

УДК 543.545.2:54.062:54.064

МЕТОД КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

© 2023 г. Д. С. Большаков^а, *, В. Г. Амелин^б

^а Центр гигиены и эпидемиологии в Владимирской области
ул. Токарева, 5, Владимир, 600005 Россия

^б Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств
для животных и кормов (ВГНКИ)

Звенигородское шоссе, 5, Москва, 123022 Россия

*e-mail: bolshakovina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

Представлен обзор по применению метода капиллярного электрофореза для оценки показателей качества и безопасности продуктов питания.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, пищевые продукты, качество и безопасность.

DOI: 10.31857/S0044450223070022, **EDN:** VRRPBR

Пищевые продукты – многокомпонентные системы, включающие в свой состав вещества органического и неорганического происхождения, макро- и микроэлементы, витамины и прочие биологически активные соединения. К показателям качества продуктов питания относят их питательную ценность. Диспропорции в содержании белков, жиров и углеводов негативно воздействуют на обмен веществ и протекание жизненно важных биологических процессов в организме человека. Информация о содержании полифенолов и фенольных соединений, пищевых добавок, витаминов, неорганических и органических ионов имеет важное значение для аутентификации оригинальных образцов пищевой продукции, планирования ежедневного рациона и составления диеты питания. Безопасность пищевых продуктов [1] оценивают по содержанию токсичных элементов, пестицидов, бенз(а)пирена, нитратов, микотоксинов и другим показателям.

Для контроля безопасности и качества продукции применяют классические химические, физико-химические, спектрофотометрические методы [2–4], тонкослойную [5, 6] и газовую хроматографию (ГХ) [5–7], различные варианты высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [8, 9], в том числе с tandemным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) [10], атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС) [11].

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является конкурентоспособной альтернативой тра-

диционно используемым для оценки безопасности и качества пищевой продукции методам. Капиллярный электрофорез служит высокоэффективным инструментом разделения сложных смесей соединений и характеризуется экспрессностью, низким расходом пробы и реагентов, возможностью работы с модифицированными и немодифицированными кварцевыми капиллярами. Непрерывное развитие электрофоретических методов разделения значительно расширило возможности систем КЭ, позволило осуществлять определение высокополярных термолабильных, нейтральных и неполярных термостабильных соединений.

Перспективность метода нашла свое отражение в ряде стандартизованных методик оценки качества и безопасности напитков, продуктов питания, кормов, кормовых добавок и объектов окружающей среды [12–24]. Большинство подобных разработок способны конкурировать с указанными выше методиками по простоте, доступности аппаратного оформления, экологичности и экспрессности. Недостаточная чувствительность КЭ в настоящее время компенсируется приемами офлайн и онлайн (внутрикапиллярного) концентрирования [25].

В данном обзоре рассмотрены наиболее перспективные практические приложения метода КЭ для определения показателей безопасности (биогенные амины, синтетические пищевые красители, микотоксины, ароматические и гетероциклические амины, антибиотики, пестициды, полициклические ароматические углеводороды,

фталаты, нейротоксины) и качества (полифенолы и фенольные соединения, белки и аминокислоты, пищевые добавки, углеводы, витамины и родственные витаминам соединения, неорганические и органические ионы, жирные кислоты, 5-гидроксиметилфурфурол) продуктов питания.

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Биогенные амины (БА) образуются в результате микробиологической порчи рыбы, сыров и других продуктов и часто являются причиной пищевых отравлений. Данные о составе БА служат одним из критериев оценки качества рыбы и степени ее испорченности.

Отсутствие хромофорных и функциональных групп, способных к флуоресценции, во многом определили способы и подходы к детектированию БА методом КЭ (табл. 1). Для получения аналитического сигнала используют в большинстве случаев дериватизацию БА [27, 31–33, 37].

Предложена методика определения смеси гистамина, тирамина, кадаверина и спермидина в морепродуктах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) с флуориметрическим детектированием (ФЛД) в режиме внутрикапиллярной дериватизации с использованием смеси *o*-фталальдегида и *N*-ацетилцистеина [33]. Сложный состав анализируемых продуктов питания определил особенности их пробоподготовки: для эффективного извлечения и последующего определения БА навеску образца гомогенизировали с дистиллированной водой в присутствии раствора соляной кислоты, после нейтрализации которой к подготовленному экстракту добавляли ацетатный буферный раствор (рН 5.6) и проводили его очистку методом твердофазной экстракции (ТФЭ) на ионообменной колонке Amberlite CG-50. Подобная прободготовка позволяет в основном избавиться от мешающего влияния матричных компонентов, что особенно актуально при проведении реакции дериватизации.

В работе [26] представлена методика определения смеси девяти БА в вине методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) с косвенным детектированием в УФ-области. Данный подход крайне интересен, поскольку его реализация не требует проведения реакции дериватизации для регистрации аналитического сигнала. Кроме того, авторы разработали проточно-инжекционный коллектор, позволяющий проводить автоматизированный анализ различных образцов вина с использованием метода ТФЭ на колонках с привитыми октадецильными группами C_{18} . Для последующего электрофоретического разделения подготовленных

экстрактов применяли фоновый электролит (ФЭ) следующего состава: 4 мМ сульфат меди(II), муравьиная кислота, 18-краун-6 (рН 4.5). Полное разделение смеси при выбранных условиях происходит в течение 15 мин. Нижняя граница диапазона определяемых содержания (ДОС) составила 0.05–0.1 мкг/мл.

Применение специфических вариантов детектирования позволяет избежать стадии дериватизации аналитов. Это способствует сокращению времени анализа, уменьшению суммарной погрешности определения и пределов детектирования [28, 30, 35, 38]. Подобные методы можно назвать классическими для определения БА, поскольку они часто использовались на практике до разработки методик с применением ФЛД и детектированием в УФ-области спектра. Использование метода КЗЭ в сочетании с импульсным амперометрическим детектированием (АД) способствует уменьшению пределов определения до $(1-4) \times 10^{-7}$ М при анализе проб молока [28]. Пробоподготовка заключалась только в осаждении белковых компонентов пробы. После центрифугирования и введения внутреннего стандарта 1,6-гександиамина проводили электрофоретическое разделение. Методику отличает простота, экспрессность и высокая чувствительность определения.

Синтетические пищевые красители не встречаются в природе и представляют собой органические вещества, полученные в результате химического синтеза. Особенности химической структуры и физико-химических свойства предопределяют выбор условий разделения и определения синтетических красителей методом КЭ (табл. 2). Электрофоретический анализ смесей аналитов различных классов проводили с использованием КЗЭ [19, 41–45, 48, 49] и МЭКХ [46, 47] при спектрофотометрическом, диодно-матричном (ДМД) в УФ-области спектра или кондуктометрическом детектировании (КД) [48].

Разработана методика идентификации и определения карминовой кислоты, тартразина, зеленого стойкого FCF, синего блестящего FCF, красного очаровательного AC, индигокармина, желтого “солнечный закат”, понсо 4R в желе, безалкогольных и молочных напитках. Использовали сочетание приемов офлайн и онлайн концентрирования при последующем разделении экстракта методом КЗЭ [42]. Для реализации ТФЭ применяли полиамидные картриджи DPA-6S. Для внутрикапиллярного концентрирования использовали стэкинг с большим объемом пробы как наиболее эффективный и легко реализуемый способ увеличения концентрационной чувствительности метода в целом. Это позволило снизить пределы обнаружения восьми пищевых красителей на два порядка по сравнению с обычным методом КЭ.

Таблица 1. Определение биогенных диаминов в продуктах питания методом КЭ

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|------------------|--|---|--------------------------|------------|
| Метиламин, путресцин, гистамин, кадаверин, этаноламин, пропил-амин, изопропиламин, тирамин, фенетиламин | КЗЭ-УФ (косвен.) | Вино (ТФЭ) | 4 мМ CuSO_4 , муравьиная кислота, 18-краун-6, рН 4.5, капилляр 57 см × 75 мкм, +15 кВ, 214 нм, 20°C | 0.05–0.1 мкг/мл | [26] |
| Агматин, 1,6-гександиамин, кадаверин, путресцин, дибутиламин, дипропиламин, триптамин, гистамин, 2-фенилэтиламин, амиламин, тирамин, бутиламин, диметиламин, этиламин, метиламин | КЗЭ-ЛИФ | Пиво (дериватизация) | 50 мМ борат натрия, рН 9.3, 20 об. % ацетонитрила, капилляр 50 см × 75 мкм, 30 кВ, длина волны возбуждения/эмиссии 488/520 нм | 0.3–11.9 мкг/л | [27] |
| Путресцин, кадаверин, спермидин, спермин | КЗЭ-АД | Молоко (осаждение белков) | 50 мМ цитратный буферный раствор, 20 мМ NaOH, рН 3.5, капилляр 65 см × 25 мкм, 30 кВ, потенциал электрода (Ag/AgCl) 0.6 В | $(1-4) \times 10^{-7}$ М | [28] |
| Путресцин, кадаверин, спермин, спермидин, 2-фенилэтиламин, тирамин, гистамин, триптамин | КЗЭ-УФ, ЛИФ | Рыба, вино (ЖЭ) | УФ: 50 мМ ББР, рН 9.0, 25 мМ сульфобутирированный β -ЦД, 20 мМ метил- β -ЦД, 10 об. % этанола, 214 нм, +25 кВ, 25°C; ЛИФ: 15 мМ ББР, рН 9.0, 25 мМ сульфобутирированный β -ЦД, 15 мМ метил- β -ЦД, 10 об. % этанола, 350/450 нм, +25 кВ, 15°C; капилляр 40 см × 50 мкм | 10 мкМ 0.25 мкМ | [29] |
| Кадаверин, путресцин, агматин, гистамин, триптамин, тирамин | КЗЭ-КД | Пиво, вино, сыр, салями (ЖЭ, УЗ) | 15 мМ гистидин, 5 мМ адипиновая кислота, 1.5 мМ серная кислота, 0.1 мМ ЭДТА, 0.1% гидроксипропилацеллоза, 50% метанола, рН 5.8, капилляр 90 × 0.3 мм, 4.5 кВ | 2–5 мкМ | [30] |
| Гистамин, тирамин | КЗЭ-ДМД | Рыба, сыр, мясные продукты, консервированные овощи (ЖЭ, дериватизация) | 1) 20 мМ цитратный буферный раствор, рН 2.5 и 6.5; 2) 25 мМ фосфатный буферный раствор, рН 2.5 и 6.5, капилляр 56 см × 50 мкм, 25°C, (210, 214, 320) нм, (10, 25) кВ, ввод пробы 2.5 мбар × 10 с | 2–6 мг/кг | [31] |
| Гистамин, тирамин, триптамин, спермин, спермидин, кадаверин, путресцин | МЭКХ-УФ | Вино, салями, сыр (ЖЭ, ТФЭ, дериватизация) | 100 мМ борная кислота, 50 мМ ДДСН, 10 об. % ацетонитрила, рН 8.9, капилляр 30 см × 50 мкм, 15 кВ, 254 нм | 1–40 мкМ | [32] |

Таблица 1. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|---------------|---|--|---|------------|
| Гистамин, тирамин, кадаверин, спермидин | МЭКХ-УФ, ФЛД | Морепродукты (ЖЭ, ТФЭ, дериватизация) | 2 мМ <i>o</i> -фталальдегид / N-ацетилцистеин, 20 мМ ДДСН, 20 мМ фосфатно-боратный буферный раствор, рН 10.0, капилляр 75 см × 50 мкм, 25 кВ, 340/450 нм | 1–5 нмоль/мл | [33] |
| Гистамин, кадаверин, изопропиламин, этаноламин, изоамиламин, 2-пентиламин, фенилэтиламин, гептиламин, тирамин | КЗЭ-ИЭС-МС | Вино | 25 мМ лимонная кислота, рН 2.0, капилляр 75 см × 50 мкм, 13 кВ, 20°C, ввод пробы 50 мбар × 7 с | 5–27 мкг/л | [34] |
| Спермидин, путресцин, гистамин, кадаверин, тирамин | КЗЭ-КД | Молочные продукты (сыр, йогурт, кефир) (ЖЭ, осаждение белков) | 500 мМ α -гидроксизобутановая кислота, рН 2.05, капилляр 40 см × 25 мкм, 28 кВ, 20°C, ввод пробы 60 мбар × 60 с | 0.041–0.098 мг/л | [35] |
| Спермин, спермидин, путресцин, кадаверин, гистамин, фенилэтиламин, триптамин, тирамин, урокановая кислота | КЗЭ-ИЭС-МС/МС | Пиво, вино (ДТФЭ) | 0.5 М уксусная кислота, рН 2.5, модифицированный поливиниловым спиртом капилляр 70 см × 50 мкм, 25 кВ, ввод пробы 50 мбар × 10 с | 1–2 мкг/л | [36] |
| Кадаверин, гистамин, путресцин, триптамин, тирамин | КЗЭ-УФ | Сыр, йогурт (ЖЭ, дериватизация) | 120 мМ фосфорная кислота, рН 2.5, капилляр 40 см × 75 мкм, 18 кВ, 23°C, 214 нм, ввод пробы 25 мбар × 6 с | 7–50 мкг/л | [37] |
| Путресцин, гистамин, тирамин, фенилэтиламин, спермидин (оценка концентрации при различных условиях хранения) | КЗЭ-ЭХЛ | Устрицы (ЖЭ) | 5 мМ трис(бипиридин)рутеций(II) хлорид ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), 50 мМ фосфатный буферный раствор, рН 7.00, капилляр 50 см × 50 мкм, 18 кВ | 6.0×10^{-4} – 1.2×10^{-2} мкг/мл | [38] |
| Гистамин | КЗЭ-ДМД | Рыба (тунец) (ЖЭ) | Фосфатный буферный раствор ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), рН 2.5, капилляр 50 см × 50 мкм, 25 кВ, 214 нм | 1.55 мг/кг | [39] |
| Гистамин | КЗЭ-ДМД | Сыр (ЖЭ, УЭ) | 75 мМ фосфатный буферный раствор, рН 2.5, капилляр 41 см × 50 мкм, 15 кВ, 214 нм, 30°C, ввод пробы 250 мбар × с | 0.002 мг/мл (20 мг/кг) | [40] |

Обозначения: ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция, АД – амперометрическое детектирование, ЖЭ – жидкостная экстракция, КД – кондуктометрическое детектирование, ДМД – диодно-матричное детектирование, МЭКХ – мицеллярная электрокинетическая хроматография, ФЛД – флуориметрическое детектирование, ИЭС – ионизация электроспреем, ЭХЛ – электрохемилюминесценция, ДТФЭ – дисперсионная твердофазная экстракция, ББР – боратный буферный раствор.

Таблица 2. Определение синтетических пищевых красителей методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|----------|--|---|-------------------|------------|
| Карминовая кислота (природный краситель), тартазин, зеленый стойкий FCF, синий блестящий FCF, красный очаровательный AC, индигокармин, желтый "солнечный закат", понсо 4R | КЗЭ-УФ | Молочные напитки (ТФЭ) | 15 мМ Na ₂ V ₄ O ₇ , 20 мМ NaOH, рН 10.0, 7 мМ β-ЦД, капилляр 40 см × 50 мкм, 25 кВ, 200 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.i. × 5 с (стэкинг 2 р.с.i. × 55 с) | 0.5 мкг/мл | [41] |
| | КЗЭ-УФ | Безалкогольные, молочные напитки, желе (ТФЭ, стэкинг) | 10 мМ фосфатный буферный раствор, рН 11.0, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 280 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.i. × 4 с | 0.1–0.5 мкг/мл | [42] |
| Тартазин (E 102), желтый "солнечный закат" (E 110), амарант (E 123), понсо 4R (E 124), синий панентован-ный V кальциевая соль (E 131), красный очаровательный AC (E 129) | КЗЭ-ДМД | Напитки, желе, сироп | 25 мМ фосфатный буферный раствор – 25 мМ ББР (1 : 1), рН 8.0, капилляр 50 см × 75 мкм, 30кВ, 200 нМ, 30°C | 3–6 мкг/мл | [43] |
| Желтый "солнечный закат" (E 110), кармазин (E 122), понсо 4R (E 124) | КЗЭ-ДМД | Мороженое (ЖЭ) | 25 мМ Na ₂ V ₄ O ₇ –NaOH, рН 9.5, 5 мМ β-ЦД, капилляр 40 см × 50 мкм, 20 кВ, 200 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.i. × 3 с | 5 мкг/кг | [44] |
| Понсо 4R, красный очаровательный AC, желтый "солнечный закат", индигокармин, эригрозин, тартазин, синий блестящий FCF, зеленый стойкий FCF | КЗЭ-ДМД | Мороженое, напитки | 5 мМ тетраборат натрия, 20 мМ ДДСН, 20 об. % ацетонитрила, рН 9.3, капилляр 57 см × 50 мкм, 20 кВ, 214 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.i. × 5 с | – | [45] |
| Судан I, II, III и IV | МЭКХ-УФ | Перец чили (порошок) (ЖЭ) | 7.5 мМ тетраборат натрия, 10 мМ Бридж 35, 15% ацетонитрила, капилляр 40 см × 75 мкм, +26 кВ, 280 (418, 484, 518 и 590) нМ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 2 с | 96.5–609.8 мкг/л | [46] |
| Бриллиантовый синий FCF, индигокармин, желтый "солнечный закат", FCF, тартазин, эригрозин, красный очаровательный AC, понсо 4R, амарант (бордо S), зеленый быстрый FCF, синий панентован-ный V, кармуазин | МЭКХ-УФ | Порошковые фруктовые соки, леденцы, твердые и мягкие жевательные конфеты (растворение) | 25 мМ уксусная кислота, 2 мМ ГП-β-ЦД, рН 3.5, капилляр 40 см × 50 мкм, –15 кВ, 25°C, ввод пробы –12 кВ × 10 с | 0.47–2.3 мкг/мл | [47] |
| Понсо 4R, амарант, тартазин, желтый "солнечный закат", бриллиантовый синий | КЗЭ-КД | Консервированные фрукты (ДТФЭ) | 20 мМ фосфатный буферный раствор, рН 11, капилляр 30 см × 50 мкм, +17 кВ, ввод пробы 200 Па × 20 с | 0.035–0.055 мг/кг | [48] |
| Красные пищевые красители: эригрозин В (E 127), кармуазин (E 122), амарант (E 123), понсо 4R (E 124), красный 2G (E 128) | КЗЭ-ЛИФ | Вишневый сироп, компот из вишни (разбавление) | | 0.0004–0.5 мкг/кг | [49] |

Обозначения: ГП-β-ЦД – гидроксипропил-β-циклодекстрин.

Для определения судановых красителей (I, II, III и IV) предложен простой и быстрый способ, основанный на использовании МЭКХ в сочетании с УФ-детектированием [46]. Суданы I, II, III и IV – неионогенные жирорастворимые красители, используемые в качестве присадок к бензину, жирам, маслам и пластмассам. Потенциально они обладают канцерогенными свойствами, поэтому запрещены в качестве пищевых добавок. Электрофоретическое разделение четырех азокрасителей осуществляли за 20 мин. Пределы обнаружения варьировались в диапазоне от 96 до 610 мкг/л. Предложен экспресс-скрининг и определение судановых красителей (I, II и III) в образцах молотого перца чили различных стран-производителей. Подготовка пробы заключалась в экстракции навески 50 мг порошка перца 1 мл ацетона, последующем встряхивании и центрифугировании. Надосадочную жидкость разбавляли в 10 раз ФЭ и проводили электрофоретическое разделение.

Микотоксины (МТ) – низкомолекулярные вторичные метаболиты, продуцируемые микроскопическими плесневыми грибами. Микотоксины являются природными загрязнителями зерна злаковых, бобовых, семян подсолнечника, а также овощей и фруктов. На протяжении многих лет для определения МТ в пищевой продукции, зерне, кормах и продуктах их переработки традиционными стали методы ВЭЖХ и газожидкостной хроматографии. Однако метод КЭ и отдельные его разновидности также имеют потенциал и возможности для определения МТ (табл. 3).

Разработаны методики определения афлатоксинов [50, 57], зеараленона [51], охратоксина А [52, 53, 57], патулина [54], фумонизинов [55] и монилиформина [56] методами МЭКХ и КЗЭ с различными вариантами детектирования. Описанные выше недостатки метода КЭ накладывают определенные требования к качеству подготовки проб, поэтому в представленных работах преимущественно используют несколько стадий очистки – жидкостную экстракцию (ЖЭ) и ТФЭ.

С целью усиления нативной флуоресценции зеараленона рассмотрены возможности применения ЦД, в том числе модифицированных, в составе ФЭ при детектировании посредством лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) [51]. Электрофоретические условия в режиме МЭКХ и параметры пробоподготовки (ЖЭ и ТФЭ) оптимизированы для анализа кукурузы с пределом определения зеараленона 5 нг/г. Электрофореграммы (ЭФГ) экстрактов кукурузы регистрировали с применением ФЭ состава 20 мМ тетраборат натрия (рН 8.5) с добавлением 1 мМ дезокси-холата натрия и 2 мМ гептакис(2,6-ди-*O*-метил)- β -ЦД. Степень извлечения аналита при введении добавки в диапазоне концентраций от 5 до

500 нг/г составила в среднем $(103.1 \pm 8.5)\%$ ($n = 20$) при ДОС 5–1000 нг/г.

В работе [50] представлена методика определения афлатоксина В₁ с возможностью совместной оценки содержания афлатоксинов В₁, В₂, G₁ и G₂ в кукурузе методом МЭКХ по собственной флуоресценции аналитов (минуя стадию дериватизации). Для извлечения целевых компонентов применяли ЖЭ с последующей очисткой полученного экстракта методом ТФЭ на аффинных колонках или колонках с силикагелем. Время регистрации ЭФГ составило 15 мин. Для электрофоретического исследования применяли метод МЭКХ при введении в состав ФЭ мицеллярной псевдостационарной фазы на основе соли желчной кислоты (дезоксихолат натрия). Предел обнаружения составил 0.5 мкг/кг. Степень извлечения афлатоксина В₁ составила 85% при введении добавки стандартного образца в диапазоне 1–50 мкг/кг при ДОС 1–100 мкг/кг. Авторы предлагают использовать методику в качестве рутинной как альтернативу ВЭЖХ-методу.

Ароматические и гетероциклические амины являются хорошо известными токсичными и зачастую канцерогенными загрязнителями. Остаточные количества данных соединений могут присутствовать в продуктах питания и негативное влиять на здоровье человека.

Приоритетное использование метода КЗЭ с ДМД или спектрофотометрическим детектированием связано с особенностями строения ароматических и гетероциклических аминов и их свойствами (табл. 4). Главным образом электрофоретическое разделение реализуют при низком значении рН ФЭ, что способствует протонированию ароматических и гетероциклических аминов (в том числе меламина) и их нахождению в растворе в катионной форме. Кроме того, в сильно-кислой среде значительно снижается скорость электроосмотического потока (ЭОП) за счет уменьшения двойного электрического слоя на поверхности немодифицированного капилляра, что соответственно влияет на эффективность разделения смеси аналитов. Во многих работах по данной тематике первостепенная роль принадлежит определению меламина [58, 62, 64–69].

Высокой чувствительности определения первичных аминов в сухом молоке и продуктах питания удается достичь комбинацией методов ЖЭ и внутрикапиллярного концентрирования посредством изотахофорез-стэкинга, что увеличивает аналитический сигнал примерно в 200 раз при спектрофотометрическом детектировании в УФ-области [58]. Дальнейшее разделение экстракта проводили методом КЗЭ. При использовании K⁺ в качестве ведущего иона и Трис⁺ в качестве терминального иона в капилляр эффективной длиной 50 см при онлайн концентрировании вводи-

Таблица 3. Определение микотоксинов методом капиллярного электрофореза

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|--------------------|---------------------------------|---|---------------------|------------|
| Афлатоксины В ₁ , В ₂ , G ₁ и G ₂ | МЭКХ-ЛИФ | Кукуруза (ЖЭ, ТФЭ) | 50 мМ дезоксиолат натрия, 6 мМ Na ₂ V ₄ O ₇ , 10 мМ Na ₂ HPO ₄ , рН 9.1, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 350/400 нм, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 5 с | 0.5 ррб (мкг/кг) | [50] |
| Зеараленон (ЗОН) | МЭКХ-ЛИФ | Кукуруза (ЖЭ, ТФЭ) | 20 мМ Na ₂ V ₄ O ₇ , рН 8.5, 1 мМ дезоксиолат натрия, 2 мМ гептакис(2,6-ди-О-метил)-β-ЦД, капилляр 50 см × 100 мкм, 20 кВ, 325/470 нм, 30°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 7 с | 5 нг/г | [51] |
| Охратоксин А | КЗЭ-ЛИФ | Кофе, кукуруза, сорго (ЖЭ, ТФЭ) | 20 мМ фосфатный буферный раствор, рН 7.0, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 399/465 нм, 27°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 5 с | 0.2 нг/г | [52] |
| Охратоксин А | КЗЭ-ДМД | Вино (ЖЭ, ТФЭ) | 10 мМ тетраборат натрия, рН 9.3, капилляр 40 см × 50 мкм, 20 кВ, 380 нм, 10°C, ввод пробы 50 мбар × 20 с | 60 нг/мл | [53] |
| Патулин | МЭКХ-ДМД | Яблочный сидр (ЖЭ) | 25 мМ ББР, 50 мМ ДДСН, рН 9.0, капилляр 50 см × 75 мкм, 15 кВ, 273 нм, 25°C | 3.8 мкг/л | [54] |
| Фумонизины В ₁ и В ₂ | КЗЭ-ИЭС-МС (ОТОФ) | Рис, чеснок (ЖЭ) | 40 мМ HCOONH ₄ /NH ₃ , рН 9.5, капилляр 90 см × 50 мкм, 20 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 10 с | 0.4, 0.1 мкг/л | [55] |
| Монилиформин | КЗЭ-ДМД | Кукуруза (ЖЭ, ЖЖЭ, ТФЭ) | 0.15 М фосфорная кислота, рН 2.8, капилляр 50 см × 75 мкм, 26.5 кВ, 229 нм, 27°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 20 с | 0.1 мкг/г | [56] |
| Афлатоксин В ₁ , охратоксин А | КЗЭ-ЛИФ (микрочип) | Продукты питания (ЖЭ) | 10 мМ Трис-НСl, рН 8.2, 10 мМ ЭДТА, 1% гидроксиэтилцеллюлозы, 2100 В, 488/523 нм | 0.026 и 0.021 нг/мл | [57] |

Таблица 4. Определение ароматических и гетероциклических аминов методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|----------|--|---|---|------------|
| Анилин, 4,4'-диаминофенилметан, 2,4-диаминотолуол, меламин | КЗЭ-УФ | Сухое молоко, продукты питания (ЖЭ, ИТФ-стэкинг) | Ведущий электролит: 80 мМ H_3PO_4 – KH_2PO_4 , рН 2.85; Терминальный электролит: 80 мМ H_3PO_4 –Трис, рН 2.65, капилляр 50 см \times 75 мкм, +20 кВ, 200 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. \times 120 с | 2.0×10^{-8} М (меламин), 1 мкг/л | [58] |
| Меламин, 5-гидроксииметилфурфурол | МЭХХ-ДМД | Молоко | 15 мМ Na_2PO_4 , 15 мМ Na_2HPO_4 , 50 мМ ДДСН, рН 6.85, капилляр 50 см \times 75 мкм, 15 кВ, 214 и 280 нМ, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. \times 5 с | 0.047 и 0.067 мкг/мл | [59] |
| 2-Амино-3,8-диметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хинолин, 2-амино-3,8-диметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хиноксалин, 2-амино-1-метил-6-фенилимидазо[4,5- <i>f</i>]пиридин, 2-амино-3,4,8-триметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хиноксалин | КЗЭ-ДМД | Мясо, рыба (ЖЭ, ТФЭ) | 30 мМ Na_2HPO_4 , 30 об. % метанола, 20 мМ NaCl , рН 2.0, капилляр 49.4 см \times 75 мкм, 19 кВ, 254, 263 и 314 нМ, 24°C | 0.05–0.22 мкг/мл; 0.08–0.16 мкг/мл | [60] |
| 2-Амино-3,4-диметилимидазо [4,5- <i>f</i>]хинолин, 2-амино-3,8-диметилимидазо [4,5- <i>f</i>]хиноксалин, 2-амино-1-метил-6-фенилимидазо [4,5- <i>f</i>] пиридин, 3-амино-1-метил-5 <i>H</i> -пиридо [4,3- <i>b</i>] индол, 2-амино-6-метилдипиридо [1,2- <i>a</i> :3',2'- <i>d'</i>] имидазол | КЗЭ-УФ | Мясо (ЖЭ, ТФЭ) | 10 мМ KCl – HCl , рН 2.20, капилляр 50 см \times 50 мкм, 20 кВ, 210 нМ, 30°C | 25–50 нг/мл | [61] |
| Меламин, цитромазин | КЗЭ-ДМД | Молоко, яйца, корм | 50 мМ NaN_2PO_4 , рН 3.1, капилляр 40 см \times 50 мкм, 24 кВ, 214 нМ, 20°C | 0.38–0.42 мг/кг | [62] |
| 2-Амино-9 <i>H</i> -пиридо[2,3- <i>b</i>]индол, 2-амино-3,4,8-триметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хиноксалин, 2-амино-6-метилдипиридо[1,2- <i>a</i> :3',2'- <i>d'</i>]имидазол, 2-аминодипиридо[1,2- <i>a</i> :3',2'- <i>d'</i>]имидазол, 1-метил-9 <i>H</i> -пиридо[3,4- <i>b</i>]индол, 2-амино-3-метилимидазо[4,5- <i>f</i>]хинолин, 2-амино-4-метилимидазо[4,5- <i>f</i>]хинолин, 2-амино-3,8-диметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хиноксалин, 9 <i>H</i> -пиридо[3,4- <i>b</i>]индол, 2-амино-1-метил-6-фенилимидазо[4,5- <i>b</i>]пиридин, 2-амино-3,4,7,8-тетраметилимидазо[4,5- <i>f</i>]хиноксалин, 3-амино-1,4-диметил-5 <i>H</i> -пиридо[4,3- <i>b</i>]индол, 3-амино-1-метил-5 <i>H</i> -пиридо[4,3- <i>b</i>]индол | КЗЭ-ДМД | Рыба и рыбная продукция (ЖЭ, ТФЭ) | 50 мМ Na_2HPO_4 , 30 мМ хлорид натрия, 20 мМ лимонная кислота, 26% метанола, рН 2.8, капилляр 42.5 см, 20 кВ, 190, 220, 240 и 263 нМ, 25°C, ввод пробы 75 и 125 мбар | – | [63] |

Таблица 4. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|----------|--|---|------------------|------------|
| Меламин | КЗЭ-ДМД | Молоко (ТФЭ) | 50 мМ NaN_2PO_4 , рН 3.2, капилляр 40 см \times 50 мкм, 22 кВ, 225 нм, 20°C, ввод пробы 5 кПа \times 8 с | 0.12 мг/кг | [64] |
| Меламин | КЗЭ-УФ | Пищевые продукты (ЖЭ, ТФЭ) | 30 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, рН 9.3, капилляр 29 см \times 50 мкм, 20 кВ, 214 нм, комнатная температура, электрокинетический ввод пробы 5 кВ \times 5 с | 0.25–0.5 мг/кг | [65] |
| Меламин | КЗЭ-УФ | Сухое молоко (ЖЭ, ЖЖЭ) | 50 мМ Трис-фосфатный буферный раствор, рН 2.5, модифицированный капилляр 40 см \times 75 мкм, 30 кВ, 214 нм, 25°C | 0.06 мг/л | [66] |
| Меламин | КЗЭ-ДМД | Рыба (консервированный тунец) (ЖЭ, УЗ) | 30 мМ NaN_2PO_4 , рН 3.2, капилляр 50 см \times 75 мкм, +30 кВ, 206 нм, ввод пробы 3.4 кПа \times 3 с | 0.21 мг/кг | [67] |
| Меламин, аммелин, аммелид, циануровая кислота | МЭКХ-ДМД | Молоко (осаждение белков, ТФЭ) | 5 мМ борная кислота, 5 мМ тетраборат натрия, 10 мМ ДДСН, 2 мМ гидроксид тетрабутиламмония (ТБА-ОН), рН 9.15, модифицированный капилляр 32.5 см \times 75 мкм, +20 кВ, 25°C, 210 нм, ввод пробы 50 мбар \times 4 с | 0.03–0.10 мкг/мл | [68] |
| Циромазин, меламин | КЗЭ-ЭХЛ | Молоко (разбавление, УЗ, стэкинг) | 0.05 М фосфатный буферный раствор, рН 4.0, капилляр 50 см \times 25 мкм, 15 кВ, электрокинетический ввод пробы 10 кВ \times 10 с, дисковый Pt-электрод модифицированный наночастицами серебра | 0.5 и 1.0 нг/мл | [69] |

Обозначения: ЭХЛ – электрогенерирующая хемиллюминесценция.

ли пробу на длину 10 см (эквивалентно объему 0.44 мкл), что позволило снизить пределы обнаружения до 2.0×10^{-8} М. Подход применен для определения меламина в образцах сухого молока при степени извлечения 92.0–107.1%.

Разработан простой подход к одновременному определению меламина и 5-гидроксиметилфурфура (ГМФ) в молоке методом МЭКХ-ДМД [59]. Аналитический сигнал в УФ-области спектра регистрировали при длинах волн 214 и 280 нм для меламина и ГМФ соответственно. Для извлечения аналитов образцы молока обрабатывали 1%-ной трихлоруксусной кислотой с использованием высокоскоростного блендера с последующей обработкой УЗ. После центрифугирования и фильтрования экстракт подвергали электрофоретическому разделению. Диапазон линейности составил 0.05–100 мкг/мл и 0.1–100 мкг/мл при пределах обнаружения 0.047 и 0.067 мкг/мл для меламина и ГМФ соответственно. Предложенный подход успешно применен для определения меламина и ГМФ в образцах молока.

В работах [60, 61] представлены методики определения гетероциклических ароматических аминов в мясе и рыбе. Сложный состав анализируемых матриц накладывает дополнительные требования на качество пробоподготовки, которая заключалась в экстракции аналитов органическими растворителями (ЖЭ) с последующей очисткой полученных экстрактов методом ТФЭ на двух различных картриджах PRS и C₁₈. Пределы обнаружения аминов составили 0.05–0.22 мкг/мл при гидродинамическом вводе и 0.08–0.16 мкг/мл при электрокинетическом вводе пробы [60].

Антибиотики — соединения, продуцируемые микроорганизмами и обладающие противомикробной активностью. Антибактериальным действием обладают также синтетические и полусинтетические препараты. В настоящее время для оценки содержания антибактериальных веществ различного происхождения в пищевых продуктах, зерне и продуктах его переработки в качестве арбитражного принято использовать метод ВЭЖХ-МС/МС, что нашло отражение в многочисленных стандартизованных методиках. Однако метод КЭ, благодаря уникальным сепарационным характеристикам, низкой стоимости аппаратного оформления и соответственно единичного исследования, является перспективным при мониторинговых и рутинных исследованиях (табл. 5). Метод КЭ используется для определения хинолонов [70–72, 89], сульфаниламидов [73–75, 85, 87], нитрофуранов [76], пенициллинов [77–79], тетрациклинов [80, 81, 88, 89], аминогликозидов [82, 83, 86] и амфениколов [84, 85] в продуктах питания животного происхождения.

Подавляющее число работ основано на применении КЗЭ, однако описаны более уникальные раз-

новидности метода, такие как капиллярная электрохроматография (КЭХ) и микроэмульсионная электрокинетическая хроматография (МЭЭКХ) [72, 76], что в значительной степени расширяет практические возможности КЭ.

В работе [72] для разделения и определения смеси семи фторхинолонов использовали метод КЭХ под давлением. Все аналиты разделяли с использованием подвижной фазы состава 5 мМ Na₂HPO₄ (рН 4.0), 11 мМ ДДСН, 0.01 об. % триэтанолamina и 27 об. % ацетонитрала. Анализ осуществляли при длине волны 287 нм и напряжении –10 кВ. Градуировочные характеристики линейны в диапазоне концентраций 1.0–50.0 мг/л для норфлоксацина, 2.5–50.0 мг/л для флорексацина, ципрофлоксацина и ломефлоксацина, 5.0–50.0 мг/л для эноксацина, офлоксацина и гатифлоксацина. Пределы обнаружения варьировались от 0.2 до 1.0 мг/л. Методика успешно реализована при анализе мышечной ткани рыбы. При использовании метода добавок средняя степень извлечения составила 81.6–97.6%.

Предложена и валидирована методика одновременной оценки содержания 12 сульфаниламидов в свинине методом КЗЭ-МС/МС [74]. Повышение эффективности электрофоретического разделения и чувствительности МС-детектирования достигнуто оптимизацией таких параметров, как состав и концентрация ФЭ, условия пробоподготовки и электрораспыления при использовании в качестве анализатора ионной ловушки, работающей в режиме мониторинга выбранной реакции. Извлечение целевых компонентов из мышечной ткани выполняли методом ЖЭ под давлением с применением горячей воды в качестве экстрагента при последующей очистке на патронах Oasis HLB. Пределы обнаружения (менее 12.5 мкг/кг) и определения (менее 46.5 мкг/кг) оказались ниже максимально допустимого уровня содержания сульфаниламидов в заявленной продукции, что указывает на значительный потенциал метода КЭ-МС/МС при определении антибактериальных веществ данного класса в продукции животного происхождения.

Методом МЭЭКХ осуществляли разделение смеси фуразолидона, фуралтадона, нитрофуразона и нитрофурантоина. Оптимизация условий разделения позволила предложить методику определения остаточных количеств антибиотиков нитрофуранового ряда в палтусе [76]. Особенность используемого метода заключается в сложности подбора состава ФЭ в силу его многокомпонентности, необходимой для формирования стабильной микроэмульсии. Предварительные исследования показали, что приемлемое электрофоретическое разделение аналитов происходило при ФЭ состава 0.82 мас. % октана, 2.48 мас. % ДДСН, 6.48 мас. % бутанола-1, 10 мМ

Таблица 5. Определение антибактериальных веществ методом капиллярного электрофореза

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|------------|---------------------------------|---|---|------------|
| <u>Фторхинолоны</u> : ципрофлоксацин, данофлоксацин, энрофлоксацин, сарафлоксацин | КЗЭ-ЛИФ | Молоко, свиные почки (ТФЭ) | 125 мМ фосфорная кислота, рН 2,8, 30 об. % метанола, капилляр 55 см × 75 мкм, 325 нм, +26 кВ, 15°C | 0.17–0.98 (молоко); 1.10–10.5 мкг/кг (почки) | [70] |
| <u>Фторхинолоны</u> : данофлоксацин, сарафлоксацин, ципрофлоксацин, марбофлоксацин, энрофлоксацин, дифлоксацин, оксолиновая кислота, флумеквин | КЗЭ-УФ, МС | Сырое коровье молоко (ТФЭ) | 70 мМ $\text{CH}_3\text{COONH}_4 - \text{NH}_3$, рН 9.1, капилляр 96 см × 50 мкм, 275 нм, 25 кВ, 25°C | 6–24 ppb (мкг/кг) | [71] |
| <u>Фторхинолоны</u> : гатилоксацин, ломефлоксацин, ципрофлоксацин, норфлоксацин, флороксацин, офлоксацин, эноксацин | КЭХ-УФ | Рыба (ТФЭ) | 5 мМ Na_2HPO_4 , рН 4.0, 11 мМ ДДСН, 0.01 об. % триэтиламина, 27 об. % ацетонитрила, капиллярная колонка 35 см × 75 мкм, 287 нм, –10 кВ | 0.2–1.0 мг/л | [72] |
| <u>Сульфаниламиды</u> : сульфаметазин, сульфамеразин, сульфадiazин, сульфадиметоксин, сульфаметизол, сульфатиазол | КЗЭ-МС | Молоко (ТФЭ) | 50 мМ ацетат аммония, рН 8.5, капилляр 70 см × 75 мкм, 20 кВ, 20°C, 5 мбар | 2–6 мкг/л | [73] |
| <u>Сульфаниламиды</u> : сульфатиазол, сульфадiazин, сульфаметоксипиридазин, сульфатуанидин, сульфаниламид, сульфадиметоксин, сульфациридин, сульфаклорпиридазин, сульфизоксазол, сульфасалазин, сульфабензамид, сульфацимидин | КЗЭ-МС/МС | Свинина (ЖЭ под давлением, ТФЭ) | 50 мМ ацетат аммония, рН 4.16, капилляр 75 см × 75 мкм, +23 кВ, 20°C | менее 12.5 мкг/кг | [74] |
| <u>Сульфаниламиды</u> : сульфаниламид, сульфатуанидин, сульфадiazин, сульфаметоксазол, сульфатиазол | МЭКХ-ФЛД | Молоко (ЖЖЭ, дериватизация) | 13.32 мМ Na_2HPO_4 , 6.67 мМ KN_2PO_4 , 40 мМ ДДСН, рН 7.5, капилляр 30.2 см × 75 мкм, 495 нм, 21 кВ, 25°C | 1.6–7.7 нмоль/л | [75] |
| <u>Нитрофураны</u> : фуразолидон, фуралтадон, нитрофуразон, нитрофурантион | МЭЭКХ-ДМД | Рыба (палтус) (ЖЭ) | 0.82% октана, 2.48% ДДСН, 6.48% бутанола-1, 10 мМ тетраборат натрия рН 9.7, капилляр 30 см × 50 мкм, 365 нм, 30 кВ, 25°C | 0.5–2 мкг/мл | [76] |

Таблица 5. Продолжение

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-----------|--|---|---------------------------------|--------------|
| Пенициллины: нафциллин, диклоксациллин, флоксациллин, оксациллин, ампициллин, пенициллин С, амоксициллин, пенициллин V, пиперациллин | КЗЭ-МС/МС | Вода, мясо птицы (ТФЭ) | 60 мМ ацетат аммония, рН 6.0, капилляр 96 см × 50 мкм, (220 нм), 30 кВ, 30°C | 0.18–0.26 мкг/л; 8–12 мкг/кг | [77] |
| Пенициллины: нафциллин, флоксациллин, оксациллин, диклоксациллин, ампициллин, амоксициллин, пенициллин G | КЗЭ-ДМД | Молоко, вода (ТФЭ, стэкинг) | 175 мМ Трис, рН 8.0, 20 об. % этанола, капилляр 56 см × 75 мкм, 220 нм, 25 кВ, 30°C | 2–10 мкг/л 0.08–0.80 мкг/л | [78] [79] |
| Тетрациклины: тетрациклин, окситетрациклин, доксициклин | КЗЭ-УФ | Мясо курицы (ТФЭ) | 20 мМ фосфат натрия, 2 мМ ЭДТА, 2.5 об. % 2-пропанола, рН 12.0, капилляр 41.7 см × 75 мкм, 360 нм, 14 кВ, 25°C | 61–89 мг/кг | [80] |
| Тетрациклины: окситетрациклин, хлортетрациклин, тетрациклин, доксициклин | МЭКХ-ДМД | Молоко (ТФЭ) | 50 мМ тетраборат натрия–50 мМ фосфат натрия, рН 8.5, 10 мМ ДДСН, капилляр 50 см × 75 мкм, 370 нм, 15 кВ, 23°C | 1.7–8.7 нг/мл | [81] |
| Аминогликозиды: канамицин А, амикацин, тобрамицин | КЗЭ-ЛИФ | Молоко (ЖЭ, дериватизация) | 50 мМ ацетат натрия, 0.5 мМ ЦТАБ, рН 5.0, (электрилит для дериватизации: 1.0 мМ нафталин-2,3-дикарбоксальдегид, 8 мМ 2-меркаптоэтанол в 35 мМ тетраборате натрия (рН 10.0), 30 об. % метанола), капилляр 60 см × 50 мкм (реакционный капилляр 19 см × 75 мкм), –15 кВ | (2.1–6.0) 10 ⁻⁵ г/л | [82] |
| Аминогликозиды: канамицин В, амикацин, неомицин В, паромомицин | МЭКХ-ЛИФ | Молоко (осаждение белков, ТФЭ) | 35 мМ тетраборат натрия, рН 9.2, 55 мМ ДДС, 20 об. % ацетонитрила, капилляр 50 см × 50 мкм, 20 кВ, 25°C | 3.0–6.0 мкг/л | [83] |
| Хлорамфеникол | КЗЭ-ЛИФ | Продукты питания животного происхождения (ТФЭ) | 20 мМ тетраборат натрия, 10 мМ Na ₂ HPO ₄ , рН 9.2, 1 мг/мл поли(N-изопропилакриламида), динамически модифицированный капилляр 21 см × 75 мкм, 488/520 нм, 20 кВ, 20°C | 0.0016 мкг/л | [84] |

Таблица 5. Продолжение

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|----------------------------|--|--|------------------|------------|
| <u>Сульфаниламиды</u> (сульфаметазин, сульфамеразин, сульфатиазол, сульфахлорпиразидин, сульфаметоксазол, сульфакарбамид, сульфатуанидин) и <u>амфениколы</u> (хлорамфеникол, тиаμφеникол, флорфеникол) | МЭКХ-УФ | Животная мышечная ткань (мясо) (ТФЭ) | 15 мМ тетраборат натрия, рН 9.3, 25 мМ ДДС, 20 об. % метанола, капилляр 57 см × 50 мкм, 200 нм, 22 кВ, 22°С | 20.8–26.1 нг/г | [85] |
| <u>Аминогликозиды</u> : гентамицин (С1, С1а, С2), неомицин, апрамицин, паромомицин, дигидрострептомицин, спектиномицин, стрептомицин | КЗЭ-МС/МС (ионная ловушка) | Мед (ТФЭ) | 200 мМ муравьиная кислота, 7 мМ раствор аммиака, рН 2.2, капилляр 90 см × 50 мкм, 25 кВ, 50 мбар, 25°С, ввод пробы 50 мбар × 90 с | 0.4–28.5 мкг/кг | [86] |
| <u>Сульфаниламиды</u> : сульфаниламид, сульфадиазин, сульфатиазол | КЗЭ-ХД | Пищевые продукты (свинина, курица, молоко) (ЖЭ, ТФЭ) | 12 мМ тетраборат натрия, рН 9.5, 1.5 мМ люминола, 0.06 мМ Ag(III), 15 мМ NaOH, капилляр внутр. диаметром 50 мкм, 18 кВ, 25°С, гидростатический ввод пробы 18 с | 0.65–3.14 мкг/мл | [87] |
| <u>Тетрациклины</u> : хлортетрациклин, доксициклин, окситетрациклин, тетрациклин | КЗЭ-ДМД | Молоко (ТФЭ, стэкинг) | 30 мМ фосфат натрия, 2 мМ ЭДТА-Na ₂ , 2% пропанола-2, рН 12.00, капилляр 41.7 см × 75 мкм, 14 кВ, 25°С, 360 нм, ввод пробы 5 p.s.i. × 180 с | 18.6–23.8 мкг/л | [88] |
| <u>Тетрациклины</u> : метациклин, доксициклин, тетрациклин, 4-эпитетрациклин, миноциклин, демеклоциклин, хлортетрациклин; <u>хинолоны</u> : оксолиновая кислота, флулмеквин, ципрофлоксацин, данофлоксацин, эндофлоксацин, марбофлоксацин, сарафлоксацин, дифлоксацин | КЗЭ-ВПМС (Q-TOF) | Молоко (ТФЭ, стэкинг) | 75 мМ ацетат аммония, 2.5 мМ ЭДТА, рН 9.0, капилляр 90 см × 50 мкм, +24 кВ, 25°С, ввод пробы 50 мбар × 100 с | 1.5–9.6 мкг/кг | [89] |

Обозначения: ХД – хемиллюминесцентный детектор.

тетрабората натрия (рН 9.7). Время регистрации ЭФГ составило 8 мин, что также обусловлено применением кварцевого капилляра эффективной длиной 30 см и внутренним диаметром 50 мкм. При апробации методики после ЖЭ образцов рыбы с добавкой нитрофуранов степени извлечения варьировались от 97 до 104%.

Предложен многокомпонентный скрининг семи сульфаниламидов и трех антибиотиков амфениколового ряда в мясе с помощью метода МЭКХ-УФ [85]. Выделение и концентрирование аналитов из образцов мышечной ткани проводили методом ТФЭ на картриджах C_{18} после осаждения белков ацетонитрилом. Пределы обнаружения и определения составили 1.3–7.8 нг/г и 4.5–26.1 нг/г соответственно. Применение метода добавок позволило установить, что степени извлечения антибиотиков сульфаниламидного и амфениколового рядов варьировались от 86.4 до 109.4%. Разработанная методика пригодна для одновременного определения остаточных количеств антибактериальных веществ в мясе птицы с общим временем электрофоретического разделения менее 8 мин.

Пестициды – химические средства борьбы с вредителями и болезнями растений. Рассматривая возможности метода КЭ для оценки содержания остаточных количеств пестицидов в продуктах питания, необходимо отметить его значительный потенциал для определения полярных (термолабильных) аналитов различных классов. Однако это не исключает возможности определения неполярных и летучих пестицидов при использовании МЭЭКХ или неводного капиллярного электрофореза (НВКЭ), который в настоящее время пока мало распространен, несмотря на его существенные преимущества. При мониторинговых исследованиях объектов окружающей среды в сравнении с анализом пищевой продукции электрофоретические методы распространены гораздо шире [90].

Основные разновидности метода КЭ используют для определения неоникотиноидов [91] (табл. 6), фосфорорганических соединений [92, 97, 98, 102], карбаматов [99–101] и различных комбинарованных смесей [93–96, 103] в напитках и продуктах питания растительного происхождения.

Разработаны методики, основанные на ТФЭ или сорбционной экстракции на магнитную мешалку в сочетании с МЭКХ и ДМД, для одновременной экстракции и последующего определения акринатрина, битертанола, ципроконазола, флудиоксонила, флутриафола, миклобутинала, пирипроксифена и тебуконазола в овощах и фруктах [94]. В ФЭ состава 6 мМ тетраборат натрия и 75 мМ холат натрия (рН 9.2) наблюдали наилучшие результаты разделения. При ТФЭ сте-

пени извлечения пестицидов варьировались в диапазоне 40–106%.

Исследована возможность комбинированного использования твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) и различных вариантов предварительного концентрирования в режиме реального времени в сочетании с методом КЗЭ-УФ для одновременного определения смеси пяти пестицидов в воде и соках [96]. Приведена сравнительная характеристика различных вариантов стэкинга, по результатам которой стэкинг с переключением полярности и удалением матрицы обеспечивает наиболее чувствительное определение (увеличение аналитического сигнала до 272 раз по сравнению с обычным вводом пробы). В дальнейшем оптимизированные условия внутрикапиллярного концентрирования применяли совместно с ТФМЭ для определения пестицидов в воде, яблочном и апельсиновом соках. В качестве сорбента для проведения ТФМЭ использовали поли(диметилсилоксан)/дивинилбензол (60 мкм). Применение офлайн и онлайн концентрирования позволило определить цирмазин, пирифенокс, пиримикарб, ципродинил и пириметанил на уровне до 2.5 мг/л в воде и 3.1 мг/л в соках.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Полифенолы и фенольные соединения. Полифенолы – класс биологически активных соединений растительного происхождения, характеризующихся присутствием в молекуле более одной фенольной группы -ОН. Полифенолы подразделяются на танины и фенилпропаноиды.

Особенности условий электрофоретического разделения смесей полифенолов и фенольных соединений обусловлены физико-химическими свойствами представителей данных классов химических веществ. Слабый кислотный характер определяемых компонентов позволяет разделять и детектировать анионные формы фенольных соединений методом КЗЭ при использовании основных ФЭ (табл. 7). Медленно мигрирующие анионы в этом случае регистрируют на электрограмме после пика ЭОП.

В работе [104] предложена экспрессная методика определения галловой кислоты (ГК) в коньяке методом КЗЭ, которая обеспечивает идентификацию и оценку содержания аналита в диапазоне концентраций 0.3–50 мг/л. В данных условиях электромиграции ГК не мешают содержащиеся в коньяке сопутствующие (маркерные) вещества, такие как сиреневый альдегид, ванилин и др. Время анализа одной пробы при выбранных условиях составило 7 мин.

Таблица 6. Определение пестицидов методом капиллярного электрофореза

| Определяемые пестициды | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-------------|--|--|-----------------------------------|------------|
| Неоникотиноиды: имидаклоприд, ацетамиприд, тиаметоксам, тиаклоприд, нитенпирам, клотианидин, динотефуран | МЭКХ-УФ | Овощи, фрукты (QuEChERS) | 10 мМ тетраборат натрия, 30 мМ ДДСН, 10 об. % ацетонитрила, капилляры 65 (50) см × 50 (75) мкм, 25 кВ, 268 нм, 20°C, ввод пробы 30 мбар × 10 с | 0.01–0.04 (0.08–0.25) мг/кг | [91] |
| Фосфорорганические пестициды: глифосат, аминотил-фосфоновая кислота | КЗЭ-УФ | Растительное масло (ЖЭ, ТФЭ, дериватизация) | 50 мМ тетраборат натрия, капилляр 50 см × 75 мкм, 25 кВ, 210 нм, 25°C, ввод пробы 5 мбар × 10 с | 0.05 и 0.005 мг/л (в растворе) | [92] |
| Тиабендазол, процимидон | КЗЭ-МС | Фрукты, овощи (ТФЭ, стэкинг) | 12 мМ формиат аммония, 20 мМ муравьиная кислота, рН 3.5, 2 об. % метанола, капилляр 150 см × 75 мкм, 30 кВ, 25°C | 0.005 и 0.05 мг/кг | [93] |
| Флутриафол, ципроконазол, миклбутанил, тебуконазол, акринактрин, бигертанил, флудиоксонил, пирипроксифен | МЭКХ-ДМД | Фрукты, овощи (ТФЭ/SBSE) | 6 мМ тетрабората натрия, 75 мМ холат натрия, рН 9.2, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 214 нм, 25°C | 0.2–0.5 мг/кг | [94] |
| O-фенилфенол, иоксинил, галоксифол, ашифлуорфен, пиклорам | КЗЭ-МС (УФ) | Фрукты (ЖЭ, ТФМЭ) | 32 мМ формиат аммония /муравьиная кислота, рН 3.1, капилляр 60 см × 75 мкм, 25 кВ, 15°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 10 с (4 мМ формиат аммония /муравьиная кислота, рН 3.1, капилляр 50 см × 75 мкм, 25 кВ, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 10 с) | 0.02–5 мг/кг | [95] |
| Циромазин, пирифенокс, пиримикарб, ципродинил, пириметанил | КЗЭ-УФ | Пищевая продукция (вода, соки) (ТФМЭ, стэкинг) | 0.4 мМ ЦТАХ, 0.4 М уксусная кислота, рН 4, 5 об. % 2-пропанола, капилляр 50 см × 50 мкм, 22 кВ, 214 нм, 25°C, ввод пробы 20 р.с.и. × 6 с | 2.5–47.0 мкг/л | [96] |

Таблица 6. Окончание

| Определяемые пестициды | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|----------------|--|--|----------------------------------|------------|
| Глифосат, аминотетилфосфоновая кислота (АМФК) (<i>N</i> -ацетилглифосат, <i>N</i> -ацетил АМФК, трифторуксусная кислота, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота, глюфосинат, 3-(метилфосфинико)пропионовая кислота, оксамовая кислота) | КЭЭ-МС (Q-TOF) | Пиво (дегазация УЗ) | 175 мМ муравьиная кислота, рН 2.8, капилляр 65 см × 50 мкм, –30 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 5 с | менее 5 мкг/л | [97] |
| Глифосат | КЭЭ-УФ | Чай (ТФЭ) | 40 мМ ацетатный буферный раствор, рН 5.0, 5 мМ CuSO ₄ , модифицированный (сульфированный) капилляр 40 см × 50 мкм, +15 кВ, 250 нМ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 2 мкг/л | [98] |
| Карбаматы: метолкарб, карбарил, метомил, алдикарб, карбофуран, изопрокарб, пиримикарб | КЭЭ-ЭХД | Овощи (ЖЭ, ТФМЭ) | 40 мМ фосфатный буферный раствор, 45 мМ NaCl, 25 мМ ЦД, рН 6.5, капилляр 40 см × 25 мкм, 17 кВ | 0.1–0.5 мкг/л | [99] |
| <i>N</i> -Метилкарбаматы: пропокур, карбофуран, 3-гидроксикарбофуран, карбарил, бендиккарб | КЭЭ-АД | Овощи (ЖЭ) | 50 мМ ББР, рН 9.8, капилляр 80 см × 25 мкм, +21.0 кВ, электрокинетический ввод пробы +21.0 кВ × 10 с, потенциал электрода (Ag/AgCl) + 0.85 В | (1.50–2.50) × 10 ⁻⁸ М | [100] |
| Карбаматы: метиокарб, фенокарб, диетофенкарб, карбарил, изопрокарб, тсумацил | МЭХ-ДМД | Яблоки (ЖЭ, ДЖЖМЭ, свипинг) | 10 мМ H ₃ PO ₄ , рН 2.5, 50 мМ ДДСН, 25% метанола, капилляр 40 см × 75 мкм, –20 кВ, 20°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 240 с | 2.0–3.0 нг/г | [101] |
| Фосфорорганические пестициды: диметоат, трихлорфон, глифосат | МЭХ-ИСП-МС | Овощи (ЖЭ, УЗ) | 150 мМ Na ₂ B ₄ O ₇ , 50 мМ H ₃ BO ₃ , 20 мМ ДДСН, рН 8.5, капилляр 60 см × 75 мкм, 15 кВ, 25°C, ввод пробы 20 с | 0.05–0.07 мкг/мл | [102] |
| Тиабендазол, аминакарб, имазаил, агразин, метзахлор, метасурон, карбофуран, метосулам, имазапир | КЭЭ-ИЭС-МС/МС | Пищевые продукты (кукуруза) (QuEChERS) | 0.1 М муравьиная кислота, рН 2.4, модифицированный поливиниловым спиртом капилляр 58 см × 50 мкм, 28 кВ, 25°C, ввод пробы 100 мбар × 12 с | 0.03–0.28 мкг/кг | [103] |

Обозначения: SBSE – stir-bar sorptive extraction (сорбционная экстракция на магнитную мешалку), ЭХД – электрохемилюминесцентный детектор, ИА – иммуноанализ.

Таблица 7. Определение полифенолов и фенольных соединений в продуктах питания методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-------------|--|--|--------------------------|------------|
| Галловая кислота | КЗЭ-УФ | Коньяк | 5 мМ ББР, рН 9.2, капилляр 50 см × 75 мкм, 280 нм, 25 кВ, 25°C, ввод пробы 30 мбар × 5 с | 0.18 мг/л | [104] |
| Изофлавоны: генистеин и даидзеин (фитоэстрогены) | КЗЭ-ЭХД | Соя, порошковое соевое молоко (ЖЭ, УЗ) | 100 мМ ББР (Na ₂ B ₄ O ₇ -NaOH), рН 11.0, капилляр 65 см × 25 мкм, 12 кВ, ввод пробы 12 кВ × 6 с, потенциал электрода +0.70 В | 1 × 10 ⁷ г/мл | [105] |
| Катехины: (+)-катехин, (-)-эпикатехин, (-)-эпикатехин галлат, (-)-эпигаллокатехин, (-)-галлокатехин галлат, (-)-эпигаллокатехин галлат, галловая кислота и кофеин | ОП МЭХ-УФ | Черный и зеленый чай (ЖЭ, УЗ) | 10 мМ ацетатно-цитратный буферный раствор, рН 2.0, 120 мМ ДДС, капилляр 55 см × 50 мкм, 200 нм, 20°C, 25 кВ | 1 мг/л | [106] |
| Катехины и теафлавины: (+)-катехин, катехин галлат, (-)-эпикатехин, эпикатехин-3-галлат, эпигаллокатехин, эпигаллокатехин-3-галлат, теафлавин, теафлавин-3-моногаллат и теафлавин-3,3'-галлат; кофеин, аденин, теобиллин, кверцетин, галловая, кофейная кислоты | КЗЭ-ДМД | Черный и зеленый чай (ЖЭ) | 200 мМ борная кислота (рН 7.2), 10 мМ КН ₂ РО ₄ (рН 4.2), 4.5 мМ β-ЦД, 27.5 об. % ацетонитрила, капилляр 40 см × 50 мкм, 205 нм, 25 кВ, 30°C | 0.05 и 0.5 мкг/мл | [107] |
| Фенолы и полифенолы: пирозол, 2,3-дигидроксифенилэтанол, олеуропеин гликозид, гидрокситирозол, дигидрокофейная, коричная, 4-гидроксифенилуксусная, гентизиновая кислота, таксифолин, сиреневая кислота, феруловая кислота, лютеолин, о-кумаровая кислота, <i>l</i> -кумаровая кислота, кверцетин, ванилиновая, 4-гидроксифенозойная, кофейная, 3,4-дигидроксифенилуксусная, галловая, протокатеховая кислоты | КЗЭ-УФ, ДМД | Оливковое масло (ЖЖЭ) | 45 мМ тетраборат натрия, рН 9.6, капилляр 40 см × 50 мкм, 200 нм, 27 кВ, 30°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 3 с | 1 мкг/мл | [108] |

Таблица 7. Продолжение

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|------------|--------------------------------------|--|---|------------|
| (-)-Эпикатехин, (+)-катехин, <i>транс</i> -ресвератрол | КЗЭ-ЭХД | Красное вино | 100 мМ ББР, рН 9.2, капилляр 70 см × 25 мкм, 12 кВ, ввод пробы 12 кВ × 6 с, потенциал электрода +0.85 В | $(2-5) \times 10^{-7}$ г/мл | [109] |
| Ресвератрол, нарингенин, рутин, хлорогеновая кислота, аскорбиновая кислота, мирицетин | КЗЭ-ЭХД | Томаты (ЖЭ, УЗ) | 50 мМ ББР, рН 8.7, капилляр 80 см × 25 мкм, 16 кВ, ввод пробы 16 кВ × 8 с, потенциал электрода +0.90 В | 1×10^{-8} – 2×10^{-7} г/мл | [110] |
| Кемпферид, кверцетин 3',3'-диметилловый эфир, кверцетин 7,3'-диметилловый эфир, моногаллоил, мирицетин, кемпферол, пинобаксин, пиноцембрин, кризин | КЗЭ-ИЭС-МС | Мёд | 100 мМ ацетат аммония, 10 об. % 2-пропанола, рН 10.0, капилляр 100 см × 50 мкм, 20 кВ, ввод пробы 0.5 р.с.i. × 20 с | — | [111] |
| <i>транс</i> -Ресвератрол, (+)-катехин, коричная, хлорогеновая, феруловая, кумаровая кислоты, кверцетин, морин, кофейная, галловая кислоты | КЗЭ-УФ | Ягоды (ЖЭ, УЗ, ТФЭ) | 35 мМ тетраборат натрия, рН 9.3, 5 об. % метанола, капилляр 39 см × 50 мкм, 20 кВ, 210 нм, 25°C | 0.42–1.32 мкг/мл | [112] |
| Гесперидин, нарингин, гесперидин, нарингенин, рутин, аскорбиновая кислота | КЗЭ-ЭХД | Грейпфрут (кожура и сок) (ЖЭ, УЗ) | 60 мМ ББР, рН 9.0, капилляр 75 см × 25 мкм, 12 кВ, электрокинетический ввод пробы 12 кВ × 6 с, потенциал электрода +0.95 В | 1.4×10^{-7} – 1.0×10^{-6} г/мл | [113] |
| Апигенин, байкалеин, нарингенин, лутеолин, гесперетин, галангин, кемпферол, кверцетин, мирицетин | КЗЭ-УФ | Виноградное вино (ТФЭ) | 35 мМ ББР, рН 8.9, капилляр 45 см × 75 мкм, 15.4 кВ, 250 нм | 0.03–0.60 мкг/мл | [114] |
| Теанин, кофеин, аскорбиновая кислота, (-)-эпикатехин, (-)-эпигаллокатехин, (-)-эпикатехин галлат, (-)-эпигаллокатехин галлат (определение качества чая) | МЭКХ-ДМД | Чай (зеленый, черный, улун) (ЖЭ, УЗ) | 80 мМ ББР, рН 8.4, 50 мМ ДДС, капилляр 70 см × 75 мкм, 25 кВ, 194 и 270 нм | — | [115] |
| Галловая, кофейная, сириговая кислоты, кемпферол, кверцетин, мирицетин | КЗЭ-ДМД | Красное вино (ЖЖЭ) | 20 мМ тетраборат натрия, 10 об. % MeOH, рН 9.0, капилляр 40 см × 50 мкм, 25 кВ, 280 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 5 с | 1.59–2.24 мг/л | [116] |

Таблица 7. Продолжение

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|----------|-------------------------------------|--|--------------------|------------|
| Пирогаллол, гомогентизиновая, феруловая, коричная, гентизиновая, <i>п</i> -кумаровая, <i>п</i> -гидроксibenзойная, кофейная, галловая, 3,4-гидроксibenзойная кислоты | КЗЭ-ДМД | Грибы (гидролиз) | 175 мМ борная кислота, рН 8.5, капилляр 72 см × 50 мкм, 30 кВ, 210 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 5 с | 0.12–0.80 мг/л | [117] |
| Тирозол, (+)- пинорезинол, гликозид олеуропеина, гидрокситирозол, коричная, синапиновая, сирингиновая, феруловая, <i>о</i> -кумаровая кислоты, апигенин, <i>п</i> -кумаровая кислота, лютеолин, ванилиновая, <i>п</i> -гидроксibenзойная, кофейная, галловая, 3,4-дигидроксibenзойная кислоты | КЗЭ-ДМД | Оливковое масло экстра отжима (ЖЖЭ) | 101.3 мМ борная кислота, рН 9.15, капилляр 72 см × 50 мкм, 30 кВ, 210 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 Па × 5 с | 0.60–2.50 мг/л | [118] |
| Нарингин, рутин, карнозиновая кислота, апигенин, кверцетин, морин, дихориновая кислота | КЗЭ-ДМД | Пищевые продукты (ЖЭ/ЖЖЭ, стэкинг) | 20 мМ ББР, рН 9.2, капилляр 56 см × 50 мкм, 16 кВ, 214 нм, 25°C, ввод пробы 100 мбар × 20 с | 0.003–0.086 мкг/мл | [119] |
| Фенольные кислоты: кофеиновая, галловая, коричная, феруловая, хлорогеновая, сиринговая, ванилиновая, бензойная, <i>п</i> -гидроксibenзойная, 2,4-дигидроксibenзойная, <i>о</i> -кумаровая, <i>п</i> -кумаровая и <i>п</i> -кумаровая кислоты | КЗЭ-ДМД | Растительное масло (ЖЖМЭ) | 25 мМ тетраборат натрия, рН 9.15, 5 об. % MeOH, капилляр 40 см × 50 мкм, 30 кВ, 200 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 4 с | 0.017–0.16 мг/л | [120] |
| Флавоноиды: рутин, кверцетин, кемпферол, мирисетин | КЗЭ-ДМД | Мед (ЖЭ) | 20 мМ ББР, рН 8.4, капилляр 32 см × 50 мкм, 25 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 15 с | 1.17–1.76 мг/л | [121] |

Таблица 7. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|----------|--|--|--|------------|
| 3,4-Диметоксикоричная кислота, хризин, 4-(диметиламино)бензойная, коричная, бензойная, салициловая кислоты, гесперетин, нарингенин, камфорная, феруловая, кофейная, <i>o</i> -кумаровая, ванилиновая, <i>l</i> -кумаровая, протокатеховая кислоты | КЗЭ-МС | Мед (ТФЭ) | 0.5 М раствор NH_3 , рН 11.4, капилляр 90 см \times 50 мкм, 30 кВ, ввод пробы 50 мбар \times 4 с | 0.004–1.9 мг/л | [122] |
| <u>Антиоксиданты</u> : катехин, рутин, феруловая кислота, <i>o</i> -дигидроксibenзол, хлорогеновая, кофейная, галловая, протокатеховая кислоты | КЗЭ-АД | Кофе (ЖЭ) | 80 мМ H_3BO_3 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, рН 8.4, капилляр 75 см \times 2.5×10^{-5} м, 16 кВ, ввод пробы 16 кВ \times 8 с, потенциал электрода +0.95 В | 6.0×10^{-8} – 3.6×10^{-7} г/мл | [123] |
| <u>Антиоксиданты</u> : протокатеховая, салициловая, <i>l</i> -гидроксibenзойная, ванилиновая, сиреневая, <i>l</i> -кумаровая, феруловая, синалиновая кислоты | КЗЭ-ДМД | Мука (кукурузная, пшеничная, ячменная, гороховая) (ЖЭ, УЗ) | 125 мМ борная кислота, 48.6 мМ Na_2HPO_4 , 0.002 мас. % бромид гексадиметрина (полибрена), 2.5 мМ α -ЦД, рН 7.5, капилляр 40 см \times 75 мкм, –15 кВ, 280 нм, 20°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. \times 2 с | 0.04–0.07 мг/л | [124] |
| Гесперетин, акацетин, диосметин, феруловая кислота, апигенин, лютеолин, розмариновая, кофейная кислоты | КЗЭ-ЭХД | Розмарин (ЖЭ, УЗ) | 80 мМ ББР, рН 9.0, капилляр 75 см \times 25 мкм, 16 кВ, электрокинетический ввод пробы 16 кВ \times 8 с, потенциал электрода +0.90 В | 2×10^{-7} 1 $\times 10^{-6}$ г/мл | [125] |
| (–)-Эпикатехин, (+)-катехин, кемпферол, кверцетин, нарингенин, феруловая, <i>l</i> -кумаровой кислоты | НВКЭ-ДМД | Рис (ЖЭ, стэкинг) | 20 мМ ББР, рН 9.0, 5% ацетонитрила в метаноле, капилляр 60 см \times 50 мкм, +30 кВ, 217 нм, 30°C, ввод пробы 50 мбар \times 30 с | 0.006–0.19 мкг/л | [126] |

Обозначения: СФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция; ЭХД – электрохимическое детектирование; ОП – обращенная полярность; ИЭС – ионизация электро-спреем.

Для определения полифенольных антиоксидантов и алкалоидов (кофеин) в черном и зеленом чае в работе [106] проведена сравнительная оценка методов капиллярного электрофореза: КЗЭ, МЭКХ и МЭЭКХ. Для пробоподготовки образцов чая использовали экстракцию чайного листа (навеска 200 мг) горячей дистиллированной водой (80–90°C) с последующей обработкой ультразвуком. Показано, что для одновременного экспрессного определения катехинов и кофеина предпочтителен метод МЭКХ с обращенной полярностью. Предел обнаружения аналитов составил 1 мг/л.

С использованием метода КЗЭ возможна оценка антиоксидантного профиля оливкового масла первого отжима [108]. Фенольные соединения являются мощными антиоксидантами, содержание которых во многом определяет биологическую ценность оливкового масла в средиземноморской диете. Для извлечения полярных аналитов использовали метод жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) смесью метанол–вода (60 : 40) в присутствии гексана для удаления жировой фазы продукта. Методика удобна для оценки содержания фенольных соединений в оливковом масле на разных этапах производства и для сравнения различных сортов масла.

Белки (аминокислоты, АК) в значительной степени определяют биологическую ценность продуктов питания. В настоящее время определению протеиногенных АК в комбикормах и сырье для их производства посвящено значительное количество работ и методик [12, 13]. Все они базируются на схожих принципах: проведение гидролиза и реакции дериватизации, использование макроциклических агентов в составе ФЭ или хиральных селекторов при разделении оптических изомеров. Число работ, посвященных определению белков и АК в продуктах питания, ограничено (табл. 8).

Предложены методики определения недериватизированных АК, основанные на использовании метода КЗЭ в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием при электрораспылительной ионизации (МС-ИЭС) [127, 128]. Для разделения аналитов в протонированной форме применяли ФЭ с низким значением рН. После серии предварительных исследований установлено, что максимальная чувствительность определения достигнута при использовании в качестве ФЭ 5 мМ раствора ацетата аммония в 50%-ной (по объему) смеси метанол–вода. При данных электрофоретических условиях аминокислоты разделяются достаточно грубо, однако особенно при масс-спектрометрии обеспечивают селективное детектирование протонированных молекул. Пределы обнаружения аминокислот составили от 0.3 до 1.1 мкмоль/л. Время полного разделения

смеси 19 свободных АК не превышало 17 мин. Следует отметить, что методику отличает простота, экспрессность и селективность по сравнению с традиционными методами, она может быть применена для определения свободных АК в соевом соусе.

Сепарационные возможности метода КЭ позволяют использовать его для видовой идентификации рыбы [129]. Описано КЗЭ-определение белков саркоплазмы при низком уровне рН фонового электролита (рН 2.44). Саркоплазматические белки характеризуются значениями рН выше величины рН применяемого ФЭ, что обеспечивает их разделение в форме медленно мигрирующих катионов. Реализуемый принцип отличает простая пробоподготовка, которая заключается в получении водных экстрактов мышечной ткани восьми видов камбаловых рыб. Приемлемое разрешение и воспроизводимость наблюдаются при низкой концентрации белка (0.1 мг/мл) в анализируемых экстрактах. Установлено, что КЗЭ-профили белковой фракции специфичны для каждого вида и могут быть использованы для целей дифференциации и идентификации. Время регистрации ЭФГ составило 35 мин.

Установлено, что непротеиногенные (небелковые) АК присутствуют в пищевых продуктах в виде маркеров, образующихся при переработке сырья, в качестве промежуточных продуктов метаболизма или в качестве добавок для повышения питательных и функциональных свойств готовой продукции. Этот факт обуславливает значительный интерес к их определению в пищевых продуктах, поскольку содержание АК может свидетельствовать об их качестве и безопасности. В работе [137] представлен всесторонний обзор последних достижений в развитии аналитических методологий (хиральных и ахиральных) с использованием метода КЭ, в том числе реализованного на микроципах, для оценки содержания непротеиногенных АК в различных образцах пищевых продуктов.

Пищевые добавки (консерванты, подсластители, органические кислоты) – вещества, добавляемые в технологических целях в пищевые продукты в процессе производства, упаковки, транспортировки или хранения для придания им желаемых свойств.

Рассматриваемая группа органических соединений очень обширна, к ним следует отнести и синтетические пищевые красители, однако в рамках данного обзора они выделены в отдельную группу. Учитывая преимущественно кислотный характер указанных аналитов, при разделении их смесей используют главным образом метод КЗЭ (табл. 9). При этом многообразии подходов, реализуемых в системах КЭ, позволяет определять анионные компоненты как при отри-

Таблица 8. Определение белков и аминокислот в продуктах питания методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|------------------|---|---|------------------------|------------|
| Глицин, аланин, серин, пролин, валин, треонин, изолейцин, лейцин, аспарагин, аспарагиновая кислота, лизин, глутаминовая кислота, метионин, гистидин, фенилаланин, аргинин, тирозин, триптофан, цистин (19 АК) | КЗЭ-МС-ИЭС | Соевый соус, саке, пиво | 5 мМ ацетат аммония в 50 об. % смеси метанол–вода, капилляр 100 см × 50 мкм, 30 кВ, 20°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 0.3–1.1 мкмоль/л | [127] |
| Глицин, аланин, серин, пролин, валин, треонин, изолейцин, лейцин, аспарагин, аспарагиновая кислота, лизин, глутамин, глутаминовая кислота, метионин, гистидин, фенилаланин, аргинин, тирозин, триптофан, цистин (20 АК) | КЗЭ-МС-ИЭС | Детское питание | 300 мМ муравьиная кислота, капилляр 70 см × 50 мкм, +20 кВ, ввод пробы 50 мбар × 12 с | 0.1–1.8 мг/л | [128] |
| Цитохром, лизоцим, альбумин, кональбумин (видовая идентификация рыб) | КЗЭ-УФ | Рыба (ЖЭ) | 30 мМ фосфатный буферный раствор, рН 2.44, 214 нм, 25°C, градиент потенциала: 1) 0.17 мин с 0 до 10 кВ; 2) 22 мин с 10 до 15 кВ; 3) 1 мин с 15 до 25 кВ | – | [129] |
| Орнитин, пролин и глутамин | КЗЭ-УФ (косвен.) | Гаитянский соевый соус, пиво, тоник | 5 мМ <i>l</i> -аминобензолсульфоновая кислота, 10 мМ KH_2PO_4 (рН 11.5), 12 кВ, 254 нм | 6.78, 8.71 и 7.86 мг/л | [130] |
| <i>L</i> -лизин, <i>L</i> -гистидин, <i>L</i> -аспаргат, <i>L</i> -цистеин, <i>L</i> -триптофан, <i>L</i> -серин, <i>L</i> -фенилаланин, <i>L</i> -глицин, <i>L</i> -валин, <i>L</i> -аланин, <i>L</i> -лейцин, <i>L</i> -изолейцин, <i>L</i> -треонин, <i>L</i> -метионин, <i>L</i> -пролин, <i>L</i> -глутаминовая кислота (16 АК) | КЗЭ-УФ | Пиво (дегазация, свипинг) | 50 мМ CuSO_4 , рН 4.40, капилляр 65 см × 50 мкм, 22.5 кВ, 254 нм, ввод пробы 50 мбар × 12 с | 0.13–0.25 мг/мл | [131] |
| Аланин, аспарагин, глутамин, пролин, серин, валин (свободные АК) | КЗЭ-ДМД | Пищевые продукты (картофель, баклажан, нут, мука) (ЖЭ, дериватизация) | 100 мМ ББР, рН 9.7, капилляр 30 см × 50 мкм, 25 кВ, 475 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 р.s.i. × 10 с | 0.32–0.56 мг/л | [132] |

Таблица 8. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|---------------------------|-------------------------------------|---|-------------------------------|------------|
| Лейцин, изолейцин, валин (АК с разветвленной цепью) | КЗЭ-ДМД (прям. и косвен.) | Спортивные пищевые добавки | Прямое определение: 40 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 40 мМ β -ЦД, рН 10.2, 195 нМ; Косвенное определение: 2 мМ Na_2HPO_4 , 10 мМ <i>l</i> -аминосалициловая кислота, 40 мМ β -ЦД, рН 12.2, 264 нМ; капилляр 50 см \times 75 мкм, 15 кВ, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. \times 5 с | 24.6–37.2 мкМ 7.3–11.8 мкМ | [133] |
| Миофибрилярные (53) и саркоплазматические (56) белки (10–225 кДа) | КГЭ-ДМД | Мясо свинины (ЖЭ) | ДДСН гель-буфер (100 мМ Трис-НСI, рН 9.0, 1% ДДСН), капилляр 24.5 см \times 50 мкм, –16.5 кВ, 220 нм, 25°C, ввод пробы –5 кВ \times 20 с | – | [134] |
| Пептиды и белки (в том числе казеины) | КЗЭ-УФ | Молочные продукты (ЖЭ) | Белки и пептиды с большой молекулярной массой: 4 мМ мочевины, 20 мМ цитрат-ионы, 10 М фосфат-ионы, 0.1 мас. % гидроксипропилметилцеллюлозы, рН 3.3, модифицированный капилляр с гидрофильным покрытием 57 \times 75 мкм, 214 нм, 38°C, 281 или 316 В/см; Пептиды с малой молекулярной массой: 20 мМ цитрат натрия, 10 М фосфат-ионы, рН 8.8, капилляр 47 или 57 см \times 75 мкм, 200 нм, 40°C, 255 В/см | – | [135] |
| Белки-аллергены: Ага h1, Ага h2, Ага h3, Ага h6 (картирование белков) | КЗЭ-ДМД | Арахис (лиофилизированный экстракт) | 100 мМ фосфорная кислота, 50 мМ Трис, 10 мМ глицин, 6 мг/мл PS-80, рН 2.29, капилляр 24.5 см \times 50 мкм (из плавленого кварца; с PVA-покрытием; с многослойным ионно-полимерным покрытием), 200 нм, 40°C, 15 кВ, ввод пробы 50 мбар \times 5 с | – | [136] |

Обозначения: ИЭС – ионизация электросремы, КГЭ – капиллярный гель-электрофорез.

цательной полярности высоковольтного блока в присутствии модификатора ЭОП [20, 139–143, 145, 147, 149, 150, 152, 153, 155, 156], так и при положительной полярности благодаря использованию высокощелочных фоновых электролитов [23, 138, 142, 144, 146, 148, 151, 154]. Невозможность прямого спектрофотометрического определения неароматических компонентов ввиду отсутствия хромофорных групп в их составе удается преодолеть за счет применения косвенного детектирования [20, 141–143, 145, 147, 149, 151, 155, 156] или иных специфических и высокочувствительных способов обнаружения [139, 146, 152–154].

Предложен простой по составу ФЭ и способ определения органических кислот (щавелевой, винной, лимонной, яблочной, молочной, янтарной, уксусной) в винах методом КЗЭ в сочетании с косвенным спектрофотометрическим детектированием [141]. Отмечено, что неорганические анионы не мешают определению анионов органических кислот. Проанализированы образцы фальсифицированных и натуральных вин на содержание заявленных аналитов. Пределы обнаружения варьировались от 1 до 10 мг/л для различных алифатических кислот. Градуировочные характеристики линейны при коэффициенте корреляции >0.99 вплоть до концентрации 1000 мг/л при вводе пробы от 200 до 1500 мбар · с.

Подобный принцип использован в работе [145] для определения смеси органических кислот (лимонной, винной, молочной, уксусной, янтарной и яблочной) в более широком ассортименте пищевой продукции (сок, соевый соус, вино). Электрофоретическое разделение проводили в немодифицированном кварцевом капилляре длиной 100 см и внутренним диаметром 75 мкм при использовании ФЭ состава 0.5 мМ Anion-TV (модификатор ЭОП) и 5 мМ фталат калия (рН 7.0). Применение капилляра большего диаметра обеспечивает более высокую концентрационную чувствительность анализа. Предел обнаружения составил 1 мкг/мл. Применяемый подход нашел отражение и в стандартизованных методиках [20] за счет простоты аппаратного оформления, отсутствия дополнительных стадий дериватизации, доступности используемых реактивов и материалов.

Использование чувствительных методов детектирования при электрофоретическом определении подсластителей рассмотрено в работе [146]. Групповое определение аспартама, цикламата, сахарина и ацесульфам К проводили методом КЗЭ с КД в безалкогольных напитках и заменителях сахара. Методика характеризуется простой пробоподготовкой, которая заключалась в разбавлении жидких продуктов или растворении твердых образцов в дистиллированной воде. В качестве внутреннего стандарта для оценки каче-

ства проведения исследований применяли НЕПЕС (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновую кислоту).

Актуальной является тенденция к миниатюризации и увеличению экспрессности методик, которая продемонстрирована в работе [139]. Рассмотрено разделение и определение консервантов (бензоат- и сорбат-ионов) и витамина С (в присутствии ацетат- и лактат-ионов) классическим методом и с использованием микрочипов для КЭ в сочетании с КД. Условия разделения оптимизировали путем регулирования значения рН буферного раствора и использования гидроксипропил-β-ЦД (ГП-β-ЦД) и бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в качестве добавок. В классическом варианте КЗЭ пределы обнаружения варьировались от 0.5 до 3 мг/л. Значительного сокращения продолжительности анализа достигали при реализации КЭ-разделения в микрочипах. Это происходило без существенной потери чувствительности при оптимальных условиях разделения. Пределы обнаружения в данном варианте находились в диапазоне 3–10 мг/л. Методику апробировали на безалкогольных напитках и таблетках, содержащих витамин С.

Витамины и родственные витаминам соединения. Витамины – группа низкомолекулярных органических соединений относительно простого строения и разнообразной химической природы. Это сборная по химической природе группа органических веществ, объединенная по признаку абсолютной необходимости их для гетеротрофного организма в качестве составной части пищи.

Для надлежащего электрофоретического разделения (табл. 10) многокомпонентных смесей витаминов и родственных витаминам соединений в сочетании с привычными способами детектирования (УФ, ДМД) подходящим методом является МЭКХ [158, 166, 168, 169, 172]. Использование мицеллообразователей различной природы и дополнительное введение органического компонента в состав ФЭ способствовало значительной дифференциации определяемых соединений по растворимости в псевдостациональной фазе и по электрофоретической подвижности.

Разделение 14 водорастворимых витаминов и коферментов проводили методом МЭКХ-ДМД при использовании холата натрия в качестве мицеллярной псевдостационарной фазы [158]. Условия КЭ-анализа оптимизировали с учетом состава ФЭ, температуры водяной рубашки капилляра и приложенного напряжения. Это способствовало разделению всех соединений за 25 мин. В качестве объектов исследования выбран сок и лекарственные препараты в таблетированной форме. Витамины и коферменты извлекали из лиофилизированного апельсинового сока. Для удаления жира и жирорастворимых матрич-

Таблица 9. Определение пищевых добавок методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|--------------------------|---|---|------------------|------------|
| Аспартам | КЗЭ-УФ | Напитки, десерты, твердые подсластители | 30 мМ фосфорная кислота, 19 мМ Трис, рН 9.14, капилляр 25 см × 50 мкм, 25 кВ, 211 нм, 30°C | — | [138] |
| Бензоат-, сорбат-, ацетат-, лактат-ионы, аскорбиновая кислота | КЗЭ-КД | Напитки, таблетки | 10 мМ гистидин, 0.135 мМ винная кислота, рН 6.5, 0.025% ГП-β-ЦД, 0.1 мМ ЦТАБ, капилляр 52 см × 50 мкм, -15 кВ, 20°C | 0.5–3 мг/л | [139] |
| | | | 10 мМ гистидин, 0.135 мМ винная кислота, рН 6.5, 0.06% ГП-β-ЦД, 0.25 мМ ЦТАБ, микрочип с капилляром 75 мм × 50 мкм, -5 кВ, 20°C | 3–10 мг/л | |
| Изолимонная, лимонная, винная и яблочная кислоты | КЗЭ-УФ | Апельсиновый сок | 20 мМ фосфатный буферный раствор, рН 7.50, капилляр 75 см × 50 мкм, -14 кВ, 200 нм | 3–9 мг/л | [140] |
| Винная, лимонная, яблочная, шавелевая, янтарная, молочная, уксусная кислоты | КЗЭ-УФ (косвен.) | Вино | 7.5 мМ <i>m</i> -нитробензойная кислота, 7.5 мМ <i>m</i> -нитробензоат натрия, рН 3.4, капилляр 56 см × 50 мкм, -30 кВ, 219 нм, 50 мбар, 30°C, ввод пробы 50 мбар × 4 с | 1–10 мг/л | [141] |
| | | | 7.5 мМ <i>m</i> -нитробензойная кислота, 7.5 мМ <i>m</i> -нитробензоат натрия, рН 3.4, капилляр 40 см × 50 мкм, -30 кВ, 264 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 4–20 с | — | [142] |
| Винная, яблочная, уксусная, янтарная, молочная кислоты | КЗЭ-УФ (прям. и косвен.) | Вино | 1) 3 мМ NaH ₂ PO ₄ , 0.5 мМ бромид трилтриметиламмония, рН 6.5, 185 нм; 2) 7 мМ фталевая кислота, 2 мМ трилтриметиламмония бромид, 5 об. % метанола, рН 6.1, 254 нм; капилляр 60 см × 75 мкм, -20 кВ | 0.015–0.054 мг/л | [143] |
| | | | 20 мМ NaOH, 20 мМ H ₃ BO ₃ , рН 8.8, капилляр 40 см × 75 мкм, 20 кВ, 225 (255) нм, гидростатический ввод пробы 6.5 см × 8 с | 0.44–2.19 мг/л | [144] |

Таблица 9. Продолжение

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|-------------------|---|--|------------------|------------|
| Лимонная, винная, молочная, уксусная, янтарная, яблочная кислоты | КЗЭ-УФ (кос-вен.) | Сок, соевый соус, вино | 0.5 мМ модификатор ЭОП Anion-ТВ, 5 мМ фталат калия, рН 7.0, капилляр 100 см × 75 мкм, -20 кВ, 254 нм | 1 мкг/мл | [145] |
| Аспартам, цикламат, сахарин и ацесульфам К | КЗЭ-КД | Безалкогольные напитки, заменители сахара | 100 мМ Трис, 10 мМ гистидин, капилляр 60 см × 75 мкм, 30 кВ, гидростатический ввод пробы 100 мм × 30 с | 1.4–4.2 мг/л | [146] |
| Цикламат | КЗЭ-УФ (кос-вен.) | Напитки, фрукты в сиропе, джем, соленья и конфитюр (ТФЭ) | 10 мМ сорбат калия, 1 мМ бромид гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ), рН 7.5, капилляр 56 см × 75 мкм, -20 кВ, 254 (300) нм, 28°C, ввод пробы 50 мбар × 4 с | 5–10 мкг/г | [147] |
| Винная, яблочная, янтарная, уксусная, молочная кислоты | КЗЭ-УФ | Вино (разбавление) | 3 мМ $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, 0.5 мМ бромид миристилтриметиламмония, рН 6.5, капилляр 60 см (общ.) × 75 мкм, 20 кВ, 185 нм, комнатная температура, гидростатический ввод пробы 30 с | 0.015–0.054 мг/л | [148] |
| Фумаровая, изолимонная, яблочная, винная, лимонная, (щавелевая) кислоты (выявление фальсификации) | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Фруктовые соки (разбавление) | 10 мМ 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, 0.5 мМ ЦТАБ, рН 3.2, капилляр 104 см × 75 мкм, -25 кВ, 214 и 271 нм, 10°C, ввод пробы 50 мбар × 4 с | 0.5–1.6 мкг/мл | [149] |
| Щавелевая, малоновая, лимонная, молочная кислоты | КЗЭ-УФ | Напитки (вино, пиво) (разбавление) | 1 мМ ЦТАБ, 15% метанола, 180 мМ Na_2HPO_4 , рН 7.2, капилляр 56 см × 50 мкм, -20 кВ, 180 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 3.1–9.4 мг/л | [150] |
| Аспартам, ацесульфам, цикламат, сахарин, фенилаланин | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Питьевая вода (в том числе минеральная) (ТФЭ, стэкинг) | 5 мМ тетраборат натрия, 0.5 мМ бензоат натрия, рН 9, капилляр 41.7 см × 75 мкм, 18 кВ, 215 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 5 с | 0.03–0.18 мг/л | [151] |
| Ацесульфам К, сахаринат натрия, цикламат натрия | КЗЭ-КД | Напитки (легазация УЗ, разбавление, ТФЭ) и пучкаты (гомогенизация, УЗ, ЖЭ, ТФЭ) | 20 мМ Трис, 20 мМ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 50 мкм ЦТАБ, рН 9.74, капилляр 41.5 см × 50 мкм, -20 кВ, ввод пробы 50 мбар × 5 с | 0.09–0.22 мкм | [152] |

Таблица 9. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|-------------------|---|--|--|------------|
| Ацесульфам К, сахаринат натрия, цикламаг натрия | КЗЭ-КД | Напитки (дегазация УЗ, разбавление) | 20 мМ уксусная кислота, капилляр 40 см × 50 мкм, -12 кВ, электрокинетический ввод пробы -11 кВ × 8 с | 4.4–8.8 мкг/л | [153] |
| Аспартам, цикламаг, сахарин, ацесульфам К | КЗЭ-КД | Пищевые продукты | 150 мМ 2-(циклогексиламино)этансульфоновая кислота, 400 мМ Трис, рН 9.1, капилляр 32.5 см × 10 мкм, 25 кВ | 3.8–6.5 мкМ | [154] |
| <u>Органические кислоты (11):</u> щавелевая, муравьиная, лимонная, янтарная, оротовая, мочева, уксусная, пировиноградная, пропионовая, молочная, масляная кислоты; <u>Аминокислоты (10):</u> аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, тирозин, глицин, аланин, серин, лейцин, фенилаланин, лизин, триптофан; Лактоза | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Молочные продукты (йогурт, сыр) (гомотенизация) | 20 мМ 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, 0.5 мМ ЦТАБ, рН 12.15, капилляр 105 см × 75 мкм, -25 кВ, 230 и 300 нм, 25°C, ввод пробы 1 р.с.i. × 10 с | 0.2×10^{-2} мМ (для лимонной кислоты и глицина) | [155] |
| Щавелевая, муравьиная, яблочная, лимонная, янтарная, глюконовая кислота | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Мёд (растворение) | 5 мМ 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, 0.1 мМ ЦТАБ, рН 5.26, капилляр 56.5 см × 50 мкм, -25 кВ, 350 нм, ввод пробы 5000 Па × 5 с | — | [156] |
| Молочная, яблочная, винная, лимонная кислоты | КЗЭ-УФ (косвен.) | Пищевые продукты (фрукты, сок, нектар, вино, пиво) (ЖЭ/разбавление) | 10 мМ 3-нитробензойная кислота, 0.5 мМ ЦТАБ, 0.1 мМ ЭДТА, рН 5.3, капилляр 50 см × 75 мкм, -20 кВ, 254 нм, ввод пробы 30 мбар × 7 с | 1 мг/л | [157] |

Таблица 10. Определение витаминов и родственных веществ методом капиллярного электрофореза

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-------------------|--|--|------------------|------------|
| Тиамин хлорид (B_1), рибофлавин, рибофлавин-5'-фосфат (B_2), никотинамид, N-метилникотинамид, никотинамид аденин динуклеотид ($НАД^+$), никотинамид аденин динуклеотид фосфат ($НАДФ^+$) (B_3), пиридоксин, пиридоксамин, пиридоксамин фосфат (B_6), фолиевая кислота, цианокобаламин (B_{12}), биотин (Н), аскорбиновая кислота (С) | МЭКХ-ДМД | Сок (лиофилизат), таблетки (СФЭ) | 100 мМ Na_2HPO_4 , 500 мМ таурин, 75 мМ хлорат натрия, 2 об. % пропанола-1, рН 7.4, 17 кВ, 214 нм, 30°C | 0.0015–0.31 мМ | [158] |
| Аскорбиновая кислота (С) | КЗЭ-ДМД | Конфеты, шоколад, бисквит, овощи, фрукты, сок, напитки (ЖЭ, стэкинг) | 100 мМ тетраборат натрия, рН 8.0, капилляр 27 см × 57 мкм, 15 кВ, 245 и 265 нм, 25°C, ввод пробы 3.45 кПа × 5 с | 0.1 мкг/мл | [159] |
| Аскорбиновая кислота (С) | КЗЭ-УФ | Томаты (ЖЭ) | 400 мМ тетраборат натрия, рН 8.0, 0.01% бромида гексадиметрина (20 об. % ацетонитрила), капилляр 20 см × 50 мкм, –15 кВ, 254 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 5 с | 0.2 мкг/мл | [160] |
| Мно-инози́тола моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексакисфосфаты (B_8) | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Орехи, бобовые (ЖЭ) | 40 мМ уксусная кислота, 1.7% 1-нафтол-3,6-дисульфоновой кислоты, 0.01% гидроксипропилметилцеллюлозы, рН 2.5, капилляр 57 см × 75 мкм, –25 кВ, 200 нм, 20°C | 11–75 мкмоль/л | [161] |
| L-карнитин (B_7 , B_{11}) и D-карнитин | КЗЭ-МС/МС | Диетич. пищевые добавки (напитки, печенье, таблетки) (дериватизация) | 0.5 М формиат аммония, рН 2.5, 0.2 мас. % сукцинил(4)- γ -ЦД, капилляр 10 см × 50 мкм, 25 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 12 с | 10 нг/мл | [162] |

Таблица 10. Продолжение

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|-------------------------|--|--|----------------------|------------|
| L-карнитин (V_T , V_{II}) | ИТФ-ИТФ-КД | Пищевые добавки | Терминальный электролит: 10 мМ уксусная кислота; ведущий электролит: 40 мМ уксусная кислота, 20 мМ раствор NH_3 , ПТФЭ-предкапилляр 90×0.8 мм, ПТФЭ-капилляр 90×0.3 мм | 0.5 мкг/мл | [163] |
| | КЗЭ-УФ (косвен.) | | 5 мМ Трис, 7 мМ N_3PO_4 , 0.5 мМ хинин, ФЭП-капилляр 90×0.3 мм, 254 нм | 3.7 мкг/мл | |
| | КЗЭ-УФ (косвен) | | 5 мМ Трис, 7 мМ N_3PO_4 , 0.5 мМ хинин, капилляр $255 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$, 200 нм | 4.2 мкг/мл | |
| | КЗЭ-ДМД (дериватизация) | | 15 мМ Трис, 25 мМ N_3PO_4 , капилляр $255 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$, 15 кВ, 200, 205 и 254 нм, 25°C, ввод пробы 25 мбар $\times 5$ с | 4.4 мкг/мл | |
| Ниацин (PP , V_3) | КЗЭ-УФ | Зерно, мясо, рыба, дрожжи, орехи (гидролиз, ТФЭ) | 0.02 М KH_2PO_4 -0.02 М Na_2HPO_4 (1 : 1), рН 7, 15 об. % ацетонитрила, капилляр $50 \text{ см} \times 75 \text{ мкм}$, +20 кВ, 254 нм, 30°C | 0.5 мг/100 г | [164] |
| Рибофлавин (V_2), флавинадениндинуклеотид, флавиномононуклеотид | КЗЭ-ЛИФ | Продукты питания и напитки (ЖЭ) | 30 мМ фосфатный буферный раствор, рН 9.8, капилляр $84 \text{ см} \times 75 \text{ мкм}$, 30 кВ, 442/515 нм, 15°C | — | [165] |
| Витамины РР (никотинамид), V_{12} (цианкобаламин), V_2 (рибофлавин), V_6 (пиридоксин), V_8 (биотин), С (аскорбиновая кислота), V_5 (пантотеновая кислота), V_3 (никотиновая кислота), V_1 (тиамин) и V_9 (фолиевая кислота) | МЭКХ-УФ | Пищевые добавки (энергетические и витаминизированные напитки, порошковый сок) (дегазация, разбавление/растворение) | 0.02 М тетраборат натрия, рН 8.7, 2.0 мас. % ДДСН, 10 об. % этанола, капилляр $49.85 \text{ см} \times 50 \text{ мкм}$, 28 кВ, 214 нм, 25°C, ввод пробы 0.80 р.с.i. $\times 8$ с | 0.20–4.98 мг/л | [166] |
| Тиамин, рибофлавин, никотинамид, никотиновая кислота, пантотеновая кислота, пиридоксин, биотин, фолиевая кислота, цианкобаламин | КЗЭ-ИЭС-МС/МС | Пищевые добавки и фармацевтические препараты (разбавление/растворение, УЗ) | 50 мМ муравьиная кислота, рН 2.05, капилляр $820 \text{ мм} \times 50 \text{ мкм}$, +30 кВ, 20°C, ввод пробы 50 мбар $\times 10$ с | 0.0419–0.7521 мкг/мл | [167] |

Таблица 10. Окончание

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|----------|--|---|------------------|------------|
| Гидрохлорид тиамин (В ₁), рибофлавин (В ₂), гидрохлорид пиридоксина (В ₆), пантотеновая кислота (В ₅), никотинамид (В ₃), цианокобаламин (В ₁₂) | МЭХХ-УФ | Безалкогольные напитки и витаминные добавки (дегазация, разбавление/растворение) | 50 мМ тетраборат натрия, 25 мМ ДДСН, рН 8.5, капилляр 50 см × 75 мкм, 30 кВ, 214 нм, 23°С, ввод пробы 0.50 p.s.i. × 5 с | 0.06–0.25 мкг/мл | [168] |
| Аскорбиновая кислота (С), тиамин (В ₁), рибофлавин (В ₂), никотинамид и никотиновая кислота (В ₃), пантотеновая кислота (В ₅), пиридоксин (В ₆), ианокобаламин (В ₁₂), кофеин, бензойная кислота, сорбиновая кислота, ацесульфам К | МЭХХ-ДМД | Энергетические и спортивные напитки, фруктовые напитки (УЗ) | 40 мМ тетраборат натрия, 40 мМ ДДСН, 5 об. % MeOH, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 214 и 265 нм, 25°С, ввод пробы 50 мбар × 8 с | 0.10–1.20 мкг/мл | [169] |
| Аргинин, валин, триптофан, фолиевая кислота, ниацинамид, рибофлавин | КЗЭ-ЛИФ | Напитки (дериватизация) | 25 мМ ББР, рН 9.85, капилляр 50 см × 50 мкм, 22 кВ, 488/520 нм, 25°С, ввод пробы 0.50 p.s.i. (3.45 кПа) × 5 с | 5 нМ | [270] |
| Витамин В ₂ | КЗЭ-ЛИФ | Чай (ЖЭ) | 30 мМ фосфатный буферный раствор, рН 9.9, капилляр 50 см × 50 мкм, 25 кВ, 488/520 нм, 25°С, ввод пробы 50 мбар × 6 с | 1.08 нг/мл | [271] |
| Никотинамид, пиридоксин, D-пантотеновая кислота, L-аскорбиновая кислота, никотиновая кислота, тиамин | МЭХХ-ДМД | Овощи (пасленовые) (ЖЭ, УЗ) | 40 мМ борная кислота, 50 мМ ДДСН, рН 8.5, капилляр 52 см × 50 мкм, +16 кВ, 210 и 265 нм, гидродинамический ввод пробы 5 с | 3–12 мкМ | [172] |

Обозначения: ПТФЭ – политетрафторэтиленовое покрытие, ФЭП – покрытие фторированным этилен-пропиленом, ИТФ-ИТФ – гидридный метод внутрикапиллярного концентрирования, включающий две стадии изотахофореза.

ных компонентов применяли сверхкритическую флюидную экстракцию (СФЭ) при 62 МПа и 50°C с использованием оксида углерода(IV) в качестве экстрагента. В дальнейшем полученный сухой остаток растворяли в воде, центрифугировали и анализировали в оптимизированных условиях. При исследовании витаминных препаратов таблетку растирали до однородного порошка и растворяли в 2 мл воды и 20 мл этанола. Смесь гомогенизировали, центрифугировали и надосадочную жидкость выпаривали досуха на ротонном испарителе, затем растворяли в соответствующем объеме воды.

В работе [162] рассмотрена методика идентификации и определения двух энантиомеров карнитина методом КЗЭ-МС/МС при ионизации электроспреем в биологически активных добавках (БАД) к пище (включая напитки, печенье и таблетки). Условия МС-детектирования оптимизировали для повышения чувствительности и селективности: проводили дериватизацию аналитов ФМОС-реагентом (хлорид 9-флуоренилметилоксикарбонила) и использовали ФЭ, содержащий хиральный селектор (сукцинил(4)- γ -ЦД). Предел обнаружения *L*- и *D*-изомеров составил 10 нг/мл, что позволило определить энантиомерные примеси *D*-карнитина в пищевых продуктах на уровне 0.025%. Результаты анализа коммерческих БАД показали, что содержание *L*-карнитина варьировалось от 47 до 115% по отношению к заявленному производителем содержанию. Содержание *D*-энантиомера составило от 0.4 до 5.9%, за исключением одного из образцов, который содержал рацемат (49.3% *D*-карнитина). Использование рацемата не допускается, что подтвердило высокую перспективность разработанной методики в рамках контроля качества и безопасности пищевых продуктов, содержащих карнитин.

Научный и практический интерес представляет применение метода изотахофореза (ИТФ) в практике рутинного анализа [163]. Дана сравнительная характеристика различных вариантов метода КЭ для идентификации и определения *L*-карнитина в пищевых добавках. Показана хорошая корреляция результатов, полученных с применением различных подходов: ИТФ, КЗЭ с косвенным и прямым спектрофотометрическим детектированием в сочетании с дериватизацией ФМОС. Линейность градуировочной характеристики и хорошая чувствительность достигнуты для метода ИТФ. Особенность аппаратного оформления не позволила проводить автоматический ввод пробы в случае ИТФ и КЗЭ с косвенным детектированием. Подчеркнуты достоинства и недостатки КЗЭ-определения после дериватизации. Авторы считают, что данный подход нецелесообразен при анализе серии образцов. Кроме того, каждая последовательность проб должна сопровождаться построением новой градуировочной характеристи-

ки. Однако данный прием способствует, во-первых, разделению *L*- и *D*-карнитина, а во-вторых, удалению во время дериватизации всех интерферентных белков и пептидов, мешающих определению целевых компонентов.

Углеводы (сахара) – органические вещества, содержащие карбонильную группу и несколько гидроксильных групп. Углеводы, такие как глюкоза, фруктоза, сахароза и некоторые сахарные спирты, входят в состав различных продуктов питания и напитков, при этом их часто используют в качестве пищевых добавок.

Для разделения углеводов в условиях КЭ наиболее эффективным методом является КЗЭ (табл. 11), что обусловлено химической природой этой группы органических соединений. Во всех представленных работах для перевода аналитов в анионную форму используют сильнощелочной ФЭ ($\text{pH} \geq 7$). Другие особенности рассмотренных подходов зависят от числа аналитов в смеси и требуемой эффективности разделения.

В работе [175] описана методика определения 28 аналитов, включая моно- и дисахариды, аминокислоты, в продуктах переработки фруктов (сок, йогурт, маринованный фрукты, фруктовое пюре) методом КЗЭ при косвенном спектрофотометрическом детектировании в УФ-области спектра. Для перевода аналитов в анионную форму использовали сильнощелочной ФЭ ($\text{pH} 12$). В данной работе ЭОП реверсировали путем введения в состав ФЭ анионного ПАВ и изменения полярности высоковольтного блока для повышения эффективности электрофоретического разделения. Пределы обнаружения фруктозы, глюкозы и сахарозы находились в диапазоне от 12 до 16 мг/л при вводе пробы с рабочим давлением 50 мбар в течение 6 с (объем пробы при инъекции составил порядка 6 нл). Методику отличает простая пробоподготовка, которая заключалась в разбавлении либо в фильтровании пробы.

Разделение и определение моно- и дисахаридов в соках, безалкогольных и изотонических напитках, спирте из сахарного тростника предложено осуществлять методом КЗЭ и косвенным КД [174]. Основу ФЭ составляют гидроксид- и фосфат-ионы, которые обладают большей подвижностью, чем ионизированные сахара. Это обеспечивает возможность проведения косвенного кондуктометрического обнаружения. При выборе оптимальных условий рассмотрены варианты применения капилляров различного внутреннего диаметра (50 и 20 мкм), что в значительной степени влияет на эффективность разделения, времена миграции компонентов и концентрационную чувствительность. В работе продемонстрированы удовлетворительные результаты при использовании обоих капилляров. Данный подход отличает

Таблица 11. Определение углеводов методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|------------------|---|---|-----------------------------|------------|
| Рафиноза, сахароза, 2-дезоксид- <i>D</i> -галактоза, 2-дезоксид- <i>D</i> -рибоза, <i>D</i> -фукоза, лактоза, мальтотриоза, <i>D</i> -галактоза, мелибиоза, целлобиоза, мальтоза, <i>L</i> -арабиноза, <i>D</i> -глюкоза, лактулоза, <i>D</i> -кейлоза, <i>D</i> -ликсоза, <i>L</i> -сорбоза, <i>L</i> -рамноза, <i>D</i> -фруктоза, <i>D</i> -рибоза, <i>D</i> -манноза, <i>D</i> -галактоновая кислота, <i>D</i> -галактурононовая кислота, <i>D</i> -глюконовая кислота, <i>D</i> -маннозная кислота, <i>D</i> -арабионовая кислота, <i>D</i> -глюкуроновая кислота, <i>D</i> -рибионовая кислота, <i>D</i> -маннуроновая кислота | КЗЭ-УФ | Соки (дериватизация) | 1) дериватизация 2-аминопиридином: 150 мМ ББР, рН 10.5, 20 кВ, 237 нм; 2) дериватизация этил- <i>n</i> -аминобензоатом: 175 мМ ББР, рН 10.5, 25 кВ, 305 нм; 3) дериватизация <i>n</i> -аминобензойной кислотой: 150 мМ ББР, рН 10.0, 28 кВ, 285 нм; капилляр 50 см × 50 мкм; 4) косвенное определение: 6 мМ сорбионовая кислота—NaOH, рН 12.1, 24 кВ, 256 нм, капилляр 100 см × 50 мкм | 0.14–0.3 пмоль (7–15 фмоль) | [173] |
| Моно- и дисахариды: фруктоза, глюкоза, сахароза, (лактоза, галактоза) | КЗЭ-КД (косвен.) | Безалкогольные, изотонические напитки, соки, спирт из сахарного тростника | 30 мМ NaOH, 15 мМ Na ₂ HPO ₄ , 200 мкМ ЦТАБ, капилляр 1: 60 см × 50 мкм, 11 кВ, капилляр 2: 35.5 см × 20 мкм, 25 кВ | 13–31 мкМ | [174] |
| Маннуроновая, глюконовая, галактурононовая кислота, <i>N</i> -глицерилнейраминовая кислота, <i>N</i> -ацетилнейраминовая кислота, рибоза, манноза, кейлоза, глюкозамин, глюкоза, галактозамин, галактоза, фукоза, маннитол, сорбитол, ксилитол, инозитол, фруктоза, рамноза, лактулоза, лактоза, сахароза, галактитол, <i>N</i> -ацетилманнозамин, <i>N</i> -ацетилглюкозамин, <i>N</i> -ацетилгалактозамин, арабиноза | КЗЭ-УФ (косвен.) | Сок, йогурт, маринированный фрукты, фруктовое пюре | 20 мМ 2,6-пиридиндикарбоновая кислота, 0.5 мМ ЦТА-ОН, рН 12.1, капилляр 104 см × 50 мкм, –25 кВ, 350 нм, 20°C, ввод пробы 50 мбар × 6 с | 12–16 мг/л | [175] |
| Глюкоза, мальтоза, мальтотриоза, мальготепаоза, мальгопентаоза, мальгогексаоза, мальгогептаоза | КЗЭ-УФ | Напитки (дериватизация) | 20 мМ ББР, рН 10.2, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 280 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 8 с | 3.82–4.14 мг/л | [176] |

Таблица 11. Продолжение

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|------------------|---|---|------------------|------------|
| Фукоза, галактоза, глюкоза, <i>N</i> -ацетилглюкозилгалактозамин, <i>N</i> -ацетилглюкозамин, <i>N</i> -ацетилнейраминаовая кислота, галактуроноовая кислота, глюкуроноовая кислота | КЗЭ-УФ (косвен.) | Фруктовые соки | 6 мМ сорбат калия, рН 12.2–12.3, капилляры 35 и 83 см × 50 мкм, 256 нм, 230 В · см ⁻¹ , 15°С, ввод пробы 105 мбар × 1 (2) с | 0.23–0.29 мМ | [177] |
| Сахара и сахарные кислоты: глюкозид (сорбит), глюкоза, глюконоовая кислота, глюкуроноовая кислота, глюкаронная кислота, галактитол, галактоза, галактоноовая кислота, галактуроноовая кислота, галактароовая кислота | КЗЭ-ЭХД | Напитки | 50 мМ NaOH, капилляр 80 см × 25 мкм, 15 кВ, ввод пробы 15 кВ × 5 с, потенциал электрода +0.60 В | 0.5–8 фмоль | [178] |
| Альдиты (альдитолы): этиленгликоль, глицерин, инозитол, эритритол, галактитол, адонитол, глицитол, маннитол | | | 0.25 М NaOH, капилляр 80 см × 25 мкм, 15 кВ, электрокинетический ввод пробы 15 кВ × 3 с, потенциал электрода +0.60 В | 0.38–19.2 фмоль | |
| Маннуриновая кислота, глюкуроноовая кислота, гулуриноовая кислота, <i>N</i> -ацетилнейраминат, ацетиламиноманноза, манноза, фруктоза, глюкозамин, глюкоза, галактозамин, галактоза, фукоза, сорбит, инситол, стураноовая кислота, целлюлоза, лактоза, сукралоза, сахароза, стевиозид, олигосахариды хитозана 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, неоагароолигосахариды 4, 6, 8, 10 | КЗЭ-УФ (косвен.) | Пищевые продукты (молоко, сок, мед, мармелад) (разбавление/растворение, УЗ) | 20 мМ сорбиноовая кислота, 0.005 мас. % бромид гексадиметрина (полибрена), 40 мМ NaOH, рН 12.2, капилляр 51.5 см × 50 мкм, –15 кВ, 350 нм, 25°С, ввод пробы 50 мбар × 5 с | 8–12 мкг/мл | [179] |

Таблица 11. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-------------------|---|--|------------------|------------|
| Миоинозитол, галактинол, трегалоза, стахиоза, рафиноза, сахароза, (лактоза), целлобиоза, галактоза, глюкоза, манноза, фруктоза, арабиноза, ксилоза, рибоза | КЗЭ-ДМД | Виноград (ЖЭ) | 130 мМ NaOH, рН 13.0, капилляр 50 см × 75 мкм, 10 кВ, 270 нм, 15°C | 1–15 нг/мкл | [180] |
| Глюкозамин, мальтоза, лактоза, ксилоза, арабиноза, глюкоза, рибоза, рамноза, фукоза, галактоза, манноза, глюкуроновая кислота, галактуроновая кислота | КЗЭ-УФ | Пищевые продукты (ЖЭ, осаждение, диализ, лиофилизация, гидролиз, дериватизация) | 175 мМ ББР, рН 11, 4 об. % метанола, капилляр 48.5 см × 50 мкм, 15 кВ, 245 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 5 с | 1.3–1.9 мкМ | [181] |
| Мальтоза, ксилоза, арабиноза, рибоза, глюкоза, рамноза, фукоза, галактоза, манноза, глюкуроновая кислота (идентификация меда) | КЗЭ-УФ | Мед (ЖЭ, осаждение, диализ, лиофилизация, гидролиз, дериватизация) | 200 мМ ББР, рН 11, 4 об. % метанола, капилляр 48.5 см × 50 мкм, 20 кВ, 245 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 р.с.и. × 5 с | – | [182] |
| Фруктоза, глюкоза, сахароза | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Мед (ЖЭ) | 20 мМ сорбиновая кислота, 0.2 мМ ЦТАБ, 40 мМ NaOH, рН 12.2, капилляр 8.5 см × 50 мкм, +25 кВ, 254 нм, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 0.022–0.029 г/л | [183] |
| Сахароза, мальтоза, глюкоза, фруктоза, (лактоза) | КЗЭ-УФ | Сухие завтраки (хлопья) (ЖЭ) | 130 мМ NaOH, 36 мМ Na ₂ HPO ₄ , капилляр 51.8 см, 16 кВ, 266 нм, 15°C, ввод пробы 34 мбар × 4 с | 2.38–30.0 мг/л | [184] |

чрезвычайно малая продолжительность анализа (3 мин) и экспрессная подготовка проб.

Представлены подходы, включающие стадию дериватизации, для определения углеводов в напитках [173, 176]. В качестве дериватирующих агентов применяли 2-аминопиридин, этил-*n*-аминобензоат [173] и *n*-аминобензойную кислоту [173, 176]. Согласно данным работы [173], применение 2-аминопиридина позволяет проводить чувствительное прямое УФ-детектирование сахаридов на уровне фмоль. Однако в силу необходимости наличия свободной альдегидной группы с предложенным реагентом можно определять только альдозы и уроновые кислоты. Данное ограничение удается преодолеть с помощью предколоночной дериватизации *n*-аминобензойной кислотой или этил-*n*-аминобензоатом, что обеспечивает возможность определения фруктозы с пределом обнаружения 0.3 и 0.14 пмоль соответственно. Пределы обнаружения альдоз значительно ниже и составили 15 и 7 фмоль. Более универсальным подходом является использование непрямого УФ-детектирования, которое позволяет определять углеводы, включая (1-2)-связанные дисахариды и альдоновые кислоты, при более низком уровне (пмоль) без необходимости дериватизации [173].

Неорганические и органические ионы являются важными макропоказателями качества и безопасности пищевой продукции и напитков, отражающими комплексный состав продукции, а также особенности ее производства, обработки и хранения.

При оценке неорганического и органического ионного состава воды из различных источников метод КЭ давно зарекомендовал себя как наиболее экспрессный, простой в реализации, доступный и конкурентоспособный по сравнению с методом ВЭЖХ с КД, который используется в ряде нормативной документации в качестве инструмента многоэлементного анализа смесей неорганических ионов [14–16].

Определяемые соединениями являются высокополярными, поэтому для их электрофоретического разделения применяют метод КЗЭ с косвенным спектрофотометрическим детектированием (табл. 12). Подобная концепция уже получила реализацию в ряде стандартизованных методик [17, 22]. Идентификацию и оценку содержания анионов осуществляют при отрицательной полярности высоковольтного блока и реверсировании ЭОП за счет добавки в состав ФЭ соответствующих модификаторов [17, 187–191, 197, 198].

Предложена методика электрофоретического определения меди в чае, основанная на комплексобразовании ионов меди(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и прямом спек-

трофотометрическом детектировании комплекса [186]. На примере зеленого чая с добавлением женьшеня и плодов сливы оптимизирована подготовка пробы к анализу. Показана возможность определения ионов меди(II) в готовом напитке, а также общего содержания меди в чае. С целью изучения общего содержания меди в анализируемом продукте и количества меди, поступающего в организм человека при употреблении напитка, рассмотрены различные варианты подготовки пробы: заваривание чая, открытое (мокрое) и закрытое (микроволновое) кислотное разложение продукта. Данные КЭ-исследования оказались сопоставимыми с результатами ААС.

Использование систем КЭ может служить альтернативой спектрофотометрическим и потенциометрическим методам при определении нитрат- и нитрит-ионов в овощах и мясных изделиях [188–190]. В работе [188] представлены два варианта реализации метода КЭ для определения нитрат- и нитрит-ионов (при возможном присутствии других анионных неорганических компонентов): при высоком уровне концентрации (для определения нитрат-ионов) и при низком (для определения нитрит-ионов). Аналиты извлекали из овощей экстракцией дистиллированной водой при умеренной температуре с возможным последующим разбавлением экстракта. Основу ФЭ в данном случае составлял хромат натрия. В рамках подобных подходов используют главным образом соединения хрома(VI) [17, 187, 188]. Время регистрации ЭФГ составило порядка 5 мин, что является существенным преимуществом по сравнению с традиционными методами определения нитрат- и нитрит-ионов.

Тенденция к унификации условий электрофоретического разделения прослеживается при анализе подходов к определению неорганических катионов в пищевой продукции [185, 192–194] и напитках, в том числе алкогольных [22]. При разделении смеси макрокомпонентов (ионы калия, натрия, кальция, магния) основными составляющими ФЭ являются: соединение, интенсивно поглощающее УФ-излучение (имидазол или бензимидазол); регулятор кислотности среды (например, винная кислота) и специфический комплексообразователь (18-краун-6) для повышения эффективности электромиграции катионов калия. Возможно дополнительное применение органических растворителей для увеличения селективности разделения. В работе [185] для определения катионов калия, натрия, кальция, магния и марганца использовали предварительное микроволновое разложение проб в присутствии HNO_3 и H_2O_2 . Правильность проведения исследований проверяли путем анализа стандартных образцов с аттестованным содержанием макроэлементов. В данном случае метод КЗЭ с косвенным спектрофотометрическим детектирова-

Таблица 12. Определение неорганических и органических ионов методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|------------------|--|---|---|------------|
| Неорганические катионы: калий, натрий, кальций, магний и марганец | КЗЭ-УФ (косвен.) | Говяжья печень, рыба, устрицы (разложение) | 5 мМ имидазол, 6.5 мМ 2-гидроксипропановая кислота, 0.55 мМ 18-краун-6, 20 об. % метанола, рН 4.5, капилляр 60 см × 75 мкм, +20 кВ, 214 нм, ввод пробы 10 см × 20 с | 0.6–2 мг/л | [185] |
| Медь | КЗЭ-УФ | Чай (разложение или заваривание) | 0.04 М тетраборат натрия, рН 9.18, капилляр 50 см × 75 мкм, +20 кВ, 190 нм, 25°C, ввод пробы 30 мбар × 5 с | – | [186] |
| Неорганические анионы: хлориды, сульфаты, нитриты, нитраты | КЗЭ-УФ (косвен.) | Вино (разбавление) | 10 мМ дихромат калия, 10 мМ гексаметилендиамин, капилляр 50 см × 75 мкм, –8 кВ, 254 нм, 22°C, ввод пробы 30 мбар × 5 с | – | [187] |
| Нитраты, нитриты (в присутствии хлоридов, бромидов, сульфатов, тиосульфатов, оксалатов, молибдатов, гидрокарбонатов, вольфраматов, фторидов, форматов, гидрофосфатов, цитратов, ацетатов, пропионатов, боратов и бутиратов) | КЗЭ-УФ (косвен.) | Овощи (ЖЭ) | 10 мМ хромат натрия, рН 11.50, 2.30 мМ ЦТАБ, капилляр 52 см × 75 мкм, –15 кВ, 254 нм, ввод пробы (–10/–20) кВ × 10 с | 0.31 (нитри) 0.32 (нитрат) ра) мкг/мл | [188] |
| Нитраты, нитриты, оксалаты | КЗЭ-УФ | Овощи, столовый сахар, пищевые волокна (ЖЭ, ТФЭ) | 50 мМ фосфатный буферный раствор, рН 2.5, капилляр 32.5 см × 75 мкм, –20 кВ, 25°C, 214 нм | 0.3–4.5/ 0.5–14 мг/л | [189] |
| Нитриты, нитраты (тиоцианаты) | КЗЭ-УФ (косвен.) | Мясные продукты, овощи (ЖЭ) | 20 мМ Трис, рН 7.5, модифицированный полиэтиленгликолем капилляр 60 см × 75 мкм, 28 кВ, 210 нм | 4 мг/кг | [190] |
| Хлориды, нитраты, сульфаты, оксалаты, тартраты, малаты, сукциаты, фосфаты, карбонаты, цитраты, ацетаты, пируваты, лактаты, аскорбаты, глюкоуронаты | КЗЭ-УФ (косвен.) | Алкогольные и безалкогольные напитки | 15 мМ Трис, 3 мМ 1,3,5-бензолтрикарбонная кислота, 1.5 мМ тетраэтиленпентаамин, рН 8.4, капилляр 65 см × 50 мкм, –25 кВ, 240 нм | 1–4 мкмоль/л | [191] |

Таблица 12. Окончание

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $\zeta_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|--------------------|--|---|----------------------|------------|
| Неорганические катионы: калий, барий, кальций, натрий, магний, железо(II), цинк, хром(III), кадмий, литий, медь(II) | КЗЭ-ДМД (кос-вен.) | Мед (растворение/озоление, растворение) | 15 мМ имидазол и уксусная кислота, рН 3.7, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 214 нм, 25°C, ввод пробы 0.5 p.s.i. × 5 с | 0.01–0.21 мг/л | [192] |
| Неорганические катионы: калий, натрий, кальций, магний, марганец, (барий) | КЗЭ-ДМД (кос-вен.) | Мед (растворение) | 30 мМ имидазол, 300 мМ уксусная кислота, 140 мМ молочная кислота, рН 3.0, капилляр 8.5 см × 75 мкм, 15 кВ, 215 нм, 20°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 0.27–3.17 мг/л | [193] |
| Натрий | КЗЭ-ДМД (кос-вен.) | Молоко и молочная продукты | 10 мМ имидазол, рН 3.75, капилляр 50 см × 50 мкм, 25 кВ, 206 нм, 25°C, ввод пробы 7 кПа × 12.5 с | – | [194] |
| Неорганические катионы: калий, кальций, натрий, магний, (аммоний) | КЗЭ-КД (кос-вен.) | Йогурт (неароматизированный) (диализ) | 50 мМ уксусная кислота, 12 мМ LiOH, рН 4.2, капилляр 10.5 см × 25 мкм, 10 кВ, 25°C, ввод пробы 500 мбар × 0.3 с | – | [195] |
| Неорганические катионы: аммоний, калий, кальций, магний, натрий, литий | КЗЭ-КД | Гранатовый сок (УЗ) | 20 мМ 3-(<i>N</i> -морфолино)пропансульфоновая кислота (MOPS), 2.5 мМ 18-краун-6, рН 7.5, капилляр 65 см × 50 мкм, 20 кВ, 25°C, ввод пробы 60 мбар × 6 с | 2.0–8.9 мкм | [196] |
| Неорганические анионы: хлориды, нитраты, сульфаты, фториды, формиаты, (тарtrato) | КЗЭ-КД (кос-вен.) | Оливковое масло первого отжима (ЖЖЭ, УЗ) | 15 мМ гистидин, рН 4.0, 0.6 мМ ЦТА-ОН, капилляр 52 см × 75 мкм, –20 кВ, 20–25°C, ввод пробы 15 кПа × 5 с | 0.01–0.7 мг/кг | [197] |
| Неорганические анионы: хлориды, нитраты, сульфаты, фосфаты, формиаты (муравьиная кислота) | КЗЭ-УФ (кос-вен.) | Мед (растворение) | 2 мМ дихромат калия, 0.05 мМ тетраэтиленпентамин, рН 4.00, капилляр 52.5 см × 75 мкм, –27 кВ, 25°C, гидростатический ввод пробы 10 см × 10 с | 0.03–20 мг/кг | [198] |

нием является достойной альтернативой атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным спектральным методам, а также методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

Жирные кислоты (ЖК) – алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью, содержащиеся в этерифицированной форме в жирах, маслах и восках растительного и животного происхождения. Несмотря на некоторую однородность аналитов данной группы соединений для оценки содержания ЖК применяют КЗЭ [199–205], КЭХ [206], МЭКХ [207, 208] и НВКЭ [209] (табл. 13).

В работе [206] КЭХ использовали для определения свободных жирных кислот (**СЖК**) и фенольных эфиров ЖК (**ФЭЖК**) в растительных маслах и маргарине на капиллярных колонках длиной 25 и 40 см, внутренним диаметром 100 мкм, наполненных сорбентом Nupersil ODS (3 мкм). Для количественного анализа предпочтительно образование ФЭЖК. Более того, количество двойных связей в ФЭЖК можно определить путем измерения соотношения коэффициентов поглощения УФ-излучения при длинах волн 240 и 210 нм. Для оценки соотношения олеат/элаидат в маргаринах определяют СЖК из-за перекрывания аналитических сигналов элаидат/пальмитат при анализе ФЭЖК. Результаты, полученные с помощью КЭХ, сравнили с результатами микрожидкостной хроматографии. Установлено, что метод КЭХ значительно превосходит хроматографические данные с точки зрения эффективности и скорости анализа.

Разработан способ разделения и определения свободных насыщенных длинноцепочечных ЖК ($n\text{-C}_{14}\text{--}n\text{-C}_{26}$) методом НВКЭ с косвенным УФ-детектированием при длине волны 264 нм [209]. Экспериментально установлено, что оптимальным является ФЭ состава 2.5 мМ антрахион-2-карбоновая кислота и 40 мМ Трис в смеси *N*-метилформамид–диоксан (3 : 1), при этом время регистрации ЭФГ составило 15 мин. Градуировочные характеристики охватывают диапазоны концентраций 0.025–1.0 мМ ($n\text{-C}_{16}\text{--}n\text{-C}_{20}$), 0.025–0.6 мМ ($n\text{-C}_{22}$) и 0.025–0.3 мМ ($n\text{-C}_{24}\text{--}n\text{-C}_{26}$). Жирную кислоту $n\text{-C}_{14}$ использовали в качестве внутреннего стандарта. Предел обнаружения аналитов составлял 0.025 мМ. Методика применена для разделения компонентов гидрогенизированного рыбьего жира, а также для разделения димерных и тримерных кислот.

Метод КЭ следует рассматривать как альтернативу традиционным методам ГХ- и ВЭЖХ-определения свободных и этерифицированных ЖК; он отличается меньшим временем разделения компонентов пробы и доступностью приборного обеспечения. Учитывая высокую концен-

трацию аналитов в анализируемых объектах, использование КЭ не требует дополнительных способов концентрирования ЖК.

Прочие вещества. Рассмотренными выше практическими возможностями метод КЭ не ограничивается. Применение ПАВ различной природы, хиральных селекторов, комплексообразователей, макроциклических компонентов, микроэмульсии и органических растворителей в составе ФЭ способствует решению широкого спектра задач за счет многообразия механизмов разделения (табл. 14).

Методом КЗЭ-ЛИФ определяют глутатион в сусле и вине [217]. Глутатион является основным природным компонентом многих растений и пищевых продуктов. Данный трипептид серы предотвращает образование свободных радикалов и детоксикацию клеток, а также ингибирует ферментативные и неферментативные реакции, участвующие в потемнении фруктового сока и других пищевых продуктов. Подготовка образцов включала конъюгацию тиола с (моно)бромбиманом в присутствии 2-(*N*-циклогексиламино)этансульфоновой кислоты (CHES) для повышения чувствительности определения. Предел обнаружения глутатиона при анализе вина и сусла составил 65 нмоль/л. Эта простая и чувствительная методика обеспечивает специфическое определение глутатиона в восстановленной форме. Авторы работы использовали методику для мониторинга содержания восстановленного глутатиона в белом вине во время спиртового брожения и бочковой выдержки.

Метод МЭЭКХ получил ограниченное распространение, главным образом в силу сложностей подбора оптимального состава микроэмульсии и обеспечения ее стабильности в растворе. В данном разделе МЭЭКХ предложена для определения фталатов (ди-*n*-бутилфталата и ди-(2-этилгексил)фталата) в безалкогольных напитках [211]. Для стабилизации микроэмульсии в рамках заявленного подхода использовали Pluronic F-127, обладающий свойствами полимера и ПАВ. В ходе расчета метрологических характеристик оценен диапазон линейности методики, который составил 75–500 нг/мл для ди-*n*-бутилфталата и 150–1000 нг/мл для ди-(2-этилгексил)фталата. При апробации подхода провели анализ шести образцов коммерческих безалкогольных напитков, в результате которого обнаружено, что один из них содержит 453.67 нг/мл ди-(2-этилгексил)фталата.

Довольно уникальным является подход для определения 19-ти приоритетных полициклических ароматических углеводов (ПАУ) в пищевых маслах методом КЗЭ с ЛИФ при использовании модифицированных ЦД в составе ФЭ [214]. Для увеличения растворимости гидрофоб-

Таблица 13. Определение жирных кислот методом капиллярного электрофореза

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{мин}$ | Литература |
|--|-------------------|--|--|------------------------------------|------------|
| Свободные жирные кислоты (C_1-C_{18}) | КЗЭ-УФ | Сливочное и растительное масло (гидролиз) | $C_1=C_{10}$: 5 мМ 3,5-динитробензойная кислота, 0,5 мМ ЦТАБ, рН 9,0, 30 об. % ацетона, 214 нм, -25 кВ; $C_2=C_{18}$: 10 мМ тринитробензолсульфоновая кислота, 60 об. % ацетонитрила, рН 9,0, 30 об. % ацетона, 254 нм, +25 кВ; капилляр 50 см × 75 мкм, ввод пробы 0,5. p.s.i. × 2 с | - | [199] |
| Жирные кислоты ($C_{14:0}$, $C_{16:0}$, $C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$) (выявление фальсификации) | КЗЭ-ДМД (косвен.) | Молоко (ЖЭ, перезертификация) | 100 мМ фосфатный буферный раствор, капилляр 40 см × 75 мкм, 224 нм, +19 кВ, 25°C, ввод пробы 12 мбар × 4 с | 0,21–1,58% (добавленной сыворотки) | [200] |
| Омега-3, 6 и 9 жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, α-линоленовая | КЗЭ-УФ (косвен.) | Растительное масло (авокадо, сафлора, припмы вечерней, льняного семени) (ЖЭ, перезертификация) | 15 мМ NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 , рН 6,8, 4 мМ натрия додецилбензолсульфонат, 8,3 мМ Бридж 35, 45% ацетонитрила, 2,1% октанола, капилляр 40 см × 75 мкм, 224 нм, +19 кВ, 25°C, ввод пробы 12 мбар × 4 с | 0,01–0,02 мМ | [201] |
| Насыщенные жирные кислоты ($C_7-C_{22:0}$) | КЗЭ-МС-ИПИЭС | Сыр, кофе (ЖЭ, УЗ) | 30 мМ формиат аммония, 40% ацетонитрила, рН 10, капилляр 85 см × 50 мкм, 30 кВ, 30°C, ввод пробы 50 мбар × 20 с | 0,13–2,88 мкг/мл | [202] |
| Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты ($C_{18:0}$, $C_{18:1}$ 9c, $C_{18:1}$ 9c, $C_{16:0}$, $C_{18:2cc}$, $C_{18:3cc}$, ($C_{13:0}$)) | КЗЭ-ДМД | Фрукты (кариокар бразильский) (ЖЭ, перезертификация) | 15 мМ NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 , рН 6,8, 4 мМ натрия додецилбензолсульфонат, 8,3 мМ Бридж 35, 45 об. % ацетонитрила, 2,1% октанола, капилляр 40 см × 75 мкм, 224 нм, +19 кВ, 25°C, ввод пробы 12,5 мбар × 4 с | - | [203] |
| Жирные кислоты ($C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{16:0}$, $C_{18:2}$, $C_{16:1}$, $C_{18:3}$, $C_{14:0}$) (классификация растительных масел) | КЗЭ-УФ (косвен.) | Растительное масло (авокадо, кукурузы, оливы, фундука, сои) (ЖЭ, перезертификация) | 10 мМ л-гидроксисбензоат, 5 мМ Трис, рН 8,8, 80 мМ Бридж 98, 40% ацетонитрила, 10% 2-пропанола, капилляр 72 см × 50 мкм, 254 нм, 25 кВ, 45°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 0,02 мМ | [204] |

Таблица 13. Окончание

| Определяемые витамины | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|-------------------|---|---|------------------|------------|
| <i>Транс</i> -изомеры жирных кислот (пентадекановая ($C_{15:0}$), пальмитиновая ($C_{16:0}$), стеариновая ($C_{18:0}$), олеиновая ($C_{18:1\ 9c}$), элаидиновая ($C_{18:1\ 9t}$) кислоты) | КЭЭ-УФ | Гидрогенизированный растительный жир, сыр (ЖЭ, перезерификация) | 15 мМ $\text{NaN}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$, рН 7.0, 4 мМ натрия додецилбензолсульфонат, 8.0 мМ Бридж 35, 45 об.% ацетонитрила, 1.5 об.% октанола, капилляр 40 см \times 75 мкм, 224 нм, +28 кВ, 25°C, ввод пробы 12.5 мбар \times 5 с | — | [205] |
| Свободные жирные кислоты, фенольные эфиры жирных кислот (C_{16} – C_{18}) | КЭХ-ДМД | Растительное масло, маргарин (гидролиз) | Ацетонитрил / 50 мМ MES, рН 6.0 (90 : 10), капилляр (3 μm Hypersil C18) 25 и 40 см \times 100 мкм, 242 нм, 30 кВ, 20°C, электрокинетический ввод пробы 10 кВ \times 3 с | — | [206] |
| <i>Транс</i> -изомеры жирных кислот (C_{12} – C_{18}) | МЭХ-ДМД (косвен.) | Ореховое масло (гидролиз) | 15 мМ фосфатный буферный раствор, рН 7.0, 4 мМ додецилбензолсульфонат натрия, 10 мМ Бридж 35, 2 об.% 1-октанола, 45 об.% ацетонитрила, капилляр 40 см \times 75 мкм, 224 нм, +20 кВ, 25°C, ввод пробы 12.5 мбар \times 6 с | — | [207] |
| Омега-3 и омега-6 жирные кислоты ($C_{18:3\ n-3}$, $C_{18:3\ n-6}$, $C_{20:5\ n-3}$, $C_{18:2\ n-6}$, $C_{20:4\ n-6}$, $C_{22:6\ n-3}$, $C_{20:3\ n-3}$, $C_{22:5\ n-3}$, $C_{20:3\ n-6}$, $C_{19:2\ n-6}$, $C_{22:5\ n-6}$, $C_{22:4\ n-6}$, $C_{20:2\ n-6}$, $C_{22:3\ n-3}$, $C_{22:2\ n-6}$) | МЭХ-ДМД | Семена льна, масло растительное Udo [®] , говядина (ЖЭ, перезерификация) | 40 мМ ББР, 50 мМ ДДСН, 10 мМ β -ЦД, 10% ацетонитрила, капилляр 60 см \times 75 мкм, 214 нм, +25 кВ, ввод пробы 0.5. p.s.i. \times 5 с | 0.3–4.6 мг/л | [208] |
| Свободные жирные кислоты (n - C_{14} – n - C_{26}) | НВКЭ-УФ (косвен.) | Гидрированный рыбий жир | 2.5 мМ антрахион-2-карбоновая кислота, 40 мМ Трис в смеси N-метилформамид–диоксан (3 : 1), рН 10.4, капилляр 67 см \times 75 мкм, 264 нм, 20 кВ | 0.025 мМ | [209] |

Обозначения: ИПЭС – ион-парная ионизация электропреем.

Таблица 14. Определение веществ различной природы методом капиллярного электрофореза

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $c_{\text{мин}}$ | Литература |
|--|----------|----------------------------------|--|-------------------|------------|
| 5-Гидроксиметилфурфурол (ГМФ) | МЭКХ-ДМД | Мед (ЖЭ) | 5 мМ тетраборат натрия, рН 9.3, 120 мМ ДДСН, капилляр 8.5 см × 50 мкм, 284 нм, 30 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 3 с | 3.37 мкг/кг | [210] |
| Фталаты | | | | | |
| Ди- <i>n</i> -бутилфталат и ди-(2-этилгексил)фталат | МЭЭКХ-УФ | Безалкогольные напитки (свипинг) | 3.46 мас. % ДДСН, 7 мас. % 1-бутанола, 0.5 мас. % <i>n</i> -октана, 10 мас. % MeOH, 78.69 мас. % 30 мМ NaH ₂ PO ₄ рН 2.5, 0.25 мас. % Pluronic® F-127, капилляр 30 см × 50 мкм, 214 нм, -20 кВ, 25°C, ввод пробы -10 кВ × 20 с | 25 и 50 нг/мл | [211] |
| Диметилфталат, диэтилфталат, дибутилфталат, дигексилфталат и бис(2-этилгексил)фталат | МЭКХ-УФ | Молоко, вода (ЖЭ, стэкинг) | 50 мМ H ₃ PO ₄ -NaOH, 160 мМ ДДСН, 15% ацетонитрила, 20% 2-пропанола, рН 2.0, капилляр 45 см × 50 мкм, 200 нм, -20 кВ, ввод пробы -20 кВ × 5 с | 0.02-0.1 мкг/мл | [212] |
| Полициклические ароматические углеводороды | | | | | |
| 16 приоритетных ПАУ | КЗЭ-УФ | Модельный раствор (ТФМЭ) | 50 мМ ББР, рН 9.2, 35 мМ сульфобутил-локсид-β-ЦД, 10 мМ метил-β-ЦД и 4 мМ α-ЦД, капилляр 50 см × 50 мкм, 254 нм, 30 кВ | 8-75 ppb (мкг/кг) | [213] |
| 19 приоритетных ПАУ | КЗЭ-ЛИФ | Пищевые масла (ТФЭ) | 10 мМ ББР, рН 9.2, 600 мМ мочевины, 10 мМ сульфобутил-β-ЦД, 20 мМ метил-β-ЦД в смеси вода-MeOH (90 : 10), капилляр 33.5 см × 50 мкм, 325/350 нм, 18 кВ, 25°C, ввод пробы 18 мбар × 5 с | 10 мкг/л-1 мг/л | [214] |

Таблица 14. Продолжение

| Определяемые вещества | Метод КЭ | Матрица (пробоподготовка) | Фоновый электролит, условия разделения и детектирования | $C_{\text{мин}}$ | Литература |
|---|---------------|--------------------------------------|--|--|------------|
| Нейрогоскины | | | | | |
| Сакситоксин, декарбамоилсакситоксин, неосакситоксин, декарбамоилнеосакситоксин, гоньяутоксин 1-4, декарбамоилгоньяутоксин 2-3 | ИТФ-КЭ-КД, УФ | Мидии (ЖЭ, ТФЭ) | 500 мМ L-аланин, 500 мМ уксусная кислота, рН 3.5, капилляр 100 см × 50 мкм, 200 нм, +30 кВ, 25°C, ввод пробы 50 мбар × 103 с (86 нл) | 74.2–1020 нг/мл (КД), 141–461 нг/мл (УФ) | [215] |
| Прочие биологически активные вещества | | | | | |
| Коричная кислота | КЭЭ-УФ | Напитки: коньяк, молочный гидролизат | 10 мМ тетраборат натрия, 40 мМ ДДСН, капилляр 50 см × 75 мкм, 20 кВ, 205 нм, ввод пробы 30 мбар × 5 с | – | [216] |
| Глутатион (кофермент) | КЭЭ-ЛИФ | Вино, сусло (деривация) | 50 мМ фосфатный буферный раствор, рН 7.0, капилляр 105 см × 50 мкм, 30 кВ, 21°C | 65 нмоль/л | [217] |
| <i>транс</i> - и <i>цис</i> -Ресвератрол (фитоалексин) | МЭХХ-ДМД | Вино (ТФЭ) | 30 мМ H_3BO_3 , 30 мМ Na_2HPO_4 , 75 мМ ДДСН, 15 об.% ацетонитрила, рН 9.2, капилляр 30 см × 50 мкм, 25 кВ, 314 нм, 20°C | 0.1 и 0.15 мкмоль/л | [218, 219] |
| <i>транс</i> -Ресвератрол, (–)-эпикатехин, (+)-катехин, кверцетин и миррицетин, генгизиновая, салициловая, <i>п</i> -кумаровая, кофейная и галловая кислоты | КЭЭ-ДМД | Вино (ТФЭ) | 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, рН 9.5, капилляр 67 см × 75 мкм, 20 кВ, 280 нм, 20°C | 0.05–0.36 мг/л | [220] |

ных аналитов в водной фазе и предотвращения взаимодействия ПАУ на стенках капилляра в фоновый электролит добавляли мочевины в концентрации 600 мМ. Помимо высокоселективных модифицированных ЦД на эффективность разделения оказывал влияние внутренний диаметр кварцевого капилляра, который составлял 50 мкм. Извлечение аналитов из матрицы, насыщенной липидами, триглицеридами и жирными кислотами, осуществляли методом ТФЭ на узкоспециализированных картриджах с молекулярно-импринтированными полимерами. Пределы обнаружения ПАУ в пищевых маслах варьировались от 10 до 1000 мкг/л при массе пробы порядка 2 г.

* * *

В обзоре рассмотрены наиболее значимые и перспективные практические приложения метода КЭ при анализе продуктов питания. Следует отметить, что многие наиболее яркие и интересные работы были представлены авторскими коллективами еще несколько десятилетий назад, но и в настоящее время не нашли реализации в формате стандартизованных методик. Использование электрофоретических методов, на наш взгляд, позволяет решать значительный спектр нетривиальных задач, в том числе осуществлять идентификацию и детектирование контаминантов различных классов на следовом уровне. Разработка и внедрение в научную практику модифицированных капилляров, полимерных специфических добавок, макроциклических агентов и ПАВ, используемых в составе фонового электролита, расширяют возможности метода КЭ для разделения высокогидрофобных соединений. Все это обеспечивает конкурентоспособность КЭ в сравнении с традиционными методами ВЭЖХ и ГЖХ при оценке безопасности и качества продуктов питания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции: утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 г. № 880. 242 с.
2. ГОСТ 27001-86. Икра и пресервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения консервантов. М.: Стандартинформ, 2012. 8 с.
3. ГОСТ 7636-85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2010. 89 с.
4. ГОСТ 29270-95. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов. М.: Стандартинформ, 2010. 15 с.
5. ГОСТ 30349-96. Плоды, овощи и продукты их переработки. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. М.: Стандартинформ, 2008. 15 с.
6. ГОСТ 23452-2015. Молоко и молочные продукты. Методы определения остаточных количеств хлорорганических пестицидов. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
7. ГОСТ 30623-2018. Масла растительные и продукты со смешанным составом жировой фазы. Метод обнаружения фальсификации. М.: Стандартинформ, 2018. 23 с.
8. ГОСТ 32167-2013. Мед. Метод определения сахаров. М.: Стандартинформ, 2018. 17 с.
9. ГОСТ 31504-2012. Молоко и молочная продукция. Определение содержания консервантов и красителей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Стандартинформ, 2019. 16 с.
10. ГОСТ 34533-2019. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания сульфаниламидов, нитроимидазолов, пенициллинов, амфениколов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. М.: Стандартинформ, 2019. 23 с.
11. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. М.: Стандартинформ, 2010. 10 с.
12. Методика М 04-38-2009. Корма, комбикорма и сырье для их производства. Методика измерений массовой доли аминокислот методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза "Капель".
13. ГОСТ Р 55569-2013. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение протеиногенных аминокислот методом капиллярного электрофореза. М.: Стандартинформ, 2020. 20 с.
14. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод и применением системы капиллярного электрофореза "Капель".
15. ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция в пробах питьевых, природных (в том числе минеральных) и сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза "Капель".
16. ГОСТ 31869-2012. Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза. М.: Стандартинформ, 2019. 24 с.
17. ГОСТ 33500-2015. Молоко и молочные продукты. Определение содержания фосфатов. М.: Стандартинформ, 2016. 13 с.
18. Методика М 01-34-2007. Методика выполнения измерений массовой концентрации гербицидов класса феноксикарбоновых кислот (2,4-дихлорфеноксимасляной, 2,4-дихлорфеноксипропио-

- новой, 2,4-дихлорфеноксисукусной и феноксиукусной кислот) в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
19. Методика М 04-48-2007. Методика выполнения измерений массовой концентрации синтетических пищевых красителей в алкогольных и безалкогольных напитках методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
 20. Методика М 04-47-2007. Методика выполнения измерений массовой концентрации органических кислот в безалкогольных и алкогольных напитках методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
 21. Методика М 04-41-2005. Методика выполнения измерений массовой доли свободных форм водорастворимых витаминов в пробах премиксов, витаминных добавок, концентратов и смесей методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель-105”.
 22. Методика М 04-52-2008. Соки, сокодержущие напитки, пиво, водки, вина, коньяки, коньячные спирты. Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов калия, натрия, магния и кальция методом капиллярного электрофореза с использованием систем капиллярного электрофореза “Капель”.
 23. Методика М 04-53-2008. Коньяки, бренди и коньячные спирты. Методика выполнения измерений массовой концентрации ванилина, синапового альдегида, кониферолового альдегида, сиреневого альдегида методом капиллярного электрофореза с использованием систем капиллярного электрофореза “Капель-105” и “Капель-105М”.
 24. Методика М 04-51-2008. Напитки безалкогольные и алкогольные. Методика выполнения измерений массовой концентрации кофеина, аскорбиновой, сорбиновой, бензойной кислот и их солей, сахарина и ацесульфама К методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза “Капель”.
 25. Карцова Л.А., Бессонова Е.А. Методы концентрирования в капиллярном электрофорезе // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 340.
 26. Arce L., Rios A., Valcarcel M. Direct determination of biogenic amines in wine by integrating continuous flow clean-up and capillary electrophoresis with indirect UV detection // J. Chromatogr. A. 1998. V. 803. P. 249.
 27. Cortacero-Ramirez S., Arraez-Roman D., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A. Determination of biogenic amines in beers and brewing-process samples by capillary electrophoresis coupled to laser-induced fluorescence detection // Food Chem. 2007. V. 100. P. 383.
 28. Sun X., Yang X., Wang E. Determination of biogenic amines by capillary electrophoresis with pulsed amperometric detection // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1005. P. 189.
 29. Male K.B., Luong J.H.T. Derivatization, stabilization and detection of biogenic amines by cyclodextrin-modified capillary electrophoresis—laser-induced fluorescence detection // J. Chromatogr. A. 2001. V. 926. P. 309.
 30. Kvasnicka F., Voldrich M. Determination of biogenic amines by capillary zone electrophoresis with conductometric detection // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1103. P. 145.
 31. Lange J., Thomas K., Wittmann C. Comparison of a capillary electrophoresis method with highperformance liquid chromatography for the determination of biogenic amines in various food samples // J. Chromatogr. B. 2002. V. 779. P. 229.
 32. Kovacs A., Simon-Sarkadi L., Ganzler K. Determination of biogenic amines by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1999. V. 836. P. 305.
 33. Oguri S., Watanabe S., Abe S. Determination of histamine and some other amines by highperformance capillary electrophoresis with on-line mode in-capillary derivatization // J. Chromatogr. A. 1997. V. 790. P. 177.
 34. Santos B., Simonet B.M., Rios A., Valcarcel M. Direct automatic determination of biogenic amines in wine by flow injection-capillary electrophoresis-mass spectrometry // Electrophoresis. 2004. V. 25. P. 3427.
 35. Adimcilar V., Öztekin N., Bedia Erim F. A direct and sensitive analysis method for biogenic amines in dairy products by capillary electrophoresis coupled with contactless conductivity detection // Food Anal. Methods. 2018. V. 11. P. 1374.
 36. Daniel D., Dos Santos V.B., Vidal D.T.R., Lago C.L. Determination of biogenic amines in beer and wine by capillary electrophoresis—tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1416. P. 121.
 37. Mantoanelli J.O.F., Goncalves L.M., Pereira E.A. Dansyl chloride as a derivatizing agent for the analysis of biogenic amines by CZE-UV // Chromatographia. 2020. V. 83. P. 767.
 38. An D., Chen Z., Zheng J., Chen S., Wang L., Huang Z., Weng L. Determination of biogenic amines in oysters by capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence // Food Chem. 2015. V. 168. P. 1.
 39. Er B., Demirhan B., Bas S.Y., Yentur G., Oktem A.B. Determination of histamine levels in canned tuna fish // Bulg. J. Agric. Sci. 2014. V. 20. № 4. P. 834.
 40. Numanoglu E., Boyaci I.H., Topcu A. Simple determination of histamine in cheese by capillary electrophoresis with diode array detection // J. Food Drug Anal. 2008. V. 16. № 6. P. 74.
 41. Huang H.Y., Shih Y.C., Chen Y.C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2002. V. 959. P. 317.
 42. Huang H.Y., Chiu C.W., Sue S.L., Cheng C.F. Analysis of food colorants by capillary electrophoresis with large-volume sample stacking // J. Chromatogr. A. 2003. V. 995. P. 29.
 43. Perez-Urquiza M., Beltran J.L. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis // J. Chromatogr. A. 2000. V. 898. P. 271.

44. *Del Giovine L., Bocca A.P.* Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis // *Food Control*. 2003. V. 14. P. 131.
45. *Kuo K.L., Huang H.Y., Hsieh Y.Z.* High-performance capillary electrophoretic analysis of synthetic food colorants // *Chromatographia*. 1998. V. 47. № 5/6. P. 249.
46. *Mejia E., Ding Y., Mora M.F., Garcia C.D.* Determination of banned sudan dyes in chili powder by capillary electrophoresis // *Food Chem*. 2007. V. 102. P. 1027.
47. *Jager A.V., Tonin F.G., Tavares M.F.M.* Optimizing the separation of food dyes by capillary electrophoresis // *J. Sep. Sci.* 2005. V. 28. P. 957.
48. *Yi J., Zeng L., Wu Q., Yang L., Xie T.* Sensitive simultaneous determination of synthetic food colorants in preserved fruit samples by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection // *Food Anal. Methods*. 2018. V. 11. P. 1608.
49. *Ryvolova M., Taborsky P., Vrabel P., Krasensky P., Preisler J.* Sensitive determination of erythrosine and other red food colorants using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1141. P. 206.
50. *Maragos C.M., Greer J.I.* Analysis of aflatoxin B₁ in corn using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *J. Agric. Food Chem*. 1997. V. 45. P. 4337.
51. *Maragos C.M., Appell M.* Capillary electrophoresis of the mycotoxin zearalenone using cyclodextrin-enhanced fluorescence // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1143. P. 252.
52. *Corneli S., Maragos C.M.* Capillary Electrophoresis with laser-induced fluorescence: Method for the mycotoxin ochratoxin A // *J. Agric. Food Chem*. 1998. V. 46. P. 3162.
53. *Gonzalez-Penas E., Leache C., Lopez de Cerain A., Lizarraga E.* Comparison between capillary electrophoresis and HPLC-FL for ochratoxin A quantification in wine // *Food Chem*. 2006. V. 97. P. 349.
54. *Tsao R., Zhou T.* Micellar electrokinetic capillary electrophoresis for rapid analysis of patulin in apple cider // *J. Agric. Food Chem*. 2000. V. 48. P. 5231.
55. *Kecskemeti A., Nagy C., Biro P., Szabo Z., Pocsí I., Bartók T., Gaspar A.* Analysis of fumonisin mycotoxins with capillary electrophoresis – mass spectrometry // *Food Addit. Contam.: Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* 2020. V. 37. № 9. P. 1553.
56. *Maragos C.M.* Detection of moniliformin in maize using capillary zone electrophoresis // *Food Addit. Contam.* 2004. V. 21. № 8. P. 803.
57. *Xiao M.W., Bai X.L., Liu Y.M., Yang L., Liao X.* Simultaneous determination of trace aflatoxin B₁ and ochratoxin a by aptamer-based microchip capillary electrophoresis in food samples // *J. Chromatogr. A*. 2018. V. 1569. P. 222.
58. *Wang X., Chen Y.* Determination of aromatic amines in food products and composite food packaging bags by capillary electrophoresis coupled with transient isotachophoretic stacking // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 7324.
59. *Chen Z., Yan X.* Simultaneous determination of melamine and 5-hydroxymethylfurfural in milk by capillary electrophoresis with diode array detection // *J. Agric. Food Chem*. 2009. V. 57. P. 8742.
60. *Mardones C., Arce L., Rios A., Valcarcel M.* Determination of heterocyclic aromatic amines in fried beefsteak, meat extract, and fish by capillary zone electrophoresis // *Chromatographia*. 1998. V. 48. № 9/10. P. 700.
61. *Puignou L., Casal J., Santos F.J., Galceran M.T.* Determination of heterocyclic aromatic amines by capillary zone electrophoresis in a meat extract // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 769. P. 293.
62. *Sun H., Liu N., Wang L., Wu Y.* Effective separation and simultaneous detection of cyromazine and melamine in food by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2010. V. 31. P. 2236.
63. *Wu J., Wong M.K., Lee H.K., Lee B.L., Shi C.Y., Ong C.N.* Determination of heterocyclic amines in flame-grilled fish patty by capillary electrophoresis // *Food Addit. Contam.* 1996. V. 13. № 7. P. 851.
64. *Sun H., Liu N., Wang L., He P.* Determination of melamine residue in liquid milk by capillary electrophoresis with solid-phase extraction // *J. Chromatogr. Sci.* 2010. V. 48. № 10. P. 848.
65. *Meng L., Shen G., Hou X., Wang L.* Determination of melamine in food by SPE and CZE with UV Detection // *Chromatographia*. 2009. V. 70. P. 991.
66. *Cernova Z., Razmisleviciene I., Padarauskas A.* Determination of melamine in milk powder by capillary electrophoresis // *Chemija*. 2009. V. 20. № 4. P. 231.
67. *Er Demirhan B., Demirhan B., Yarimkaya Bas S., Yentür G., Bayhan Öktem A.* Investigation of melamine presence in canned tuna fish by capillary zone electrophoresis method // *J. Agric. Sci.* 2015. V. 21. P. 310.
68. *Vachirapatama N., Maitresorasun S.* Simultaneous determination of melamine, ammelide, ammeline and cyanuric acid in milk products by micellar electrokinetic chromatography // *J. Food Drug Anal.* 2013. V. 21. № 1. P. 66.
69. *Wang C., Qi Y., Liu X.* Determination of cyromazine and melamine based on capillary electrophoresis coupled with electrogenerated chemiluminescence at gold nanoparticles modified electrode // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 1033–1034. P. 533.
70. *Lombardo-Agüi M., Garcia-Campana A.M., Gamiz-Gracia L., Blanco C.C.* Laser induced fluorescence coupled to capillary electrophoresis for the determination of fluoroquinolones in foods of animal origin using molecularly imprinted polymers // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. P. 2237.
71. *Lara F.J., Garcia-Campana A.M., Ales-Barrero F., Bosque-Sendra J.M., Garcia-Ayuso L.E.* Multiresidue method for the determination of quinolone antibiotics in bovine raw milk by capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 7665.
72. *Lu H., Wu X., Xie Z., Lin X., Guo L., Yan C., Chen G.* Separation and determination of seven fluoroquinolones by pressurized capillary electrochromatography // *J. Sep. Sci.* 2005. V. 28. P. 2210.
73. *Santos B., Lista A., Simonet B.M., Rios A., Valcarcel M.* Screening and analytical confirmation of sulfonamide residues in milk by capillary electrophoresis-mass spectrometry // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. P. 1567.

74. Font G., Juan-Garcia A., Pico Y. Pressurized liquid extraction combined with capillary electrophoresis – mass spectrometry as an improved methodology for the determination of sulfonamide residues in meat // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1159. P. 233.
75. Lamba S., Sanghi S.K., Asthana A., Shelke M. Rapid determination of sulfonamides in milk using micellar electrokinetic chromatography with fluorescence detection // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 552. P. 110.
76. Jiang T.F., Lv Z.H., Wang Y.H., Yue M.E., Lian S. Separation and determination of nitrofurantoin antibiotics in turbot fish by microemulsion electrokinetic chromatography // *Anal. Sci.* 2009. V. 25. P. 861.
77. Bailon-Perez M.I., Garcia-Campana A.M., Del Olmo Iruela M., Cruces-Blanco C., Gamiz-Gracia L. Multiresidue determination of penicillins in environmental waters and chicken muscle samples by means of capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry // *Electrophoresis*. 2009. V. 30. P. 1708.
78. Bailon-Perez M.I., Garcia-Campana A.M., Cruces-Blanco C., Del Olmo Iruela M. Large-volume sample stacking for the analysis of seven β -lactam antibiotics in milk samples of different origins by CZE // *Electrophoresis*. 2007. V. 28. P. 4082.
79. Bailon-Perez M.I., Garcia-Campana A.M., Cruces-Blanco C., Del Olmo Iruela M. Trace determination of β -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2008. V. 1185. P. 273.
80. Miranda J.M., Rodriguez J.A., Galan-Vidal C.A. Simultaneous determination of tetracyclines in poultry muscle by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 3366.
81. Chen C.L., Gu X. Determination of tetracycline residues in bovine milk, serum, and urine by capillary electrophoresis // *J. AOAC Int.* 1995. V. 78. № 6. P. 1369.
82. Yu C.Z., He Y.Z., Fu G.N., Xie H.Y., Gan W.E. Determination of kanamycin A, amikacin and tobramycin residues in milk by capillary zone electrophoresis with post-column derivatization and laser-induced fluorescence detection // *J. Chromatogr. B*. 2009. V. 877. P. 333.
83. Serrano J.M., Silva M. Trace analysis of aminoglycoside antibiotics in bovine milk by MEKC with LIF detection // *Electrophoresis*. 2006. V. 27. P. 4703.
84. Zhang C., Wang S., Fang G., Zhang Y., Jiang L. Competitive immunoassay by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence for the trace detection of chloramphenicol in animal-derived foods // *Electrophoresis*. 2008. V. 29. P. 3422.
85. Kowalski P., Plenis A., Oledzka I., Konieczna L. Optimization and validation of the micellar electrokinetic capillary chromatographic method for simultaneous determination of sulfonamide and amphenicol-type drugs in poultry tissue // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2011. V. 54. P. 160.
86. Moreno-Gonzalez D., Lara F.J., Jurgovska N., Gamiz-Gracia L., Garcia-Campana A.M. Determination of aminoglycosides in honey by capillary electrophoresis tandem mass spectrometry and extraction with molecularly imprinted polymers // *Anal. Chim. Acta*. 2015. V. 891. P. 321.
87. Dai T., Duan J., Li X., Xu X., Shi H., Kang W. Determination of sulfonamide residues in food by capillary zone electrophoresis with on-line chemiluminescence detection based on an Ag(III) complex // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. Article 1286.
88. Islas G., Rodriguez J.A., Perez-Silva I., Miranda J.M., Ibarra I.S. Solid-phase extraction and large-volume sample stacking-capillary electrophoresis for determination of tetracycline residues in milk // *J. Anal. Methods. Chem.* V. 2018. Article 5394527.
89. Moreno-Gonzalez D., Hamed A.M., Gilbert-Lopez B., Gamiz-Gracia L., Garcia-Campana A.M. Evaluation of a multiresidue capillary electrophoresis-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry method for the determination of antibiotics in milk samples // *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1510. P. 100.
90. Большаков Д.С., Амелин В.Г. Определение пестицидов в объектах окружающей среды и продуктах питания методом капиллярного электрофореза // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 10. С. 1011.
91. Большаков Д.С., Амелин В.Г., Никешина Т.Б. Сочетание пробоподготовки QuEChERS и мицеллярной электрокинетической хроматографии при определении неоникотиноидных инсектицидов в овощах и фруктах // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19. № 1. С. 59.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.1.003>
92. Амелин В.Г., Большаков Д.С., Третьяков А.В. Определение глифосата и аминотилфосфоновой кислоты в воде водоемов и растительном масле методом капиллярного зонного электрофореза // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 2. С. 432.
93. Rodriguez R., Pico Y., Font G., Manes J. Analysis of thiabendazole and procymidone in fruits and vegetables by capillary electrophoresis-electrospray mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2002. V. 949. P. 359.
94. Juan-Garcia A., Pico Y., Font G. Capillary electrophoresis for analyzing pesticides in fruits and vegetables using solid-phase extraction and stir-bar sorptive extraction // *J. Chromatogr. A*. 2005. V. 1073. P. 229.
95. Rodriguez R., Manes J., Pico Y. Off-line solid-phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 452.
<https://doi.org/10.1002/elps.200410321>
96. Hernandez-Borges J., Cifuentes A., Garcia-Montelongo F.J., Rodriguez-Delgado M.A. Combining solid-phase microextraction and on-line preconcentration-capillary electrophoresis for sensitive analysis of pesticides in foods // *Electrophoresis*. 2005. V. 26. P. 980.
97. Wimmer B., Pattky M., Zada L.G., Meixner M., Haderlein S.B., Zimmermann H.P., Huhn C. Capillary electrophoresis-mass spectrometry for the direct analysis of glyphosate: Method development and application to beer beverages and environmental studies // *Anal. Bioanal. Chem.* 2020. V. 412. P. 4967.
98. Kodama S., Ito Y., Taga A., Nomura Y., Yamamoto A., Chinaka S., Suzuki K., Yamashita T., Kemmei T., Hay-

- akawa K.* A fast and simple analysis of glyphosate in tea beverages by capillary electrophoresis with on-line copper(II)-glyphosate complex formation // *J. Health Sci.* 2008. V. 54. № 5. P. 602.
99. *Zhang W., Yang F., Zhang Y., Zhou K.* Simultaneous determination of seven carbamate pesticide residues in vegetable by capillary electrophoresis with solid phase microextraction // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2021. V. 16. Article 210652.
100. *Lin X., Hong Q., Wu X., Guo L., Xie Z.* Analysis of phenoxyl-type N-methylcarbamate pesticide residues in vegetables by capillary zone electrophoresis with pre-column hydrolysis and amperometric detection // *J. Chromatogr. Sci.* 2008. V. 46. № 7. P. 615.
101. *Zhang S., Li C., Song S., Feng T., Wang C., Wang Z.* Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with sweeping micellar electrokinetic chromatography for trace analysis of six carbamate pesticides in apples // *Anal. Methods.* 2010. V. 2. P. 54.
102. *Yang G.D., Xu X.Q., Shen M.C., Wang W., Xu L.J., Chen G.N., Fu F.F.* Determination of organophosphorus pesticides by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry with collective sample-introduction technique // *Electrophoresis.* 2009. V. 30. P. 1718.
103. *Daniel D., Do Lago C.L.* Determination of multiclass pesticides residues in corn by QuEChERS and capillary electrophoresis tandem mass spectrometry // *Food Anal. Methods.* 2019. V. 12. P. 1684.
104. *Цюпко Т.Г., Гунькин И.Н., Темердашев З.А.* Электрофоретическое определение галловой кислоты в коньяках // *Известия ВУЗов. Пищевая технология.* 2010. № 5–6. С. 92.
105. *Peng Y., Chu Q., Liu F., Ye J.* Determination of isoflavones in soy products by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *Food Chem.* 2004. V. 87. P. 135.
106. *Карцова Л.А., Ганжа О.В., Алексеева А.В.* Возможности и ограничения различных режимов капиллярного электрофореза для количественного определения катехинов и кофеина в черном и зеленом чае // *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 2. С. 212.
107. *Lee B.L., Ong C.N.* Comparative analysis of tea catechins and theaflavins by highperformance liquid chromatography and capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 881. P. 439.
108. *Bonoli M., Montanucci M., Toschi T.G., Lercker G.* Fast separation and determination of tyrosol, hydroxytyrosol and other phenolic compounds in extra-virgin olive oil by capillary zone electrophoresis with ultraviolet-diode array detection // *J. Chromatogr. A.* 2003. V. 1011. P. 163.
109. *Peng Y., Chu Q., Liu F., Ye J.* Determination of phenolic constituents of biological interest in red wine by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *J. Agric. Food Chem.* 2004. V. 52. P. 153.
110. *Peng Y., Zhang Y., Ye J.* Determination of phenolic compounds and ascorbic acid in different fractions of tomato by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. P. 1838.
111. *Arraez-Roman D., Gomez-Caravaca A.M., Gomez-Romero M., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A.* Identification of phenolic compounds in rosemary honey using solid-phase extraction by capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2006. V. 41. P. 1648.
112. *Ehala S., Vaher M., Kaljurand M.* Characterization of phenolic profiles of northern European berries by capillary electrophoresis and determination of their anti-oxidant activity // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 6484.
113. *Wu T., Guan Y., Ye J.* Determination of flavonoids and ascorbic acid in grapefruit peel and juice by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *Food Chem.* 2007. V. 100. P. 1573.
114. *Wang S.P., Huang K.J.* Determination of flavonoids by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 1032. P. 273.
115. *Horie H., Kohata K.* Application of capillary electrophoresis to tea quality estimation // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 802. P. 219.
116. *Dias F.D.S., Klassen A., Tavares M.F.M., David J.M.* Fast determination of phenolic compounds in Brazilian wines from Vale do Sao Francisco region by CE // *Chromatographia.* 2013. V. 76. P. 559.
117. *De Souza Campos Junior F.A., Petrarca M.H., Meinhardt A.D., De Jesus Filho M., Godoy H.T.* Multivariate optimization of extraction and validation of phenolic acids in edible mushrooms by capillary electrophoresis // *Int. Food Res. J.* 2019. V. 126. Article 108685.
118. *Ballus C.A., Meinhardt A.D., De Souza Campos Jr. F.A., Bruns R.E., Godoy H.T.* Doehlert design-desirability function multi-criteria optimal separation of 17 phenolic compounds from extra-virgin olive oil by capillary zone electrophoresis // *Food Chem.* 2014. V. 146. P. 558.
119. *Memon A.F., Palabiyik I.M., Solangi A.R., Memon S.Q., Mallah A.B.* Large volume sample stacking (LVSS) in capillary electrophoresis (CE) with response surface methodology (RSM) for the determination of phenolics in food samples // *Anal. Lett.* 2019. V. 52. № 18. P. 2853.
120. *Bakar N.B.A., Makahleh A., Saad B.* In-vial liquid-liquid microextraction-capillary electrophoresis method for the determination of phenolic acids in vegetable oils // *Anal. Chim. Acta.* 2012. V. 742. P. 59.
121. *Tu J.Q., Zhang Z.Y., Cui C.X., Yang M., Li Y., Zhang Y.P.* Fast separation and determination of flavonoids in honey samples by capillary zone electrophoresis // *Kem. Ind.* 2017. V. 66. № 3-4. P. 129.
122. *Szabo R., Gaspar A.* Determination of phenolic compounds by capillary zone electrophoresis-mass spectrometry // *Molecules.* 2022. V. 27. Article 4540.
123. *Chu Q., Lin M., Yu X., Ye J.* Study on extraction efficiency of natural antioxidant in coffee by capillary electrophoresis with amperometric detection // *Eur. Food. Res. Technol.* 2008. V. 226. P. 1373.
124. *Hernandez-Borges J., Gonzalez-Hernandez G., Borges-Miquel T., Rodriguez-Delgado M.A.* Determination of

- antioxidants in edible grain derivatives from the Canary Islands by capillary electrophoresis // *Food Chem.* 2005. V. 91. P. 105.
125. Peng Y., Yuan J., Liu F., Ye J. Determination of active components in rosemary by capillary electrophoresis with electrochemical detection // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2005. V. 39. P. 431.
 126. Parveen S., Memon S.Q., Siyal A.N., Memon N., Khuhawar M.Y. Large-volume sample stacking of rice polyphenols prior to their determination by non-aqueous capillary electrophoresis // *Food Anal. Methods.* 2016. V. 9. P. 2152.
 127. Soga T. Amino acid analysis by capillary electrophoresis electrospray ionization mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. P. 1236.
 128. Klampfl C.W., Ahner W. Determination of free amino acids in infant food by capillary zone electrophoresis with mass spectrometric detection // *Electrophoresis.* 2001. V. 22. P. 1579.
 129. Gallardo J.M., Sotelo C.G., Pineiro C., Perez-Martin R.I. Use of capillary zone electrophoresis for fish species identification. Differentiation of flatfish species // *J. Agric. Food Chem.* 1995. V. 43. P. 1238.
 130. Chen B., Li X., He P., Xiang X. Simultaneous determination of amino acids in food by capillary electrophoresis with indirect ultraviolet detection // *Se Pu.* 2004. V. 22. № 1. P. 74 (in Chinese).
 131. Luo T., Ke J., Xie Y., Dong Y. Determination of underivatized amino acids to evaluate quality of beer by capillary electrophoresis with online sweeping technique // *J. Food Drug Anal.* 2017. V. 25. № 4. P. 789.
 132. Omar M.M.A., Elbashir A.A., Schmitz O.J. Capillary electrophoresis method with UV-detection for analysis of free amino acids concentrations in food // *Food Chem.* 2017. V. 214. P. 300.
 133. Qiu J., Wang J., Xu Z., Liu H., Ren J. Quantitation of underivatized branched-chain amino acids in sport nutritional supplements by capillary electrophoresis with direct or indirect UV absorbance detection // *PLoS ONE.* 2017. V. 12. № 6. Article e0179892.
 134. Grujic R., Savanovic D. Analysis of myofibrillar and sarcoplasmic proteins in pork meat by capillary gel electrophoresis // *Foods Raw Mater.* 2018. V. 6. № 2. P. 421.
 135. Strickland M., Johnson M.E., Broadbent J.R. Qualitative and quantitative analysis of proteins and peptides in milk products by capillary electrophoresis // *Electrophoresis.* 2001. V. 22. P. 1510.
 136. Villemet L., Cuchet A., Desvignes C., Sanger-van de Griend C.E. Protein mapping of peanut extract with capillary electrophoresis // *Electrophoresis.* 2022. V. 43. P. 1027.
 137. Perez-Miguez R., Marina M.L., Castro-Puyana M. Capillary electrophoresis determination of non-protein amino acids as quality markers in foods // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1428. P. 97.
 138. Pesek J.J., Matyska M.T. Determination of aspartame by high-performance capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 781. P. 423.
 139. Law W.S., Kuban P., Zhao J.H., Li S.F.Y., Hauser P.C. Determination of vitamin C and preservatives in beverages by conventional capillary electrophoresis and microchip electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. P. 4648.
 140. Saavedra L., Garcia A., Barbas C. Development and validation of a capillary electrophoresis method for direct measurement of isocitric, citric, tartaric and malic acids as adulteration markers in orange juice // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 881. P. 395.
 141. Сурьякова В.В., Попова О.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Новая методика определения органических кислот в винах методом капиллярного электрофореза // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Серия: Химия.* 2011. Т. 4. № 4. С. 393.
 142. Сурьякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. Определение органических кислот во фруктовых и овощных соках методом капиллярного электрофореза // *Журн. Сибирского федерального ун-та. Серия: Химия.* 2016. Т. 9. № 1. С. 100.
 143. Castineira A., Pena R.M., Herrero C., Garcia-Martin S. Analysis of organic acids in wine by capillary electrophoresis with direct UV detection // *J. Food Comp. Anal.* 2002. V. 15. P. 319.
 144. Tang Y., Wu M. The simultaneous separation and determination of five organic acids in food by capillary electrophoresis // *Food Chem.* 2007. V. 103. P. 243.
 145. Kenney B.F. Determination of organic acids in food samples by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr.* 1991. V. 546. P. 423.
 146. Bergamo A.B., Da Silva J.A.F., De Jesus D.P. Simultaneous determination of aspartame, cyclamate, saccharin and acesulfame-K in soft drinks and tabletop sweetener formulations by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // *Food Chem.* 2011. V. 124. P. 1714.
 147. Horie M., Ishikawa F., Oishi M., Shindo T., Yasui A., Ito K. Rapid determination of cyclamate in foods by solid-phase extraction and capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1154. P. 423.
 148. Castineira A., Pena R.M., Herrero C., Garcia-Martin S. Simultaneous determination of organic acids in wine samples by capillary electrophoresis and UV detection: Optimization with five different background electrolytes // *J. High Resol. Chromatogr.* 2000. V. 23. № 11. P. 647.
 149. Navarro-Pascual-Ahuir M., Lerma-Garcia M.J., Simo-Alfonso E.F., Herrero-Martinez J.M. Analysis of aliphatic organic acids in commercial fruit juices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: Application to differentiation of fruit juices // *Food Anal. Methods.* 2017. V. 10. P. 3991.
 150. Bui Q.D., Ivanova A., Qiu S., Lanekoff I. Simultaneous determination of four organic acids in beverages by capillary electrophoresis coupled with ultraviolet detector // *VJFC.* 2022. V. 5. № 2. P. 89.
 151. Medrano L.C., Flores-Aguilar J.F., Islas G., Rodriguez J.A., Ibarra I.S. Solid-phase extraction and large-volume sample stacking-capillary electrophoresis for determination of artificial sweeteners in water samples // *Food Anal. Methods.* 2019. V. 12. P. 526.
 152. Xia S., Yin D., Chen Y., Yang Z., Miao Y., Zhang W., Chen S., Zhao W., Zhang S. Simultaneous determination of three sulfanilamide artificial sweeteners in

- foodstuffs by capillary electrophoresis coupled with contactless conductivity detection based on porous aromatic frameworks enhanced solid phase extraction // *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. № 5. P. 344.
153. *Yang L., Zhou S.J., Xiao Y., Tang Y., Xie T.* Sensitive simultaneous determination of three sulfanilamide artificial sweeteners by capillary electrophoresis with on-line preconcentration and contactless conductivity detection // *Food Chem.* 2015. V. 188. P. 446.
154. *Stojkovic M., Mai T.D., Hauser P.C.* Determination of artificial sweeteners by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection optimized by hydrodynamic pumping // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 787. P. 254.
155. *Izco J.M., Tormo M., Jimenez-Flores R.* Rapid simultaneous determination of organic acids, free amino acids, and lactose in cheese by capillary electrophoresis // *J. Dairy Sci.* 2002. V. 85. P. 2122.
156. *Tezcan F., Kolayli S., Sahin H., Ulusoy E., Erim F.B.* Evaluation of organic acid, saccharide composition and antioxidant properties of some authentic Turkish honeys // *J. Food Nutr. Res.* 2011. V. 50. № 1. P. 33.
157. *Голубенко А.М., Никоноров В.В., Никитина Т.Г.* Определение гидроксикарбоновых кислот в продуктах питания методом капиллярного электрофореза // *Журн. аналит. химии.* 2012. Т. 67. № 9. С. 866. (*Golubenko A.M., Nikonorov V.V., Nikitina T.G.* Determination of hydroxycarboxylic acids in food products by capillary electrophoresis // *J. Anal. Chem.* 2012. V. 67. № 9. P. 778.)
158. *Buskov S., Moller P., Sorensen H., Sorensen J.C., Sorensen S.* Determination of vitamins in food based on supercritical fluid extraction prior to micellar electrokinetic capillary chromatographic analyses of individual vitamins // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 802. P. 233.
159. *Choi O.K., Jo J.S.* Determination of L-ascorbic acid in foods by capillary zone electrophoresis // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 781. P. 435.
160. *Galiana-Balaguer L., Rosello S., Herrero-Martinez J.M., Maquieira A., Nuez F.* Determination of L-ascorbic acid in *Lycopersicon* fruits by capillary zone electrophoresis // *Anal. Biochem.* 2001. V. 296. P. 218.
161. *Simonet B.M., Rios A., Grases F., Valcarcel M.* Determination of myo-inositol phosphates in food samples by flow injection-capillary zone electrophoresis // *Electrophoresis.* 2003. V. 24. P. 2092.
162. *Sanchez-Hernandez L., Castro-Puyana M., Garcia-Ruiz C., Crego A.L., Marina M.L.* Determination of L- and D-carnitine in dietary food supplements using capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry // *Food Chem.* 2010. V. 120. P. 921.
163. *Prokoratova V., Kvasnicka F., Sevcik R., Voldrich M.* Capillary electrophoresis determination of carnitine in food supplements // *J. Chromatogr. A.* 2005. V. 1081. P. 60.
164. *Ward C.M., Trenerry V.C.* The determination of niacin in cereals, meat and selected foods by capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography // *Food Chem.* 1997. V. 60. № 4. P. 664.
165. *Cataldi T.R.I., Nardiello D., Carrara V., Ciriello R., De Benedetto G.E.* Assessment of riboflavin and flavin content in common food samples by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *Food Chem.* 2003. V. 82. P. 309.
166. *Da Silva D.C., Visentainer J.V., De Souza N.E., Oliveira C.C.* Micellar electrokinetic chromatography method for determination of the ten water-soluble vitamins in food supplements // *Food Anal. Methods.* 2013. V. 6. P. 1592.
167. *Marakova K., Piestansky J., Havranek E., Mikus P.* Simultaneous analysis of vitamins B in pharmaceuticals and dietary supplements by capillary electrophoresis hyphenated with triple quadrupole mass spectrometry // *Pharmazie.* 2014. V. 69. P. 663.
168. *Schreiner M., Razzazi E., Luf W.* Determination of water-soluble vitamins in soft drinks and vitamin supplements using capillary electrophoresis // *Nahrung.* 2003. V. 47. № 4. P. 243.
169. *Navarro-Pascual-Ahuir M., Lerma-Garcia M.J., Simo-Alfonso E.F., Herrero-Martinez J.M.* Determination of water-soluble vitamins in energy and sport drinks by micellar electrokinetic capillary chromatography // *Food Control.* 2016. V. 63. P. 110.
170. *Zhao D., Lu M., Cai Z.* Separation and determination of B vitamins and essential amino acids in health drinks by CE-LIF with simultaneous derivatization // *Electrophoresis.* 2012. V. 33. P. 2424.
171. *Tezcan F., Erim F.B.* Determination of vitamin B2 contents in black, green, sage, and rosemary tea infusions by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection // *Beverages.* 2018. V. 4. № 4. Article 86.
172. *Serni E., Audino V., Del Carlo S., Manera C., Saccomanni G., Macchia M.* Determination of water-soluble vitamins in multivitamin dietary supplements and in artichokes by micellar electrokinetic chromatography // *Nat. Prod. Res.* 2013. V. 27. № 23. P. 2212.
173. *Oefner P.J., Vorndran A.E., Grill E., Huber C., Bonn G.K.* Capillary zone electrophoretic analysis of carbohydrates by direct and indirect UV detection // *Chromatographia.* 1992. V. 34. № 5–8. P. 308.
174. *Carvalho A.Z., Da Silva J.A.F., Do Lago C.L.* Determination of mono- and disaccharides by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection // *Electrophoresis.* 2003. V. 24. P. 2138.
175. *Soga T., Serwe M.* Determination of carbohydrates in food samples by capillary electrophoresis with indirect UV detection // *Food Chem.* 2000. V. 69. P. 339.
176. *Cortacero-Ramirez S., Segura-Carretero A., Cruces-Blanco C., Hernainz-Bermudez de Castro M., Fernandez-Gutierrez A.* Analysis of carbohydrates in beverages by capillary electrophoresis with precolumn derivatization and UV detection // *Food Chem.* 2004. V. 87. P. 471.
177. *Klockow A., Paulus A., Figueiredo V., Amado R., Widmer H.M.* Determination of carbohydrates in fruit juices by capillary electrophoresis and high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 680. P. 187.
178. *Ye J., Baldwin R.P.* Determination of carbohydrates, sugar acids and alditols by capillary electrophoresis and electrochemical detection at a copper electrode // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 687. P. 141.

179. Jiang T.F., Chong L., Yue M.E., Wang Y.H., Lv Z.H. Separation and determination of carbohydrates in food samples by capillary electrophoresis using dynamically coating the capillary with indirect UV detection // *Food Anal. Methods*. 2015. V. 8. P. 2588.
180. Zhao L., Chanon A.M., Chattopadhyay N., Dami I.E., Blakeslee J.J. Quantification of carbohydrates in grape tissues using capillary zone electrophoresis // *Front. Plant Sci*. 2016. V. 7. Article 818.
181. Wang T., Yang X., Wang D., Jiao Y., Wang Y., Zhao Y. Analysis of compositional carbohydrates in polysaccharides and foods by capillary zone electrophoresis // *Carbohydr. Polym*. 2012. V. 88. P. 754.
182. Lu Y., Hu Y., Wang T., Yang X., Zhao Y. Rapid determination and quantitation of compositional carbohydrates to identify honey by capillary zone electrophoresis // *CYTA J. Food*. 2017. V. 15. № 4. P. 531.
183. Rizelio V.M., Tenfen L., Da Silveira R., Gonzaga L.V., Costa A.C.O., Fett R. Development of a fast capillary electrophoresis method for determination of carbohydrates in honey samples // *Talanta*. 2012. V. 93. P. 62.
184. Toutounji M.R., Van Leeuwen M.P., Oliver J.D., Shrestha A.K., Castignolles P., Gaborieau M. Quantification of sugars in breakfast cereals using capillary electrophoresis // *Carbohydr. Res*. 2015. V. 408. P. 134.
185. Yang Q., Hartmann C., Smeyers-Verbeke J., Massart D.L. Method development and validation for the determination of mineral elements in food and botanical materials by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 1995. V. 717. P. 415.
186. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л., Кузнецов А.О. Применение капиллярного зонного электрофореза для определения содержания меди в чае // *Химия растительного сырья*. 2011. № 4. С. 161.
187. Якуба Ю.Ф., Марковский М.Г. Электрофоретическое определение хлорида, сульфата, нитрата, нитрита в винах // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15. № 3. С. 305.
188. Jimidar M., Hartmann C., Cousement N., Massart D.L. Determination of nitrate and nitrite in vegetables by capillary electrophoresis with indirect detection // *J. Chromatogr. A*. 1995. V. 706. P. 479.
189. Merusi C., Corradini C., Cavazza A., Borromei C., Salvadeo P. Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH-dependent electroosmotic flow reversal // *Food Chem*. 2010. V. 120 P. 615.
190. Oztekin N., Nutku M.S., Erim F.B. Simultaneous determination of nitrite and nitrate in meat products and vegetables by capillary electrophoresis // *Food Chem*. 2002. V. 76. P. 103.
191. Fung Y.S., Lau K.M. Analysis of organic acids and inorganic anions in beverage drinks by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2003. V. 24. P. 3224.
192. Shi M., Gao Q., Feng J., Lu Y. Analysis of inorganic cations in honey by capillary zone electrophoresis with indirect UV detection // *J. Chromatogr. Sci*. 2012. V. 50. № 6. P. 547.
193. Rizelio V.M., Gonzaga L.V., Borges G.D.S.C., Maltez H.F., Costa A.C.O., Fett R. Fast determination of cations in honey by capillary electrophoresis: A possible method for geographic origin discrimination // *Talanta*. 2012. V. 99. P. 450.
194. Masotti F., Erba D., De Noni I., Pellegrino L. Rapid determination of sodium in milk and milk products by capillary zone electrophoresis // *J. Dairy Sci*. V. 95. № 6. P. 2872.
195. Opekar F., Hranicek J., Tuma P. Rapid determination of majority cations in yoghurts using on-line connection of capillary electrophoresis with mini-dialysis // *Food Chem*. V. 308. Article 125647.
196. Adimcilar V., Oztekin N. A fast and convenient analysis method for the determination of cations in pomegranate juices by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection // *Turk. J. Chem*. 2019. V. 43. P. 547.
197. Travassos Lemos M.A., Cassella R.J., De Jesus D.P. A simple analytical method for determining inorganic anions and formate in virgin olive oils by capillary electrophoresis with capacitively coupled contactless conductivity detection // *Food Control*. 2015. V. 57. P. 327.
198. Suarez-Luque S., Mato I., Huidobro J.F., Simal-Lozano J., Sancho M.T. Capillary zone electrophoresis method for the determination of inorganic anions and formic acid in honey // *J. Agric. Food Chem*. 2006. V. 54. P. 9292.
199. Gutnikov G., Beck W., Engelhardt H. Separation of homologous fatty acids by capillary electrophoresis // *J. Microcol. Sep*. 1994. V. 6. P. 565.
200. De Oliveira Mendes T., Porto B.L.S., Bell M.J.V., Perrone I.T., De Oliveira M.A.L. Capillary zone electrophoresis for fatty acids with chemometrics for the determination of milk adulteration by whey addition // *Food Chem*. 2016. V. 213. P. 647.
201. Amorim T.L., Duarte L.M., Chellini P.R., De Oliveira M.A.L. A validated capillary electrophoresis method for fatty acid determination in encapsulated vegetable oils supplements // *LWT - Food Sci. Technol*. 2019. V. 114. Article 108380.
202. Lee J.H., Kim S.J., Lee S., Rhee J.K., Lee S.Y., Na Y.C. Saturated fatty acid determination method using paired ion electrospray ionization mass spectrometry coupled with capillary electrophoresis // *Anal. Chim. Acta*. 2017. V. 984. P. 223.
203. Barra P.M. de C., De Oliveira M.A.L., Nery-B. Enes, Cardoso L. de M., Cesario C. do C., Moreira A.V.B., Pinheiro-Sant'Ana H.M., Peluzio M. do C.G. Simultaneous analysis of saturated and unsaturated fatty acids present in pequi fruits by capillary electrophoresis // *Quim. Nova*. 2013. V. 36. № 9. P. 1430.
204. Vergara-Barberan M., Escrig-Domenech A., Lerma-Garcia M.J., Simo-Alfonso E.F., Herrero-Martinez J.M. Capillary electrophoresis of free fatty acids by indirect ultraviolet detection: Application to the classification of vegetable oils according to their botanical origin // *J. Agric. Food Chem*. 2011. V. 59. P. 10775.
205. De Castro P.M., Barra M.M., Ribeiro M.C.C., Aued-Pimentel S., Da Silva S.A., De Oliveira M.A.L. Total trans fatty acid analysis in spreadable cheese by capillary zone electrophoresis // *J. Agric. Food Chem*. 2010. V. 58. P. 1403.

206. *Dermaux A., Sandra P., Ferraz V.* Analysis of free fatty acids and fatty acid phenacyl esters in vegetable oils and margarine by capillary electrochromatography // *Electrophoresis*. 1999. V. 20. P. 74.
207. *De Oliveira M.A.L., Solis V.E.S., Gioielli L.A., Polakiewicz B., Tavares M.F.M.* Method development for the analysis of trans-fatty acids in hydrogenated oils by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2003. V. 24. P. 1641.
208. *Soliman L.C., Donkor K.K., Church J.S., Cinel B., Prema D., Dugan M.E.R.* Separation of dietary omega-3 and omega-6 fatty acids in food by capillary electrophoresis // *J. Sep. Sci.* 2013. V. 36. P. 3440.
209. *Drange E., Lundanes E.* Determination of long-chained fatty acids using non-aqueous capillary electrophoresis and indirect UV detection // *J. Chromatogr. A*. 1997. V. 771. P. 301.
210. *Rizelio V.M., Gonzaga L.V., Borges G. da S.C., Micke G.A., Fett R., Costa A.C.O.* Development of a fast MECK method for determination of 5-HMF in honey samples // *Food Chem.* 2012. V. 133. P. 1640.
211. *Hsieh S.Y., Wang C.C., Wu S.M.* Microemulsion electrokinetic chromatography for analysis of phthalates in soft drinks // *Food Chem.* 2013. V. 141. P. 3486.
212. *Yue M.E., Xu J., Hou W.G.* Determination of five phthalate esters in running water and milk by micellar electrokinetic capillary chromatography // *J. Anal. Chem.* 2015. V. 70. № 9. P. 1147.
213. *Nguyen A.L., Luong J.H.T.* Separation and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid phase microextraction/cyclodextrin-modified capillary electrophoresis // *Anal. Chem.* 1997. V. 69. P. 1726.
214. *Ferey L., Delaunay N., Rutledge D.N., Cordella C.B.Y., This H., Huertas A., Y. Raoul, Gareil P.* Optimizing separation conditions of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons by cyclodextrin-modified capillary electrophoresis and applications to edible oils // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 572.
215. *Abdul Keyon A.S., Guijt R.M., Bolch C.J.S., Breadmore M.C.* Transient isotachopheresis-capillary zone electrophoresis with contactless conductivity and ultraviolet detection for the analysis of paralytic shellfish toxins in mussel samples // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1364. P. 295.
216. *Просяков А.Ю., Мудрикова О.В., Бабич О.О.* Определение коричной кислоты методом зонного капиллярного электрофореза с использованием ион-парных реагентов // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 5. С. 531.
217. *Lavigne V., Pons A., Dubourdieu D.* Assay of glutathione in must and wines using capillary electrophoresis and laser-induced fluorescence detection. Changes in concentration in dry white wines during alcoholic fermentation and aging // *J. Chromatogr. A*. 2007. V. 1139. P. 130.
218. *Gu X., Creasy L., Kester A., Zeece M.* Capillary electrophoretic determination of resveratrol in wines // *J. Agric. Food Chem.* 1999. V. 47. P. 3223.
219. *Gu X., Chu Q., O'Dwyer M., Zeece M.* Analysis of resveratrol in wine by capillary electrophoresis // *J. Chromatogr. A*. 2000. V. 881. P. 471.
220. *Arce L., Tena M.T., Rios A., Valcarcel M.* Determination of trans-resveratrol and other polyphenols in wines by a continuous flow sample clean-up system followed by capillary electrophoresis separation // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 359. P. 27.