

LẠM DỤNG HÓA CHẤT TRONG ĐẤT SÉT BỌC TRỨNG BẮC THẢO DẪN ĐẾN SỰ Ô NHIỄM SẢN PHẨM THƯƠNG MẠI

Đến tòa soạn 26-01-2021

Nguyễn Quốc Hùng, Hoàng Ngọc Vinh, Nguyễn Văn Hùng, Nguyễn Thị Anh Thương,
Trương Thị Trúc Linh, Chu Văn Hải, Lê Thành Thọ, Phạm Thị Ánh, Chu Phạm Ngọc Sơn
Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TPHCM

SUMMARY

ABUSE OF CHEMICALS IN THE COATING CLAY FOR CENTURY EGGS LEADING TO CONTAMINATION OF THE COMMERCIAL PRODUCTS

The analysis of a significant number of commercial preserved or century duck eggs (abbreviated as century eggs) showed that hydrated salts $PbCO_3 \cdot 2H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ were added to clay for coating eggs with the purpose to shorten the incubation time. By ICP-MS determination, Pb was 69 - 4000 ppb in egg yolk, 135 - 6500 ppb in egg white; Cu 2700 - 6500 ppb in egg yolk, 5200 - 8800 in egg white; Zn 18000 - 37000 ppb in egg yolk, 2800 - 10500 ppb in egg white. It appeared that these residues exceeded those in fresh eggs: Cu (100% in whole egg yolk and white); Pb (100% in egg white, 80% in egg yolk); Zn (100% in egg white). Investigation also showed that dithiocarbamates were formed and indirectly analyzed by hydrolysis to CS_2 : 0.2 - 0.5 ppm (MRL: 0.05 ppm according to MOH Circular 50/2016/TT-BYT). These contaminants may threaten century egg safety.

Keywords: Century eggs, metal residues, dithiocarbamates, CS_2 , ICP-MS, GC-MS.

1. MỞ ĐẦU

Trứng bắc thảo (còn gọi là Trứng bách thảo) là món ăn thông dụng ở tại Việt Nam, Trung Quốc và các quốc gia Đông Nam Á khác. Trứng bắc thảo có thể được chế biến theo cách truyền thống bằng cách bó trứng vịt với hỗn hợp đất sét, vỏ trấu, Na_2CO_3 , muối, tro thực vật, trà đen, trong thời gian khoảng 2 tháng [1]. Trứng vịt cũng có thể được ngâm trong dung dịch xút, muối, trà đen và $CuSO_4$ thời gian khoảng 4 tuần [2]. Sự thâm nhập kiềm và các ion kim loại vào trong trứng sẽ làm cứng lòng trắng, lòng đỏ và sự thay đổi màu sắc, thông qua quá trình nhiều phản ứng phức tạp: sự cộng kết giữa các phân tử protein, lipid, sự hình thành liên kết ion, liên kết disulfide [3,4,5,6]. Hàm lượng một số kim loại được xác định bằng ICP-AES trong trứng bắc thảo đã được công bố trong bảng 1 [7].

Phát hiện gần đây tại Việt Nam cũng cho thấy $CuSO_4$ được sử dụng trong quá trình sản xuất trứng bắc thảo [8]. Mức tiêu thụ hàng ngày ADI cho người lớn: Cu là 2-3 mg/ngày, Zn là 20 mg/ngày, Pb không được khuyến nghị. Mức phơi nhiễm Pb là 0,02 - 3 $\mu g/kg$ thể trọng/ngày [9].

Bảng 1. Hàm lượng Pb, Cu, Zn trong trứng [7]

Hàm lượng (ppb)	Trứng bắc thảo		Trứng vịt tươi	
	Lòng trắng	Lòng đỏ	Lòng trắng	Lòng đỏ
Pb	18990	960	40	90
Cu	28200	30210	460	1270
Zn	37470	73930	630	30640

Nghiên cứu này tập trung xác định thành phần hóa chất được sử dụng trong lớp bọc ủ trứng nhằm **rút ngắn hơn thời gian ủ trứng** và phân

tích mức độ nhiễm các hóa chất này trong trứng bắc thảo thành phẩm, đồng thời xác nhận có sự tạo thành *dithiocarbamate* trong trứng được định lượng gián tiếp bằng GC-MS thông qua sự thủy phân cho CS₂.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

15 mẫu trứng bắc thảo có và không có thương hiệu được mua tại các chợ và các siêu thị ở TP Hồ Chí Minh.

2.2. Thiết bị:

-Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR): Phổ FTIR được ghi ở nhiệt độ phòng bằng máy hồng ngoại Nicolet iS50 của hãng Thermo Fisher Scientific, với bộ ATR tinh thể kim cương. Độ rộng phổ FTIR 4000 - 400 cm⁻¹, độ phân giải phổ đặt ở 0,4 cm⁻¹, 32 scan.

-Máy nhiễu xạ tia X (XRD): Hãng Panalytical. Nguồn bức xạ: điện cực đồng. Nguồn: 30mA, 35kV. Khoảng quét: 2θ từ 10° độ tới 100°. Tốc độ quét (2θ): 0.1°. Kiểu quét: Quét liên tục.

-Máy huỳnh quang tia X (XRF): Shimadzu EDX 8000. Xác định các nguyên tố từ Na – U.

-Máy sắc ký khí ghép khối phổ (GCMS): Thermo GC Trace 1310, ISQ 7000 với bộ trích mẫu tự động AS1310. Cột sắc ký DB 624U,

30m x 0,32mm x 1,8μm. Điều kiện lò: 40°C được giữ 4 phút, sau đó tăng 40°C/phút đến 250°C. Chế độ split: 24ml/phút. Nhiệt độ buồng tiêm: 200°C. Tốc độ dòng: 1,2ml/phút. Điều kiện khối phổ: Nhiệt độ transferline: 205°C. Nhiệt độ buồng ion: 200°C. Khoảng khối: 35-450 (amu), SIM mass 76, 78 amu. Scan time: 0,2s.

-Máy quang phổ phát xạ plasma ghép khối phổ (ICP-MS): Thermo Fisher Scientific iCAP ICP-MS. Nguồn plasma: 1550W, nebulizer gas: 1,09 ml/phút, tốc độ dòng He Qcell: 0,8 ml/phút, Qcell KED voltage: 2V. 63Cu, 66Zn, 208Pb: Dwell time: 0,01s.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

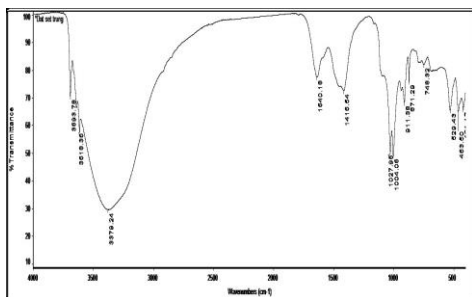
3.1. Định danh thành phần lớp vỏ đất sét:

Kỹ thuật XRF cho phép xác định các nguyên tố chính trong lớp bọc ủ trứng chủ yếu gồm: Ca, Si, Al, Na, Fe, Pb, K, Cu (bảng 2).

Phổ FTIR (hình 1) của lớp bọc ủ trứng bắc thảo cho thấy chủ yếu sét cao lanh tương ứng với các băng 3693, 3610, 1028, 1004, 911, 529, 463 cm⁻¹; băng 1411 (dao động giãn dài bất đối xứng) và 871 cm⁻¹ của nhóm CO₃²⁻; băng mạnh tại 3379 cm⁻¹ và 1640 cm⁻¹ ứng với dao động giãn dài và cắt kéo của H₂O.

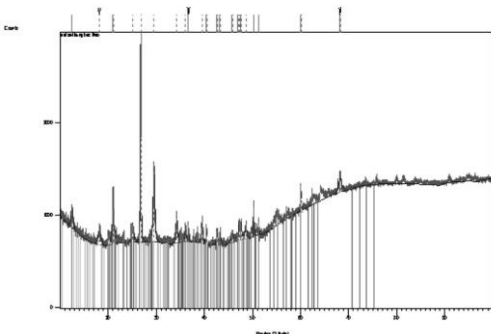
Bảng 2. Các nguyên tố chính được xác định bằng phương pháp XRF

Instrument: EDX-8000			Atmosphere: He		Collimator: 10(mm)		
Analyte	TG	kV	uA	FI	Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time (sec) DT(%)
Na-U	Rh	50	27-Auto--		0 – 40	0.00-40.00	Live-100 30
Quantitative Result							
Analyte	Result		[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)	
Ca	39.480%		[0.124]	Quan-FP	CaKa	349.1163	
Si	20.020%		[0.212]	Quan-FP	SiKa	53.0200	
Al	13.355%		[0.184]	Quan-FP	AlKa	15.4245	
Na	10.049%		[1.396]	Quan-FP	NaKa	0.9079	
Fe	6.146%		[0.024]	Quan-FP	FeKa	224.6314	
Pb	2.136%		[0.011]	Quan-FP	PbLb1	100.1129	
K	1.738%		[0.028]	Quan-FP	K Ka	10.4327	
Cu	0.054%		[0.004]	Quan-FP	CuKa	3.3150	
Mn	0.021%		[0.006]	Quan-FP	MnKa	0.5788	



Hình 1. Phổ FTIR của lớp đất sét ủ trướng bắc thảo

Trên cơ sở so sánh với chuẩn, phổ XRD (hình 2) cho thấy đất sét dùng để bọc ủ trướng có thành phần chính gồm sét cao lanh và $\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kết quả từ phổ XRD phù hợp với thông tin có được từ phổ FTIR và XRF. Bảng XRF có phát hiện thấy Cu, nhưng XRD không phát hiện thấy muối của Cu có thể do hàm lượng muối của Cu nhỏ hơn so với ngưỡng phát hiện của XRD.



Pattern List

Compound Name	Chem. Formula	Ref.Code
Lead Carbonate Hyd.	$\text{Pb C O}_3 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$	00-041-0677
Kaolinite	$\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{O H})_4$	00-005-0143

Hình 2. Phổ XRD của lớp đất sét ủ trướng bắc thảo

Axit hóa đất sét ủ trướng bằng axit HCl 1:1, lọc qua giấy lọc, cho vài giọt dung dịch BaCl_2 20% thấy có nhiều tua trắng bền, chứng tỏ mẫu có chứa nhiều ion SO_4^{2-} . Như vậy kết hợp với kết quả XRF cho thấy có Cu và phổ FTIR cho thấy sét ủ trướng có rất nhiều nước, điều này hỗ trợ xác nhận sự hiện diện của muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Khuấy đất sét phân tán trong nước, đo pH của dung dịch cho thấy pH = 13-14. Bảng XRF (bảng 1) xác định được tỷ lệ của Na (khoảng 10%) cao hơn K nhiều (khoảng 1,7%), do đó độ kiềm mạnh chủ yếu là từ NaOH. Chuẩn độ kiềm tổng bằng HCl 0,1N, nếu quy ra xút thì được $\% \text{NaOH} = 3,3\%$.

Kết quả xác định hàm lượng Pb, Cu, Zn trong phần sét bó trướng bắc thảo bằng ICP-MS (bảng 3) cho thấy hàm lượng Pb là 493 000 ppb, Cu là 27000 ppb và Zn là 4500 ppb. Với hàm lượng Zn tương đối thấp, nên không phát hiện Zn bằng phương pháp XRF. Với sự hiện diện của Zn theo ICP-MS kết hợp với phổ FTIR và phản ứng hóa học xác nhận có ion SO_4^{2-} , có thể cho là có thêm $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Bảng 3. Hàm lượng Pb, Cu, Zn trong lớp sét bó trướng

Hàm lượng (ppb)	Sét bó trướng
Pb	493000
Cu	27000
Zn	4500

Vậy thành phần chính của đất sét ủ trướng gồm: sét cao lanh, NaOH, $\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và nước.

3.2. Phân tích mức độ trướng bắc thảo nhiễm các hóa chất sử dụng để ủ trướng

3.2.1. Mức độ nhiễm Pb, Cu, Zn trong trướng bắc thảo:

Trướng bắc thảo được tách riêng biệt lòng trắng và lòng đỏ. Phương pháp ICP-MS được sử dụng để xác định hàm lượng Pb, Cu, Zn tồn dư trong từng phần (Bảng 4).

Bảng 4. Hàm lượng Pb, Cu, Zn trong trướng bắc thảo

Hàm lượng (ppb)	Lòng trắng	Lòng đỏ
Pb	135 - 6500	69 - 4000
Cu	5200 - 8800	2700 - 6500
Zn	2800 - 10500	18000 - 37000

Bảng 5. Hàm lượng Pb, Cu, Zn trong trướng vệt tươi [7]

Hàm lượng (ppb)	Lòng trắng	Lòng đỏ
Pb	40	90
Cu	460	1270
Zn	630	30640

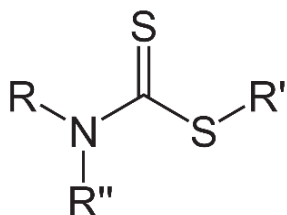
Xem xét dư lượng kim loại trong trướng vệt tươi (Bảng 5 lấy từ tài liệu 7) và trướng bắc thảo (Bảng 4) cho thấy: khi đếm số trướng bắc thảo thỏa từng điều kiện của Bảng 5, hàm lượng Cu cho thấy vượt mức so với trướng vệt tươi trong cả lòng trắng và lòng đỏ (100% trong toàn

trứng); với Zn, hàm lượng trong lòng trắng trứng bắc thảo đều cao hơn so với mẫu trứng vịt tươi, nhưng trong lòng đỏ, phần lớn số mẫu trứng bắc thảo có trị số Zn đều thấp hơn trị số 30640 ppb trong trứng vịt tươi (tỷ lệ vượt 100% trong lòng trắng); với Pb, hàm lượng trong lòng trắng đều vượt mức so với trứng vịt tươi, nhưng trong lòng đỏ, có mẫu thấp hơn trị số 90 ppb trong trứng vịt tươi (tỷ lệ vượt là 100% trong lòng trắng và 80% trong lòng đỏ). Với kết quả cho thấy dư lượng kim loại trong lòng trắng của tất cả các mẫu trứng bắc thảo kiểm tra đều vượt hơn so với trứng tươi, như vậy có thể kết luận rằng các mẫu đều có nhiễm thêm Pb, Cu, Zn.

Vậy các muối của Pb, Cu, và Zn đều đã được trộn với lớp sét ủ trứng bắc thảo.

3.2.2. Sự xác nhận dithiocarbamate và mức độ nhiễm trong trứng bắc thảo

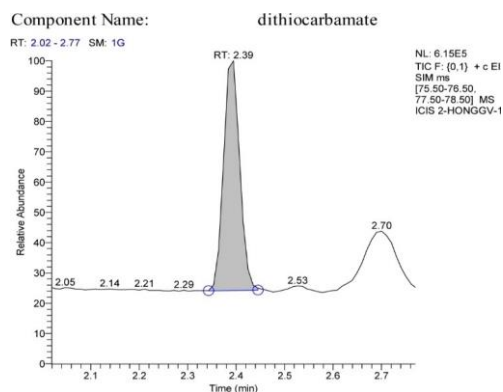
Cấu trúc dithiocarbamate có thể được xác nhận thông qua phản ứng thủy phân trứng bắc thảo cho ra CS₂ bằng SnCl₂ trong dung dịch HCl 1:1. Lượng CS₂ hình thành được chiết bằng isooctane và phân tích trên GCMS, với sắc ký đồ GC như hình 4 và đường chuẩn CS₂ hình 5 [10,11]. Kết quả phân tích định lượng cho thấy hàm lượng dithiocarbamate trong trứng bắc thảo quy từ CS₂ đạt khoảng **0,2 – 0,5 ppm**. Vậy có sự tạo thành CS₂ từ sự thủy phân trứng bắc thảo có nghĩa là có sự hình thành cấu trúc dithiocarbamate (hình 3) trong quá trình ủ trứng bắc thảo.



Hình 3. Cấu trúc dithiocarbamate

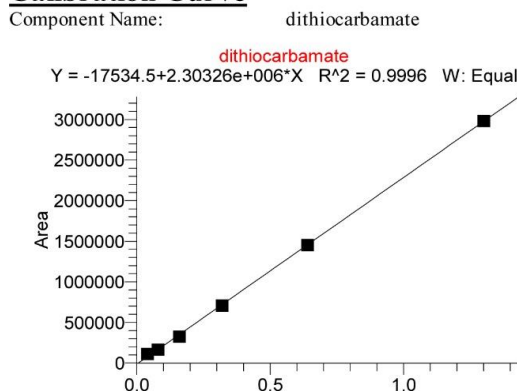
Phân tích mẫu đất sét bó trứng vịt tươi và trứng vịt tươi đều không phát hiện CS₂ tức không có sự hiện diện dithiocarbamate.

Hàm lượng dithiocarbamate trong trứng bắc thảo định lượng được từ **0,2 – 0,5 ppm**, đã vượt mức quy định tồn dư tối đa trong trứng MRL = 0,05 ppm theo thông tư 50/2016/TT-BYT của Bộ Y tế [12].



Hình 4. Sắc ký đồ GC của CS₂

Calibration Curve



Hình 5. Đường chuẩn CS₂ trong isooctane

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu thực tế đã thực hiện trên các mẫu trứng bắc thảo đã thu mua được cho thấy công nghệ chế biến trứng bắc thảo theo kiểu bó đất sét tại Việt Nam hiện nay phần nào có sử dụng thêm hóa chất PbCO₃.2H₂O, CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O và NaOH.

Kết quả định lượng cho thấy việc lạm dụng muối của Pb, Cu, Zn và kiềm trong lớp sét bọc trứng dẫn đến dư lượng Pb, Cu, Zn trong trứng bắc thảo vượt hơn nhiều so với trứng tươi, rõ nhất là trong lòng trắng và lượng dithiocarbamate vượt mức cho phép của Bộ Y tế Việt nam. Điều này gây nên nỗi lo ngại về an toàn thực phẩm cho người tiêu dùng nếu sử dụng trứng bắc thảo với lượng lớn và trong thời gian dài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Liu, Y.C., Zhang, S. Egg Processing Technology. Agricultural Press, Beijing, China (1990).
- [2]. Ma, M.H., Ge, C.R., Luo, X., He, Y.F., Zhang, X.Y. Animal Food Processing. China Light Industry Press, Beijing, China (2006).
- [3]. Yuan Y., Yan Z., Ming sheng X., Yao Y., Na W., Huaying D., Yong gang T. Effects of strong alkali treatment on the physicochemical properties, microstructure, protein structures, and intermolecular forces in egg yolks, plasma, and granules. Food chemistry 311, 125998 (2020).
- [4]. Yuan Y., Yan Z., Mingsheng X. , Na W. , Yao Y., Huaying D., Haiyan L., Yong gang T. Changes in physico-chemical properties, microstructure and intermolecular force of preserved egg yolk gels during pickling, Food Hydrocolloids, 89, 131-142 (2019).
- [5]. Yan Z., Zhangyi C., Jianke L., Ming sheng X., Yao yao S. Yong gang T., Formation mechanism of ovalbumin gel induced by alkali. Food Hydrocolloids, 61, 390-398 (2016).
- [6]. Yan Z., Zhangyi C., Jianke L., Ming sheng X., Yao yao S., Yong gang T. Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling. Food Chemistry, 203, 323-330 (2016).
- [7]. Tu, Y.-G., Zhao, Y., Xu, M.-S., Li, X., Du, H.-Y. Simultaneous determination of 20 inorganic elements in preserved egg prepared with different metal ions by ICP-AES. Food Anal. Method, 6, 667–676 (2013).
- [8]. <http://hanam.tintuc.vn/doi-song/canh-bao-hai-hung-cong-nghe-lam-trungvit-bac-thao-tu-nguyen-lieu-khong-ro-nguon-goc.html>
- [9]. Codex Alimentarius Commission 2011. JOINT FAO/WHO FOOD STANDARDS PROGRAMME CODEX COMMITTEE ON CONTAMINANTS IN FOODS Fifth Session The Hague, The Netherlands, 21 - 25 March 2011.
- [10]. Method 630.1: The determination of Dithiocarbamate Pesticides in Municipal and Industrial Wastewater.
- [11]. Soma D., Sumaiyya M., Kaushik B., Hans-Joachim H., Analysis of Dithiocarbamate Pesticides by GC-MS. Application note 10333, Thermo Fisher Scientific.
- [12]. Thông tư 50/2016/TT-BYT của Bộ Y tế.