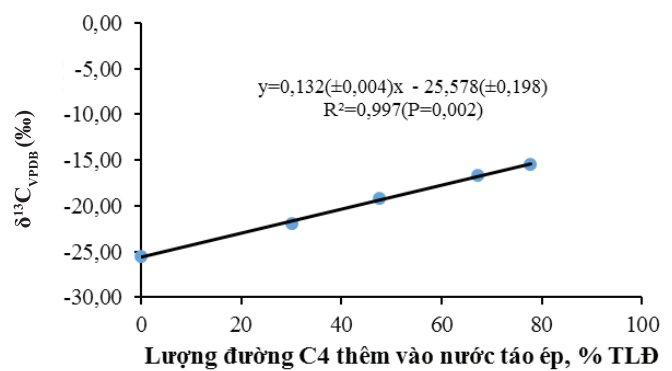
Bảng 2. Độ lặp lại và độ đúng/bias của phép phân tích định lượng $\delta^{13}C$ trong 5 mẫu chuẩn QC (n=6).

Tên mẫu	IAEACO-8	IAEACO-9	NBS-19	Sucrose	IAEA-600
	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)
	-5,79	-47,31	1,98	-10,40	-27,78
	-5,78	-47,19	1,95	-10,41	-27,76
	-5,78	-47,28	1,96	-10,46	-27,76
	-5,74	-47,20	1,96	-10,45	-27,77
	-5,75	-47,23	1,94	-10,43	-27,78
	-5,73	-47,21	1,98	-10,42	-27,80
Độ lệch chuẩn (%)	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02
Giá trị trung bình (%)	-5,76	-47,24	1,96	-10,43	-27,78
Giá trị chứng chỉ (%)	-5,75	-47,14	1,95	-10,45	-27,77
Mức chênh lệch (%) so với giá trị chứng chỉ	-0,20	-0,21	-0,60	0,21	-0,02

Bảng 3 trình bày giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ của 5 mẫu giả trộn thêm đường C4 vào mẫu nước ép táo tươi với hàm lượng khác nhau và hình 3 trình bày mối tương quan giữa giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ và hàm lượng đường C4 cho thêm vào mẫu.

Bảng 3. Giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ trong hỗn hợp đường C4 và C3 với hàm lượng đường C4 khác nhau.

TT	Hàm lượng đường C4 trong TLĐ tách từ nước táo ép (%)	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (%)
1	0	-25,47
2	30,08	-21,93
3	47,57	-19,12
4	67,07	-16,64
5	77,74	-15,43



Hình 3. Mối tương quan giữa giá trị $\delta^{13}C_{VPDB}$ và hàm lượng đường C4 thêm vào nước ép táo tươi.

Kết quả trình bày trên hình 3 thể hiện mô hình hòa trộn hai thành phần là đường C4 và C3. Nếu gọi phần đường C4 trộn thêm vào mẫu là x thì phần đường C3 trong mẫu sẽ là (1-x) và mô hình hòa trộn hai thành phần đường trong nước ép hoa quả đóng chai tính theo $\delta^{13}C$ trong hai loại đường có dạng như sau:

$$x.\delta^{13}C_{VPDB}(C4) + (1-x).\delta^{13}C_{VPDB}(C3) = \delta^{13}C_{VPDB}(\text{mẫu}) \quad (2)$$

Trong đó: $\delta^{13}C_{VPDB}(C4)$, $\delta^{13}C_{VPDB}(C3)$, $\delta^{13}C_{VPDB}(\text{mẫu})$ tương ứng là thành phần đồng vị ^{13}C trong đường C4, đường C3 và trong đường tách từ nước ép hoa quả đóng chai.

Xác định mức pha trộn đường C4 vào lượng đường tách từ nước táo ép đóng chai hiện lưu hành trên thị trường Hà Nội trên cơ sở giá trị $\delta^{13}C$

Giá trị trung bình của $\delta^{13}C_{VPDB}(C3)$ trong nước ép táo tươi và $\delta^{13}C_{VPDB}(C4)$ trong đường trắng Biên Hòa được nghiên cứu này xác định, tương ứng là -12,47 và -25,47‰. Như vậy, từ biểu thức (2) ta tính được phần đóng góp của đường C4 vào TLĐ tách từ nước táo ép đóng chai lưu hành trên thị trường như sau:

$$x = \frac{\delta^{13}C_{VPDB}(\text{mẫu}) + 25,47}{-12,47 + 25,47} = \frac{\delta^{13}C_{VPDB}(\text{mẫu}) + 25,47}{13} \quad (3)$$

Từ (3) và trên cơ sở các giá trị $\delta^{13}C$ trong mẫu đường tách từ nước táo ép đóng chai ta xác định được mức pha trộn đường C4 vào sản phẩm nước táo ép lưu hành trên thị trường. Bảng 4 trình bày kết quả đánh giá/xác thực mức pha trộn đường C4 vào TLĐ trong sản phẩm nước táo ép đóng chai hiện đang lưu hành trên thị trường Hà Nội.

Bảng 4. Xác thực mức pha trộn đường C4 vào TLĐ trong sản phẩm nước táo ép đóng chai đang lưu hành trên thị trường Hà Nội.

STT	Tên mẫu	Xuất xứ	$\delta^{13}C_{VPDB}$ (mẫu), ‰	Hàm lượng đường C4 thêm vào sản phẩm theo công bố trên nhãn, %	Xác thực
1	Mẫu 1	Phần Lan	-24,71	0	Đúng
2	Mẫu 2	Việt Nam	-26,03	0	Đúng
3	Mẫu 3	Thái Lan	-24,61	0	Đúng
4	Mẫu 4	Australian	-26,71	0	Đúng
5	Mẫu 5	Nhật Bản	-26,45	0	Đúng
6	Mẫu 6	Nhật Bản	-26,78	0	Đúng
7	Mẫu 7	Nhật Bản	-25,71	0	Đúng
8	Mẫu 8	Việt Nam	-12,98	5	Sai! 96% là đường C4
9	Mẫu 9	Australian	-25,66	0	Đúng

Kết quả trình bày trong bảng 4 cho thấy, hầu hết các sản phẩm nước táo ép đang lưu hành trên thị trường Hà Nội có hàm lượng đường C4 pha trộn vào sản phẩm là đúng với số liệu công bố trên nhãn hiệu. Tuy nhiên, có một sản phẩm nước táo ép đóng chai (mẫu số 8) số liệu công bố không phù hợp với thực tế. Mẫu nước táo ép số 8 có hàm lượng đường

C4 trong TLĐ là 96%, không phải là 5% như công bố.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp xác định tỷ số đồng vị bền của cacbon ($\delta^{13}C$) trong đường tách từ nước ép hoa quả đóng chai có đủ độ tin cậy để xác thực chất lượng sản phẩm theo chỉ tiêu đánh giá mức đường mía pha trộn cùng đường của hoa quả tự nhiên trên cơ sở mô hình hòa trộn hai thành phần.

Đây là hướng nghiên cứu mới trong lĩnh vực xác thực chất lượng sản phẩm nước ép hoa quả sử dụng kỹ thuật đồng vị. Hướng nghiên cứu này cần được áp dụng rộng rãi đối với nhiều loại nước ép hoa quả khác trên thị trường nhằm đảm bảo quyền lợi người tiêu dùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.H.N. Mak, M. Lumbers, A. Eves (2012), "Globalisation and food consumption in tourism", *Annals of Tourism Research*, **39(1)**, pp.171-196.

[2] L. Casini, C. Contini, C. Romano, G. Scozzafava (2015), "Trends in food consumptions: what is happening to Generation X?", *British Food Journal*, **117(2)**, pp.705-718.

[3] I. Siró, E. Kápolna, B. Kápolna, and A. Lugasi (2008), "Functional food, product development, marketing and consumer acceptance - a review", *Appetite*, **51(3)**, pp.456-467.

[4] T. Meas, W. Hu, M.T. Batte, T.A. Woods, S. Ernst (2014), "Substitutes or complements? Consumer preference for local and organic food attributes", *American Journal of Agricultural Economics*, **97(4)**, pp.1044-1071.

[5] M.C. Aprile, V. Caputo, J.R.M. Nayga (2012), "Consumers' valuation of food quality labels: the case of the European geographic indication and organic farming labels", *International Journal of Consumer Studies*, **36**, pp.158-165.

[6] F.J Carter, Philip J.H. Dunn, Helen Salouros, Sean Doyle (2017), "Forensic application of stable isotope delta values: proposed minimum requirements for method validation", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **31(17)**, pp.1476-1480.

[7] S. Kelly, S. Heaton, J. Hoogewerff (2005), "Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis", *Trends in Food Science & Technology*, **16**, pp.555-567.

[8] Da-wen Sun (2008), *Modern techniques for food authentication*, Academic Press.

[9] M.H. O'Leary (1981), "Carbon isotope fractionation in plants", *Phytochemistry*, **20**, pp.553-567.

[10] M.H. O'Leary (1998), "Carbon isotopes in photosynthesis", *Bio. Science*, **38**, pp.328-333.

[11] James F. Carter, Lesley A. Chesson (2017), *Food forensics: stable isotopes as a guide to authenticity and origin*, Taylor & Francis Group.

[12] ENV12140:1996 (1996), *Fruit and vegetable juices - Determination of the stable carbon isotope ratio ($^{13}C/^{12}C$) of sugars from fruit juices - Method using isotope ratio mass spectrometry*, European Committee for Standardization.

[13] Dana Alina Magdas, Nicoleta Simona Vedeau, Romulus Puscas (2012), "The use of stable isotopes ratios for authentication of fruit juices", *Chemical Papers*, **66(2)**, pp.152-155.