

SỬ DỤNG ĐÚNG QUI CÁCH KẾT HỢP VỚI MỘT HỆ THỐNG QUẢN LÝ TỐT PHỤ GIA THỰC PHẨM TRONG KINH DOANH VÀ CHẾ BIẾN – MỘT YẾU TỐ QUAN TRỌNG ĐẢM BẢO AN TOÀN THỰC PHẨM

Chu Phạm Ngọc Sơn, Diệp Ngọc Sương, Phạm thị Ánh

*Hội Hóa học TP Hồ Chí Minh – Công ty Dịch vụ Khoa học-Công nghệ
Sắc Ký Hải Đăng*





Thực phẩm tươi sống tự nhiên, *về nguyên tắc* không có phụ gia, *nhưng thực tế thì sao?*

Thực phẩm đã chế biến thông thường có phụ gia



Từ những năm cuối thế kỷ 20, công nghiệp thực phẩm ngày càng phát triển nhanh theo đà tiến triển của khoa học công nghệ nhằm đáp ứng nhu cầu đời sống con người ngày càng cao. Trong chiều hướng đó, việc sử dụng các chất phụ gia trong bảo quản, chế biến thực phẩm đang ngày càng được coi trọng.

Phụ gia thực phẩm là chế phẩm tự nhiên hay tổng hợp, có hoặc không có giá trị dinh dưỡng, được chủ động bổ sung vào thực phẩm trong quá trình sản xuất, nhằm thật sự giữ hoặc cải thiện kết cấu hoặc đặc tính kỹ thuật của thực phẩm, tuy nhiên **không được biến một thực phẩm kém chất lượng thành một thực phẩm có vẻ đạt chất lượng bề ngoài để đánh lừa người tiêu dùng.**



Nhiệm vụ của phụ gia thực phẩm:

- **Nâng cao tính ổn định, kéo dài thời gian lưu thông phân phối và sử dụng thực phẩm** (các chất bảo quản như acid benzoic và benzoate, acid sorbic và sorbate, acid propanoic và propanoate, SO_2 và sulfite, parabens, nitrite, nitrate, các chất chống oxy hóa như acid ascorbic và ascorbate, BHT, BHA, propyl gallate....),
- **Góp phần điều hòa nguồn nguyên liệu cho các nhà máy sản xuất thực phẩm:** nhiều nguyên liệu chính cho thực phẩm có tính mùa vụ, cần được xử lý bằng phụ gia và phương pháp bảo quản thích hợp để duy trì nguồn ổn định cho sản xuất (SO_2 , sulfit...)
- **Hỗ trợ chế biến, sản xuất, đóng gói** (chất chống vón, chất nhũ hóa, chất giữ ẩm, chất tẩy trắng, chất ổn định, chất tạo xốp, chất tạo phức kim loại, chất điều chỉnh độ chua, chất chống tạo bọt, chất tạo gel...)



- **Duy trì hoặc bổ sung thêm giá trị dinh dưỡng cho thực phẩm** (vitamin D trong sữa, vitamin A trong margarine, acid folic trong bánh mì và ngũ cốc, iod trong muối ăn, DHA, EPA trong sữa và một số thực phẩm khác)
- **Duy trì tính cảm quan của thực phẩm, đa dạng hóa sản phẩm, tạo thêm tính hấp dẫn** (hương liệu, màu thực phẩm, chất điều vị, tạo ngọt, chất tạo dai ...)



Muốn được công nhận là phụ gia thực phẩm:

- Phải chứng tỏ phụ gia thực hiện được đúng chức năng như đã khai báo
- Phải có đầy đủ đặc trưng, thành phần hóa học, các thử nghiệm về độ bền lý, hóa, thử nghiệm độc tính trên thú vật để chứng tỏ phụ gia an toàn cho sử dụng.
- Tất nhiên, rất khó khăn để định phụ gia tuyệt đối an toàn nhất là không gây độc tính mãn tính qua tích lũy lâu dài, chuyên gia của cơ quan chức năng phải thu thập tất cả dữ liệu, tất cả hiểu biết, kinh nghiệm để có quyết định cho phép sử dụng hóa chất làm phụ gia thực phẩm.
- Tiếp theo là cơ quan chức năng phải quyết định thực phẩm nào có thể sử dụng được và hàm lượng tối đa cho từng thực phẩm.
- Cơ quan chức năng phải có bộ phận theo dõi độ an toàn của phụ gia trong quá trình sử dụng.



PHỤ GIA THỰC PHẨM

- có gốc tự nhiên (curcumin, hương liệu từ cây cỏ...)
- được tổng hợp giống như tự nhiên (vanillin chẳng hạn)
- không có trong tự nhiên, hoàn toàn nhân tạo (saccharin, cyclamate...)

-Mã số phụ gia thực phẩm theo Châu Âu

E 100 – 199	Phẩm màu
E 200 – 299	Chất bảo quản
E 300 – 399	Chất chống oxy hóa, chất điều chỉnh độ chua
E 400 – 499	Chất nhũ hóa, chất tạo gel, làm dày, chất ổn định
E 500 - 599	Chất điều hòa pH, chất chống vón
E 600 - 699	Chất điều vị
E 900 - 999	Các phụ gia có đặc trưng khác nhau (Miscellaneous) trong đó có chất tạo ngọt
E 1100-1550	Các hóa chất bổ sung

Danh sách phụ gia thực phẩm có mã E của Châu Âu được Ủy ban Tiêu chuẩn Thực phẩm Codex Quốc tế (Codex Alimentarius Commission) chấp nhận và mở rộng. **Ký hiệu INS (International Numbering System)** được sử dụng.

CÁC QUY ĐỊNH CỦA BỘ Y TẾ VIỆT NAM

1. Cơ sở sản xuất, kinh doanh phụ gia thực phẩm phải đáp ứng đầy đủ các yêu cầu được quy định tại Thông tư số 16/2012/TT-BYT ngày 22 tháng 10 năm 2012 của Bộ Y tế về điều kiện an toàn thực phẩm đối với cơ sở sản xuất, kinh doanh thực phẩm.

2. Theo thông tư số 27/2012/TT-BYT ngày 30/11/2012 của Bộ Y tế, phụ gia thực phẩm phải được công bố hợp quy hoặc công bố phù hợp quy định an toàn thực phẩm trước khi sản xuất, kinh doanh, nhập khẩu và sử dụng để sản xuất, chế biến thực phẩm.

3. Áp dụng GMP trong quá trình sản xuất, chế biến thực phẩm cần tuân thủ:

- a) Hạn chế tới mức thấp nhất lượng phụ gia thực phẩm cần thiết phải sử dụng để đáp ứng yêu cầu về kỹ thuật;**
- b) Lượng phụ gia được sử dụng trong quá trình sản xuất, chế biến, bảo quản, bao gói và vận chuyển thực phẩm phải đảm bảo không làm thay đổi bản chất của thực phẩm.**

4. Ghi nhãn phụ gia thực phẩm phải được thực hiện theo quy định hiện hành của pháp luật.

5. Các phụ gia được điều chỉnh bằng 23 quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 4-1:2010/ BYT đến QCVN 4-23:2011/BYT

Tiếp theo Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 5660:2010, theo thông tư số 27/2012/TT-BYT ngày 30/11/2012 của Bộ Y tế, danh sách phụ gia thực phẩm có hiệu lực từ 1/2/2013 gồm có 400 chất, tức có thêm 125 chất so với quy định ban hành năm 2001.

Việc sử dụng mỗi chất phụ gia phải tuân thủ giới hạn tối đa cho phép đối với từng loại thực phẩm. Điều này đòi hỏi sự tự giác của nhà sản xuất chế biến và năng lực kiểm tra của phòng thử nghiệm.

Trong 125 chất được bổ sung vào danh sách, có cả chất bị cấm trước đây như chất tạo ngọt cyclamate.



VÀI TRỊ SỐ ML CỦA CYCLAMATE (INS 952)

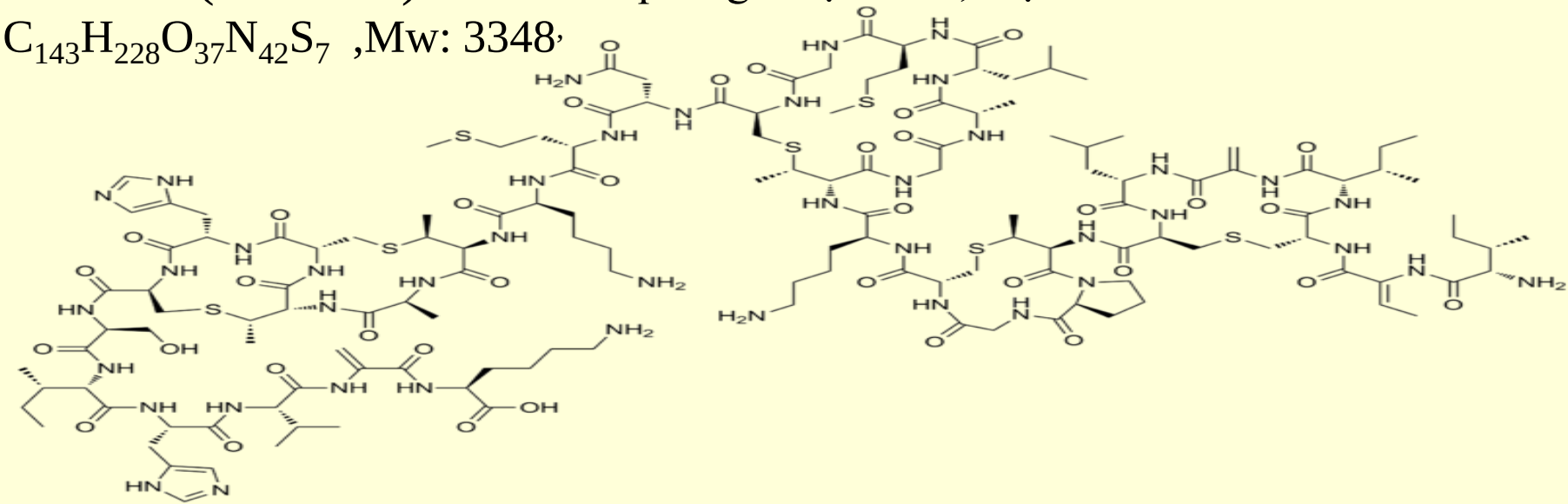
Loại thực phẩm	ML(mg/kg)
Đồ uống từ sữa, có hương liệu và/hoặc lên men (VD: sữa sô cô la, sữa cacao, bia trứng, sữa chua uống, đồ uống từ whey...)	250
Sữa lên men (nguyên chất)	250
Đồ tráng miệng từ sữa (VD: bánh pudding, sữa chua quả hoặc có hương liệu...)	250
Đồ tráng miệng từ mỡ, không bao gồm các đồ tráng miệng thuộc mã nhóm thực phẩm 01.7	250
Kem lạnh thực phẩm, bao gồm nước hoa quả ướp lạnh và kem trái cây	250
Quả đóng hộp hoặc đóng chai (đã thanh trùng)	1000
Mứt, thạch, mứt quả	1000
Các sản phẩm từ quả dạng nghiền (VD: tương ớt) ngoại trừ các sản phẩm của mã thực phẩm 04.1.2.5	2000
Kẹo cao su	3000

Tuy nhiên, không được dùng cyclamate trong **nước mắm** (CV số 1058/QLCL-KN ngày 28/06/2013 của Cục QLCL Nông Lâm sản và Thủy sản)

MỘT SỐ CHẤT MỚI KHÁC

1. Nisin (INS 234) Chất bảo quản gốc tự nhiên, diệt vi khuẩn

$C_{143}H_{228}O_{37}N_{42}S_7$,Mw: 3348,

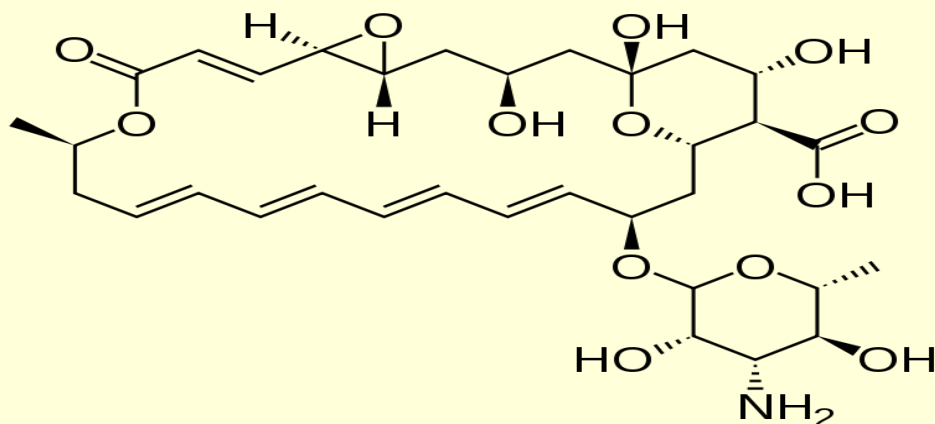


Nhóm thực phẩm	ML (mg/kg)
Sữa lên men (nguyên chất)	500
Kem đông tụ	10
Pho mát tươi	12.5
Pho mát ủ chín	12.5
Pho mát ủ chín hoàn toàn (kể cả bề mặt)	12.5
Các sản phẩm tương tự pho mát	12.5
Pho mát whey protein	12.5
Đồ ăn tráng miệng làm từ ngũ cốc và tinh bột (VD: bánh pudding gạo, bánh pudding từ bột sắn...)	3

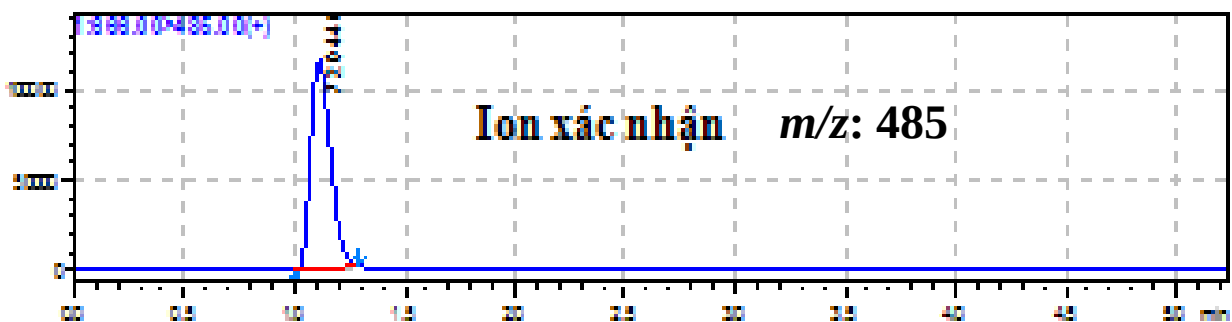
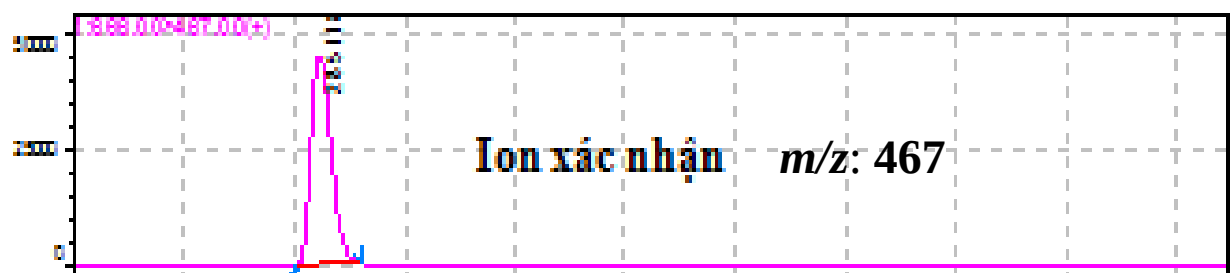
MỘT SỐ CHẤT MỚI KHÁC

2. Natamycin (E hay INS 235), Chất bảo quản chống mốc, gốc tự nhiên, $C_{33}H_{47}NO_{13}$, Mw: 665,72,

Nhóm thực phẩm	ML (mg/kg)
Pho mát tươi	40
Pho mát tươi	2
Pho mát ủ chín	40
Pho mát ủ chín hoàn toàn (kể cả bề mặt)	2
Pho mát đã qua chế biến	40
Các sản phẩm tương tự pho mát	40
Pho mát whey protein	40
Sản phẩm thịt, thịt gia cầm và thịt thú nguyên miếng hoặc cắt nhỏ được chế biến (VD như ướp muối) và sấy khô không qua xử lý nhiệt	6
Sản phẩm thịt, thịt gia cầm và thịt thú xay nhỏ đã qua chế biến được xử lý (VD như ướp muối) và làm khô không xử lý nhiệt	20



Dung dịch Natamycin 10ppm, thể tích tiêm 1 μ L



BỘ Y TẾ

CỘNG HÒA XÃ HỘI CHỦ NGHĨA VIỆT NAM
Độc lập - Tự do - Hạnh phúc

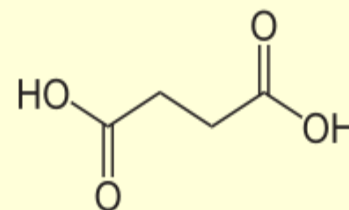
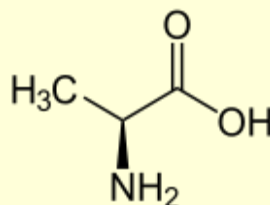
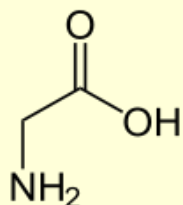
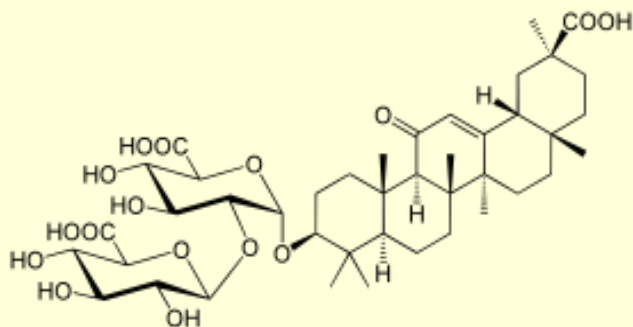
Số: /2014/TT-BYT

Hà Nội, ngày tháng năm 2014

THÔNG TƯ
Hướng dẫn việc quản lý phụ gia thực phẩm

Hiện Bộ Y tế sắp ra thông báo năm 2014 nhằm cập nhật hóa danh sách phụ gia thực phẩm cho phép: có 6 phụ gia được bổ sung so với danh sách năm 2012

*INS 153	Vegetable carbon	Phẩm màu
*INS 163	Anthocyanin (chiết xuất từ bắp cải đỏ)	Phẩm màu
*INS 363	Acid succinic	Chất điều chỉnh độ acid
*INS 639	DL-Alanin	Chất điều vị
*INS 640	Glycin	Chất điều vị
*INS 958	Glycyrrhizin	Chất điều vị, tạo ngọt



Mặc dù một số phụ gia được cho phép, nhưng việc sử dụng đòi hỏi phải rất thận trọng.

***Trường hợp nitrite, nitrate**

Sodium nitrite (INS 250), Potassium nitrite (INS 249) được cho thêm vào thịt chín để chống độc chất tạo bởi Clostridium botulinum, gây liệt cơ, liệt hô hấp. Bệnh này tuy ít thấy xảy ra nhưng là một bệnh rất nguy hiểm có thể gây tử vong nếu không được chữa trị kịp thời và đúng cách.

Tuy nhiên, nitrite có thể phản ứng với amin tạo nitrosamine có thể gây ung thư. Sodium nitrate (INS 251), Potassium nitrate (INS252) có thể bị khử thành nitrite do đó cũng nên hạn chế sử dụng.



CARAMEL nhiễm 4-methylimidazole

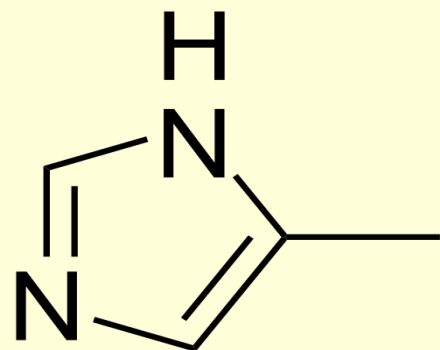
Thông tin trên báo chí gần đây cho biết một số nước giải khát ở nước ngoài có chứa độc chất 4-methylimidazole, một chất được xác nhận có thể gây ung thư cho chuột, do sử dụng caramel tạo màu cho nước giải khát.

4-methylimidazole được tạo thành từ phản ứng Maillard giữa carbohydrate và hợp chất amino trong quá trình gia nhiệt, do đó có thể có trong thịt chiên, nướng, cà phê rang, đường caramel loại III (INS 150c), loại IV (INS 150d).

EU khuyến cáo hàm lượng tối đa trong caramel III <200 ppm và trong caramel IV < 250 ppm để đảm bảo sử dụng an toàn.

Bang California, Mỹ đề xuất mức độ an toàn ứng với hàm lượng ăn vào là 4-methylimidazole 29 µg/ngày ("No Significant Risk Level" intake).

Caramel coloring chemical linked to cancer found in "too high" levels in some colas



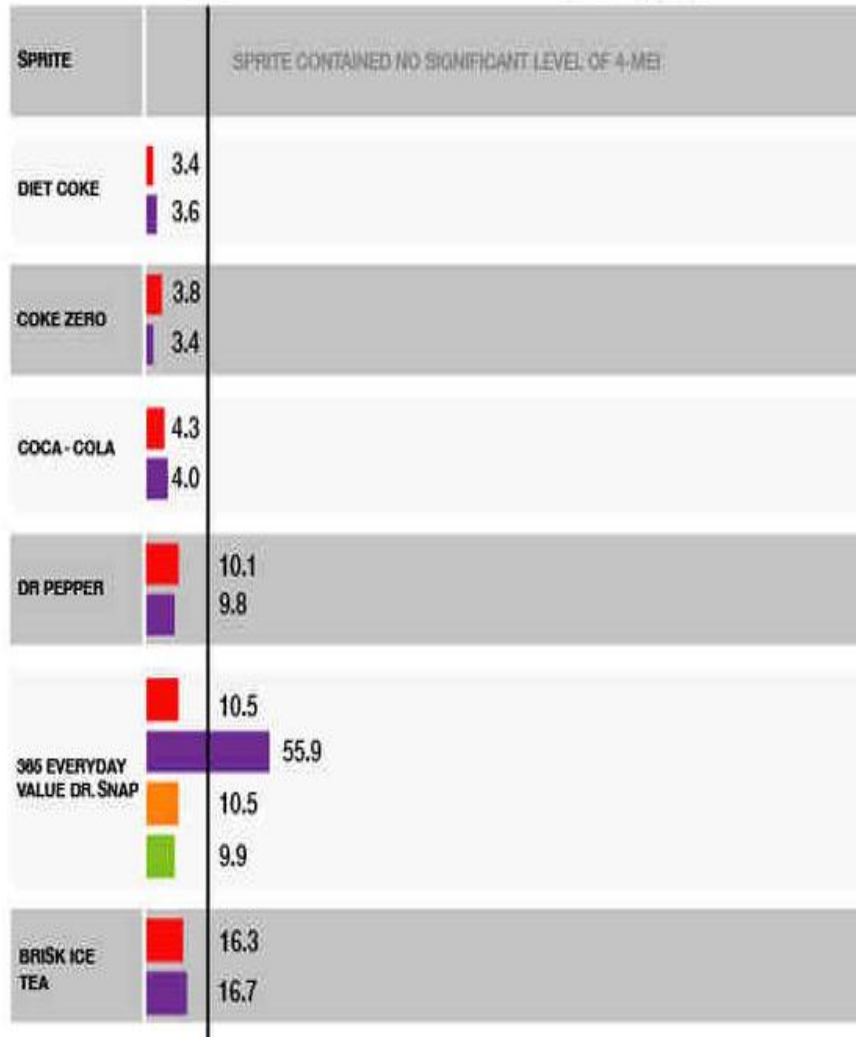
4-Methyl Imidazole



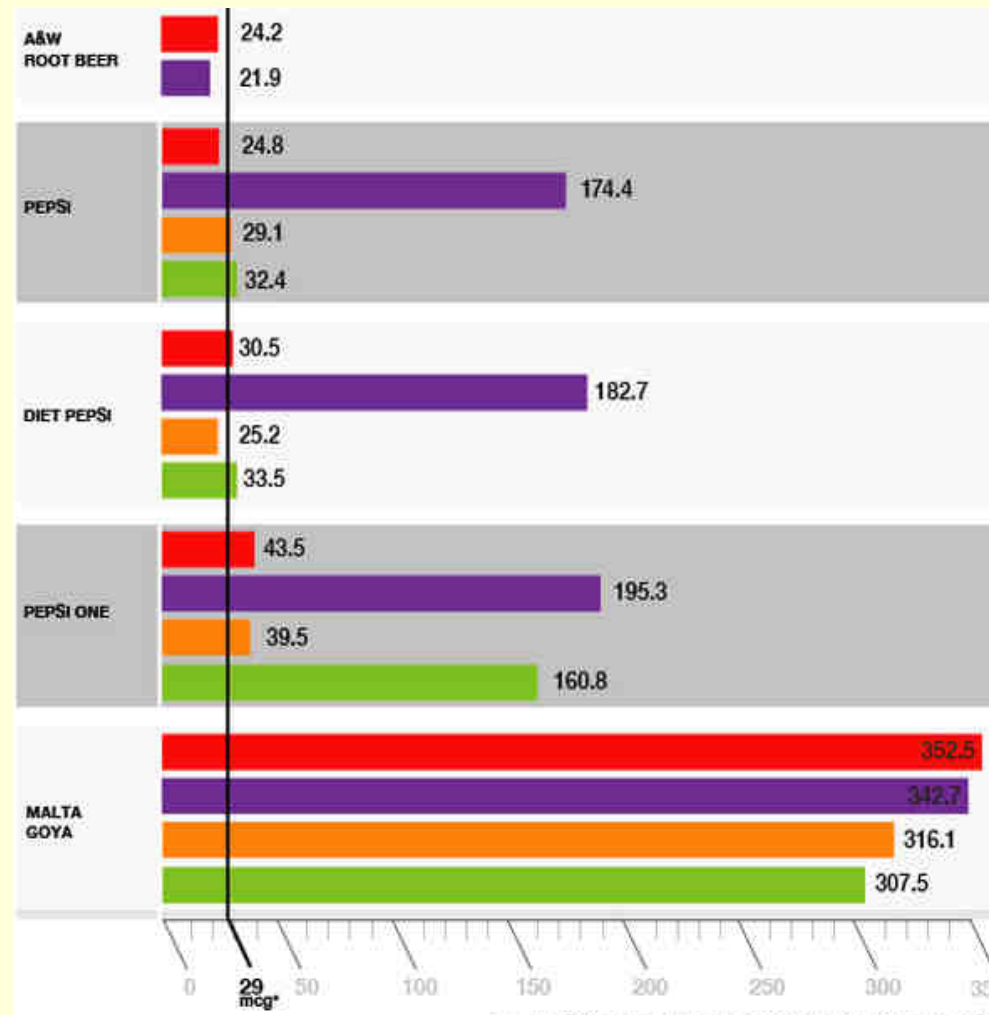
4-Mel LEVELS IN POPULAR SOFT DRINKS

29 mcg*

April-September 2013 testing
 California
 New York
 December 2013 testing
 California
 New York
 * California Proposition 65 Safe Harbor Level = 29 micrograms/day



Theo Consumers Report 2013



Theo Cục An toàn thực phẩm :

***Thông tin chính thức từ FDA cho rằng không có bất kỳ sự nguy hiểm tức thời hay ngắn hạn nào đối với sức khỏe con người do hàm lượng 4-MEI có trong thực phẩm có sử dụng phẩm màu caramel.** Tuy nhiên, để đảm bảo chắc chắn việc sử dụng phẩm màu caramel trong thực phẩm được an toàn, FDA tiếp tục đánh giá các số liệu về độ an toàn của 4-MEI và đánh giá lại khả năng phơi nhiễm của con người với hợp chất này khi sử dụng các thực phẩm có chứa caramel. Qua đó, nếu cần thiết FDA sẽ đưa ra các quyết định như xây dựng mức giới hạn của 4-MEI trong phẩm màu caramel.

***Tương tự, trong 2 năm liên tiếp 2011 và 2012 Cơ quan An toàn thực phẩm Châu Âu (EFSA) đã đánh giá nguy cơ của 4-MEI trong phẩm màu caramel. đã kết luận rằng không có mối lo ngại cho người dân Châu Âu khi phơi nhiễm với 4-MEI do sử dụng các sản phẩm thực phẩm có chứa caramel.**

***Tại Việt Nam, ngày 3/12/2013 Cục An toàn thực phẩm đã công bố báo cáo của Công ty TNHH Nước giải khát Coca-Cola Việt Nam liên quan đến hàm lượng 4-MEI có trong sản phẩm Coca-Cola của Công ty này. Theo đó, sản phẩm Coca-Cola sản xuất tại Việt Nam hoàn toàn phù hợp với quy định an toàn thực phẩm của Việt Nam và các tiêu chuẩn quốc tế về an toàn thực phẩm (0,3-0,4 mg/LCoca).**

Vấn đề cơ bản: Nên đảm bảo hàm lượng 4-methylimidazole trong caramel III < 200 ppm và caramel IV < 250 ppm theo Châu Âu.

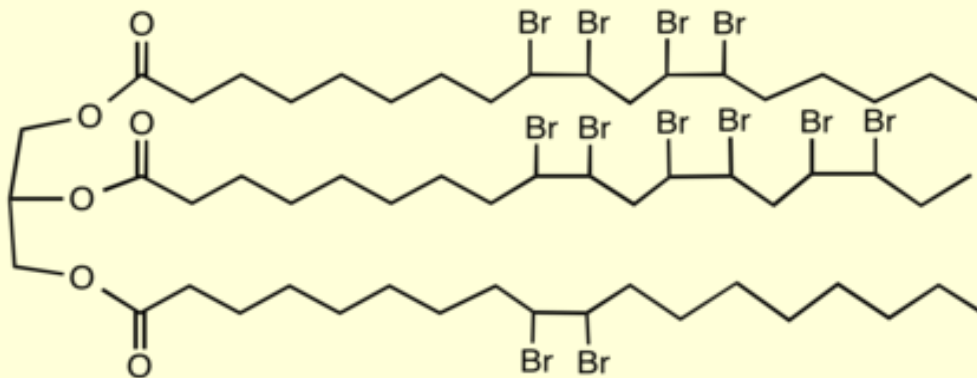
Mặt khác, cũng nên thận trọng về hệ quả lâu dài của việc sử dụng thường xuyên thực phẩm có 4-methylimidazole.



Trường hợp Brominated Vegetable oil BVO

Một hỗn hợp triglycerid của dầu thực vật được brom hóa và được dùng trong nước ngọt giúp ổn định nhũ hóa hương chanh chẳng hạn trong nước (*Mountain Dew, Gatorade* của **PepsiCo**, *Powerade, Fanta Orange, Fresca* của **Coca-Cola**...).

FDA Mỹ cho phép sử dụng với ML 15 ppm, tuy nhiên BVO bị cấm ở Châu Âu, Nhật do khả năng **Brom có thể tích lũy trong mô mỡ và có dấu hiệu gây ra một số biến chứng như nhức đầu, mệt mỏi, rối loạn thần kinh...** Để trấn an người tiêu dùng, PepsiCo đã loại bỏ BVO trong Gatorade năm 2013 và gần đây kể từ tháng 5 2014, PepsiCo và Coca-Cola tuyên bố sẽ loại dần BVO ra khỏi các dòng sản phẩm từ đây đến cuối năm và có thể thay thế BVO bằng sucrose acetate isobutyrate (INS 444) chẳng hạn.



Một cấu tử của BVO



Nước uống thể thao Powerade của Coca-Cola

TRƯỜNG HỢP SỬ DỤNG ĐỒNG THỜI NHIỀU PHỤ GIA THỰC PHẨM TRONG MỘT THỰC PHẨM.

Về nguyên tắc, thông thường ML được thực hiện trên từng phụ gia thực phẩm.

Nhìn chung, sự tương tác giữa chúng với nhau chưa được nghiên cứu kỹ.

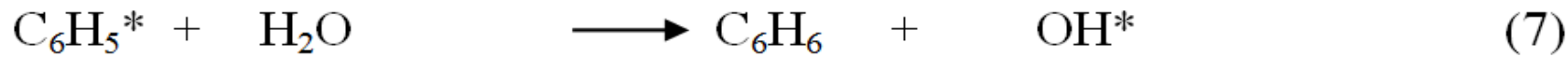
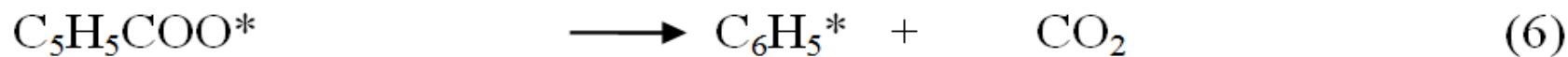
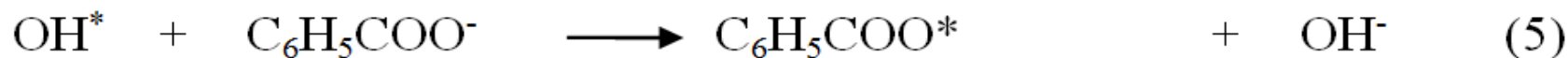
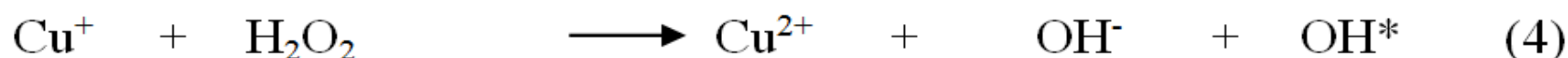
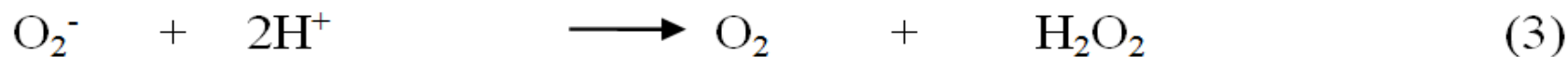
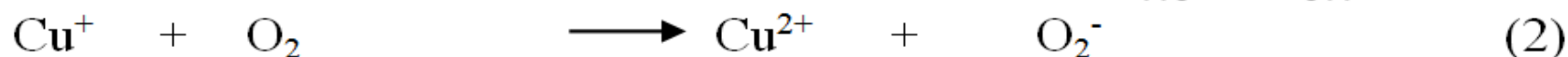
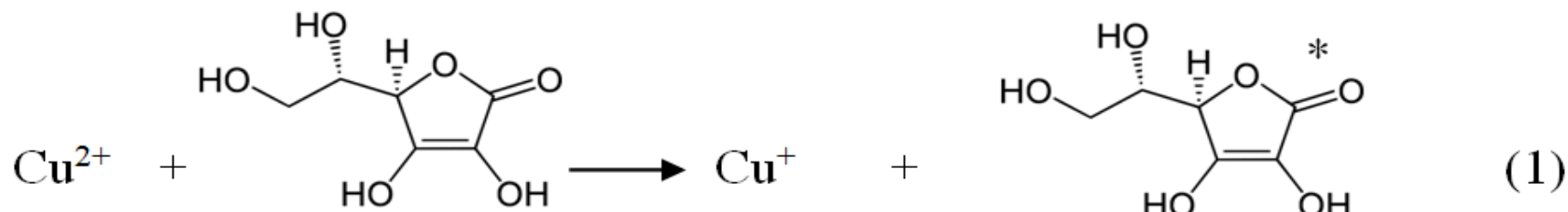
Do đó, nên thận trọng khi sử dụng quá nhiều loại phụ gia trong một thực phẩm.

Thí dụ 1: Một thí dụ cụ thể đã được biết là trường hợp của sodium benzoate được trộn chung với vitamin C trong các loại nước giải khát: độc chất benzene sinh ra do phản ứng giữa hai phụ gia nêu trên (*Luận văn Thạc Sĩ, Nguyễn huỳnh Hiệp, ĐHKHTN, năm 2010*).

- Benzene được IARC xếp vào nhóm 1 gây ung thư mạnh cho người.
- Tháng 11/2005, một phòng thí nghiệm tại Mỹ phát hiện có benzene trong một số nước giải khát có chứa vitamin C và chất bảo quản natri benzoat.
- Sau đó, cơ quan FDA của Mỹ tiến hành đo benzene trong hơn 100 mẫu nước giải khát từ tháng 11/ 2005 đến tháng 4/ 2006 và công bố kết quả phân tích vào tháng 5/ 2006 theo đó có 5 mẫu có benzene vượt quá mức $5\mu\text{g/L}$ (Crystal Light Sunrise Classic Orange, Crush Pineapple, Safeway Select Diet Orange Soda, AquaCal Strawberry Flavored Water Beverage, Giant Light Cranberry Juice Cocktail).
- Báo cáo của Hội Người Tiêu dùng Mỹ cho thấy có 4/14 mẫu nước ngọt xét nghiệm có benzene từ $7\text{-}30\mu\text{g/L}$ (Sunrise Classic Orange, Fanta Orange, Pineapple sodas, Sunkist Orange soda).
- Cơ quan Y tế Health Canada cũng phát hiện 4 trong trên 118 mẫu nước giải khát có benzene từ $6\text{-}23\mu\text{g/L}$ (Kool-Aid Jammers cherry, Kool-Aid Jammers tropical punch của hãng Kraft Canada). (Kool-Aid Jammers cherry, Kool-Aid Jammers tropical punch của hãng Kraft Canada).

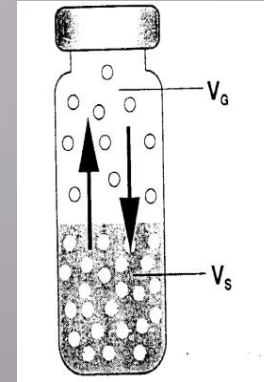
CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

L.K. Gardner & G. D. Lawrence: J. Agric. Food Chem., 41, 693-695, 1993



Phản ứng (4) tái tạo lại xúc tác Cu^{2+} trong khi đó, phản ứng (5,6,7) diễn ra cho đến khi hết lượng acid benzoic trong mẫu phản ứng

HỆ THỐNG TIÊM MẪU TÍCH HỢP HEADSPACE- GC/MS



ĐỘ THU HỒI CỦA PHƯƠNG PHÁP

MẪU CÓ KHÍ CO₂

Thí nghiệm	Hiệu suất thu hồi	
	dùng nội chuẩn C ₆ D ₆	không nội chuẩn
	%	%
1	102.99 ± 6.94	40.95 ± 6.96
2	106.77 ± 2.22	41.68 ± 0.52
3	108.66 ± 1.73	42.54 ± 1.50

MẪU KHÔNG CO₂

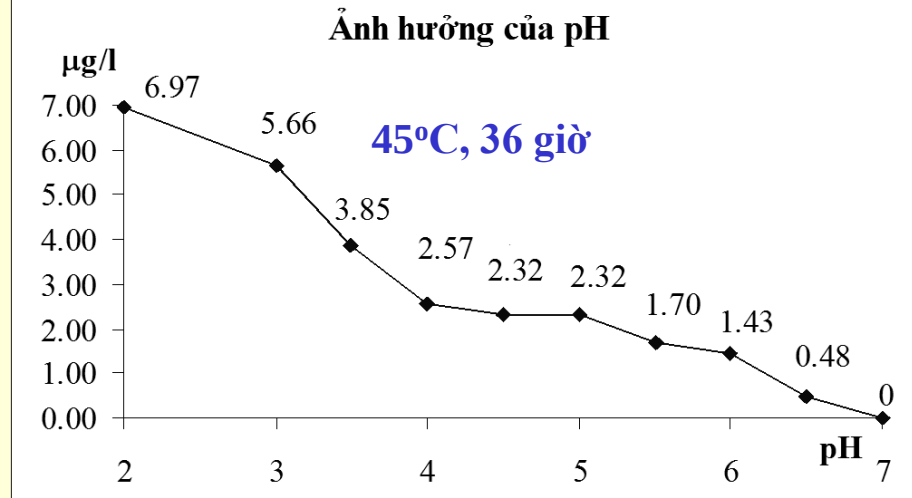
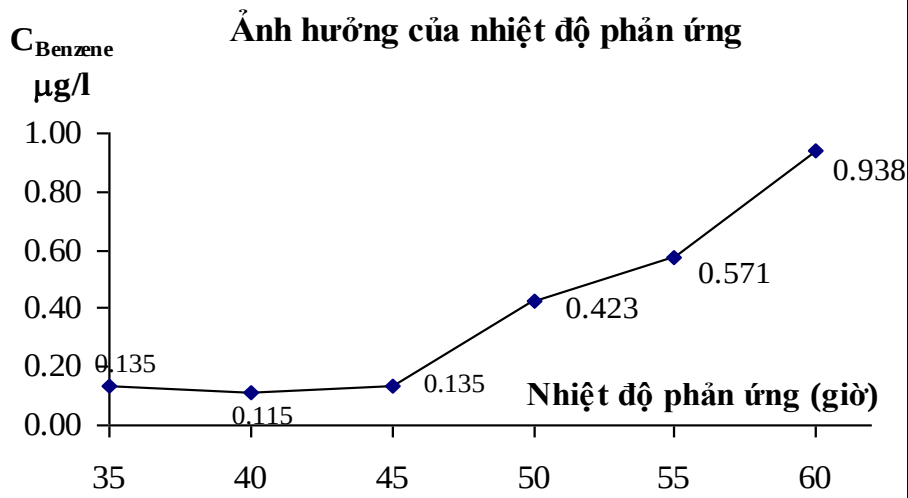
Thí nghiệm	Hiệu suất thu hồi	
	dùng nội chuẩn C ₆ D ₆	không nội chuẩn
	%	%
1	94.50 ± 2.34	99.26 ± 1.80
2	98.66 ± 0.92	92.70 ± 3.12
3	97.88 ± 0.86	98.09 ± 0.64

LOD của phương pháp: $0,02 \mu\text{g/lít}$

LOD theo FDA: $0.02 \mu\text{g/lít}$

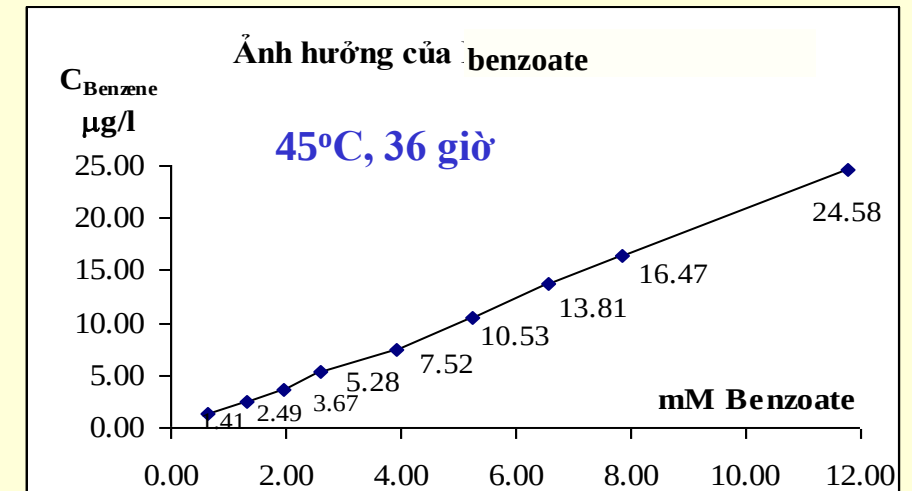
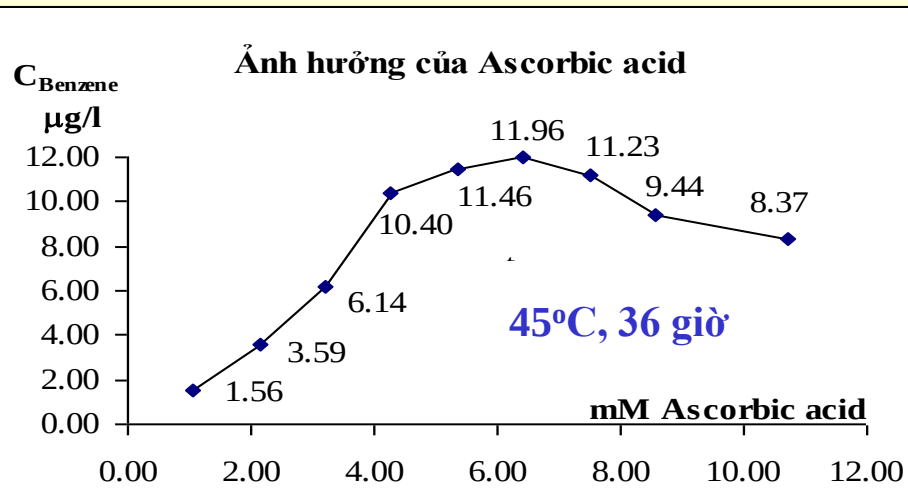
Lưu ý: hiện nay vẫn chưa có tiêu chuẩn benzene trong nước giải khát, chỉ có tiêu chuẩn benzene trong nước uống

- **$5 \mu\text{g/L}$** theo tiêu chuẩn EPA Mỹ và Canada
- **$10 \mu\text{g/L}$** theo tiêu chuẩn WHO,
- **$1 \mu\text{g/L}$** theo tiêu chuẩn MAC của Châu Âu (Maximum Acceptable Concentration, Council Directive 98/83/EC, 3/11/1998),
- **$10 \mu\text{g/L}$** theo tiêu chuẩn Việt Nam (Tiêu chuẩn Vệ sinh nước ăn uống kèm theo QĐ Bộ trưởng Bộ Y tế số 1329/2002/BYT/QĐ ngày 18/4/2002, Tiêu chuẩn TCVN 5502:2003 về nước cấp sinh hoạt).



5 mL đệm pH:3 + 0.10 ml dung dịch sodium benzoate 2% + 0.15 ml dung dịch ascorbic acid 2% + 0.025 ml dung dịch C_6D_6 giữ 2 giờ ở mỗi to

0.10 ml dung dịch sodium benzoate 2%, 0.15 ml dung dịch ascorbic acid 2%, 0.025 ml dung dịch C_6D_6 600 $\mu\text{g/L}$ cho vào 5 mL dung dịch đệm



5mL đệm pH:3 + 0,10 ml dung dịch sodium benzoate 2% + 0,025 ml dung dịch C_6D_6 , thay đổi lượng dung dịch ascorbic acid 2%

5 mL đệm pH: 3 + 0.15 ml dung dịch ascorbic acid 2% + 0.025 ml dung dịch C_6D_6 , thay đổi lượng dung dịch sodium benzoate 2%

MỘT SỐ KẾT QUẢ KIỂM NGHIỆM CÓ TÍNH CÁCH THAM KHẢO

Trong 105 mẫu nước giải khát các loại thu mua ngẫu nhiên ở các chợ, tiệm và siêu thị được phân tích năm 2008, hầu hết đều không phát hiện benzene, có 3 loại nước tăng lực nhập khẩu có chứa tương đối khá benzene, xấp xỉ ở mức 10 $\mu\text{g/L}$.

Hạn chế sự tạo benzene trong nước giải khát:

-Không sử dụng đồng thời ascorbic acid và chất bảo quản benzoate.

-Thay thế chất bảo quản benzoate bằng một chất bảo quản khác như sorbate

-Sử dụng hợp chất tạo phức được phép dùng để bắt vết kim loại xúc tác quá trình tạo benzene (EDTA chẳng hạn)

-Hạn chế tiếp xúc trực tiếp nước giải khát với ánh sáng mặt trời

-Bảo quản ở nơi mát

Thí dụ 2: Bốn chất phụ gia có trong các thực phẩm ăn sẵn như khoai tây rán, đồ uống và kem có thể gây hại đến sự phát triển hệ thần kinh và não của trẻ:

- Cặp brilliant blue INS133 + L-glutamic acid INS 620,

-Cặp quinoline yellow INS104 + aspartame INS951

Nghiên cứu của các nhà khoa học thuộc Đại học Liverpool (Anh) trên chuột cho thấy, hai cặp phụ gia nêu trên, đã hạn chế sự phát triển của các tế bào thần kinh ở chuột trong khi từng chất một không ảnh hưởng đáng kể.

K. Lau et al, *Synergistic Interactions between Commonly Used Food Additives in a Developmental Neurotoxicity Test*, Toxicological Sciences, 2006, 90(1), 178-187

NHỮNG KHÓ KHĂN THÁCH THỨC TRONG QUẢN LÝ VÀ KIỂM NGHIỆM PHỤ GIA THỰC PHẨM TRONG TÌNH HÌNH THỰC TẾ HIỆN NAY



TÌNH HÌNH THỰC TẾ TRONG NƯỚC

- * **Nhiều loại hóa chất liên tục nhập không phép** qua các cửa khẩu biên giới có chất lượng đáng nghi ngờ, có khi không nhãn hiệu.
- * **Phụ gia thực phẩm vẫn bán chung với hoá chất dùng cho mục đích khác, quản lý Nhà nước đến nay chưa quy định thật rạch ròi, người bán dễ dàng nhập nhằng giữa hóa chất công nghiệp với phụ gia thực phẩm, người mua dễ bị lừa.**
- * **Số lượng lớn hóa chất nhiều chủng loại ấy dễ dàng bị lạm dụng khiến trong tình hình sản xuất hiện nay, khó dự đoán hết tất cả những chất nguy hại có thể có trong thực phẩm và thức ăn chăn nuôi và do đó rất khó kiểm soát được chúng trọn vẹn. Vì thế, các phòng thử nghiệm luôn luôn bị động.**



TRÁCH NHIỆM VỀ PHÍA SẢN XUẤT CHẾ BIẾN: CHỈ SỬ DỤNG PHỤ GIA THỰC PHẨM CHO PHÉP VÀ ĐÚNG ĐỐI TƯỢNG THỰC PHẨM ĐỂ ĐẢM BẢO AN TOÀN CHO NGƯỜI TIÊU DÙNG

- 1. Không dùng quá mức cho phép** các phụ gia thực phẩm được phép sử dụng:
Cơ quan chức năng đã phát hiện không ít trường hợp phụ gia thực phẩm dùng quá mức cho phép **vì lý do có được thêm lợi nhuận**, nhất là:
 - các chất bảo quản thuộc nhóm benzoate, sorbate, nhóm các sulfite
 - các chất chống oxy hóa: BHT, BHA
- 2. Không dùng các phụ gia thực phẩm quá hạn sử dụng, không dùng hóa chất công nghiệp để thay thế phụ gia thực phẩm cùng tên.**
Các hóa chất công nghiệp thường chứa nhiều tạp chất có thể gây nguy hiểm đến sức khỏe (kim loại nặng chẳng hạn).
Chất phụ gia sử dụng cho thực phẩm đòi hỏi khắt khe hơn nhiều so với chất phụ gia công nghiệp về tiêu chuẩn chất lượng, quy trình sản xuất nhằm đảm bảo sức khỏe người dùng. Do đó, giá thành của hóa chất, phụ gia trong thực phẩm thường cao hơn rất nhiều lần hóa chất sử dụng trong công nghiệp

3. Cần quan tâm đến khả năng tích lũy trong cơ thể của phụ gia thực phẩm dù là loại được phép sử dụng mà hệ quả là có thể gây bệnh mãn tính khó lường nếu ăn nhiều và ăn thường xuyên trong thời gian lâu dài. Nhưng nhiều là bao nhiêu, lâu là bao nhiêu năm? Không ai có thể trả lời chính xác được.

Do đó, nhà sản xuất chế biến cần nghiên cứu hàm lượng tối thiểu phụ gia thực phẩm nhằm đảm bảo an toàn cho thực phẩm đồng thời giảm tối đa khả năng gây độc tính mãn tính.

4. Giảm việc dùng quá nhiều phụ gia cùng lúc trong một thực phẩm để tránh những phản ứng có thể xảy ra

5. Không lạm dụng phụ gia cho phép để tiến hành những chế biến phi pháp gạt người tiêu dùng như dùng các sulfite để tẩy màu, khử mùi, biến thịt thối thành thịt tươi, thực chất đó chỉ là bề ngoài, các sulfite không khử được chất độc sinh ra trong quá trình thối rửa.

Tương tự nếu dùng KNO_3 cho mục tiêu trên thì khả năng sinh nitrosamine độc hại là dễ xảy ra.

Thịt thối



Hóa chất

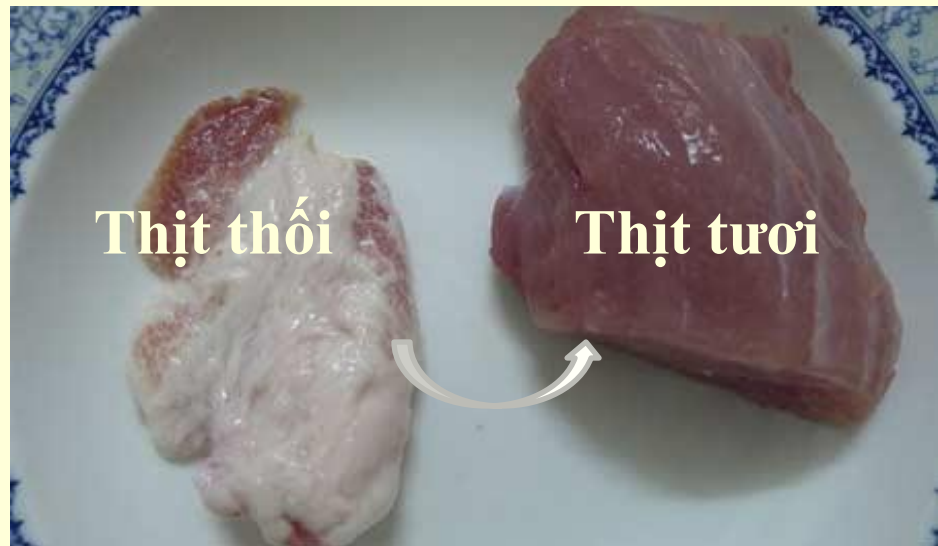


**Ngâm thịt thối vào
dung dịch hóa chất**



Thịt thối

Thịt tươi



Theo “Người đưa tin”, Cơ quan ngôn luận hội Luật gia Việt Nam,
ngày 24/01/ 2013

Hiện nay, có một số cảnh báo về ảnh hưởng chất phụ gia đối với sức khỏe mà người tiêu dùng cần chú ý:

- **Nhóm sulfite:** Có thể gây **khó thở**. Những người bị hen suyễn không nên ăn thực phẩm có chứa sulfite. Sulfite được trộn trong rau quả, quả khô (như nho khô) hoặc đông lạnh, các loại nước giải khát, các loại đường dùng làm bánh mứt, trong tôm tép đóng hộp cho nó có vẻ tươi hơn và cũng tìm thấy trong các loại xốt cà chua, trong các sản phẩm từ gạo...

- **Nhóm nitrite và nitrate** (muối diêm): **Có khả năng gây ung thư** khi chuyển thành độc chất nitrosamine lúc chiên nướng. Các chất này tỏ ra rất hữu hiệu trong việc ngăn cản sự phát triển hoặc để diệt vi khuẩn, đặc biệt là khuẩn **clostridium botulinum** trong đồ hộp. Ngoài tác dụng giúp bảo quản tốt, nitrite và nitrate còn tạo cho thịt có màu hồng tươi rất hấp dẫn. Thịt nguội, jambon, lap xường, thịt hun khói, xúc xích...gần như đều có chứa nitrite và nitrate.

- **Bột ngọt** (MSG, monosodium glutamate): Có người không hợp với bột ngọt nên **bị dị ứng, cảm thấy khó chịu trong người, chóng mặt, nhức đầu, khô miệng, khát nước, nóng ran ở mặt, sau gáy, và ở hai cánh tay**. Đôi khi có cảm giác đau ở ngực và muốn nôn mửa...

- **Aspartame** (đường hóa học): Người không hợp với chất aspartame nên có thể bị **đau bụng, chóng mặt, nhức đầu**

MỘT SỐ GIẢI PHÁP ĐỀ NGHỊ VỀ QUẢN LÝ AN TOÀN THỰC PHẨM

* Biện pháp truyền thông hữu hiệu trong đó có việc **nâng cao chất lượng quảng cáo** nhằm vận động:

-Người sản xuất theo đúng các quy định về an toàn thực phẩm, sử dụng đúng phụ gia thực phẩm cho phép và dưới mức ML.

-Người tiêu dùng **chọn lựa** các mặt hàng có nhãn hiệu, có thành phần, các chỉ tiêu dinh dưỡng, sản xuất và bán ở những nơi có tiếng, tin cậy được.



Phụ gia thực phẩm sử dụng:
E 450 a, b, c: **diphosphate**
E 301: **sodium ascorbate**
E 250: **sodium nitrite**

***Quản lý Nhà nước, đặc biệt vai trò giám sát của quản lý thị trường, cần được tăng cường thường xuyên, nhất là **giám sát chủ động**.**

*** **kiểm tra nghiêm ngặt biên giới** để giảm nhập lậu thực phẩm thiếu kiểm tra, hóa chất không tên, hóa chất có tên nhưng không rõ nguồn gốc.**

-kiểm tra việc phân loại, dán nhãn chính xác hóa chất, **quản lý riêng hóa chất công nghiệp và phụ gia thực phẩm, không để mua bán tự do và lẫn lộn hai loại hóa chất trên ở cùng một nơi (giám sát, lấy mẫu ngẫu nhiên, kiểm nghiệm, biện pháp xử lý).**

Một trở ngại đáng kể trong quản lý là **sự chồng chéo trách nhiệm giữa các bộ ngành khiến hệ thống kiểm soát ATTP chưa thật hiệu quả như mong muốn .**



***Để tạo điều kiện phát triển tính đa dạng, phong phú của thực phẩm Việt Nam, định kỳ cơ quan chức năng nên cập nhật hóa danh sách phụ gia thực phẩm cho phép (về mặt này, danh sách phụ gia thực phẩm năm 2012 sẽ được Bộ Y tế cập nhật năm 2014).**

***Trong trường hợp nhà sản xuất xin phép cho sử dụng một chất làm phụ gia thực phẩm với đầy đủ hồ sơ đặc biệt là các kết quả xét nghiệm về nhiều mặt theo yêu cầu, cơ quan chức năng cần có một quy trình chính quy xét duyệt cẩn kỹ về mọi mặt ATVSTP, với những bước đi cụ thể.**

I.HỒ SƠ CÔNG BỐ TIÊU CHUẨN CHẤT LƯỢNG PHỤ GIA THỰC PHẨM

1. Công bố chất lượng phụ gia thực phẩm sản xuất trong nước:

- Giấy phép đăng ký kinh doanh (02 bản sao y công chứng) * Ngành nghề đăng ký kinh doanh phải có chức năng sản xuất thực phẩm.
- Giấy chứng nhận cơ sở đủ điều kiện sản xuất phụ gia thực phẩm (02 bản sao y công chứng)
- Phiếu kết quả kiểm nghiệm sản phẩm (gồm các chỉ tiêu chất lượng chủ yếu, chỉ tiêu chỉ điểm chất lượng, chỉ tiêu vệ sinh của thực phẩm công bố) do Phòng kiểm nghiệm được công nhận cấp
- Nhãn sản phẩm và dự thảo nội dung ghi nhãn có đóng dấu của doanh nghiệp.
- Mẫu sản phẩm

2. Công bố chất lượng phụ gia thực phẩm nhập khẩu:

- Giấy phép đăng ký kinh doanh (02 bản sao y công chứng) * Ngành nghề đăng ký kinh doanh phải có chức năng kinh doanh mua bán thực phẩm.
- Giấy phân tích thành phần (Certificate of Analysis) * Bản gốc hoặc bản sao hợp thức hóa Lãnh sự quán Việt Nam, trường hợp không có giấy phân tích thành phần này thì phải cung cấp kết quả kiểm nghiệm tại các cơ quan kiểm nghiệm có chức năng. Ghi chú: CA hợp lệ phải do trung tâm kiểm nghiệm độc lập có chức năng, phòng thí nghiệm đạt chuẩn ISO 17025.
- Giấy chứng nhận lưu hành tự do (Certificate of Free Sale) * Bản gốc hoặc bản sao hợp thức hóa tại Lãnh sự quán Việt Nam
- Nhãn sản phẩm và dự thảo nội dung ghi nhãn phụ có đóng dấu của doanh nghiệp công bố tại Việt Nam.
- Mẫu sản phẩm

.

II. THỜI GIAN CÔNG BỐ TIÊU CHUẨN CHẤT LƯỢNG PHỤ GIA THỰC PHẨM:

- Thời gian hoàn tất việc Công bố tiêu chuẩn chất lượng phụ gia thực phẩm là 15 ngày (kể từ ngày nộp hồ sơ).**
- Giấy chứng nhận Công bố tiêu chuẩn chất lượng phụ gia thực phẩm có giá trị 03 năm**
- Nơi cấp: Cục An toàn vệ sinh thực phẩm - Bộ Y Tế**

III. ĐƠN VỊ TƯ VẤN

- VinaBrand**
- Trung tâm Nghiên cứu Thực phẩm và Dinh dưỡng**
-**

VAI TRÒ CÁC PHÒNG KIỂM NGHIỆM

Hiện nay, một số Phòng Kiểm nghiệm được trang bị mạnh và khá đồng bộ, đủ sức để đánh giá chất lượng hàng hóa trong đó có thực phẩm, phụ gia thực phẩm bằng những phương tiện hiện đại (GC, GC-MS, GC-MS/MS, HPLC, HPLC/MS, HPLC-MS/MS, UPLC, UPLC-MS, UPLC-MS/MS, HPLC-QTOF, ICP, ICP-MS, Sắc ký Ion, Sắc ký Ion mao quản, NMR...). Tuy nhiên, nhìn chung, **vẫn còn nhược điểm là thiết bị dễ dàng phân tích được chất nhắm đến, chứ vẫn còn khó phát hiện được những chất không nhắm đến (unknown targets).**

Đội ngũ cán bộ phân tích kiểm nghiệm nói chung, có kinh nghiệm, đủ sức giải quyết những vấn đề đôi khi khá phức tạp liên quan đến ATTP, **tuy nhiên vẫn còn mỏng và cần được tăng cường.**

Agilent LC-QTOF 6550



LCMS-8050

UFMS
ULTRA FAST MASS SPECTROMETRY



Shimadzu
LCMSMS 8050

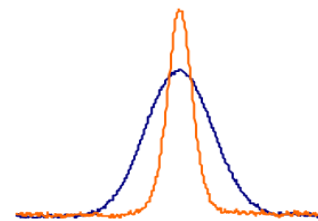
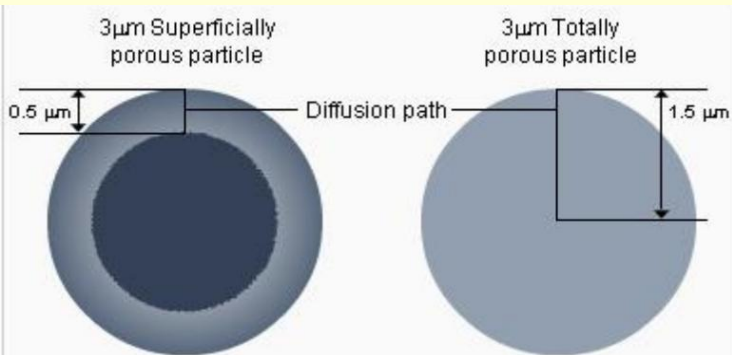


AGILENT LC/MSMS 6490



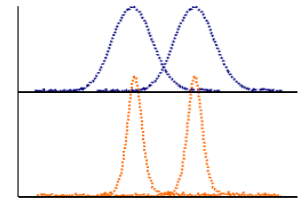
Nhìn chung, công tác kiểm nghiệm có nhiều thuận lợi hơn so với trước đây:

- nhiều kỹ thuật hiện đại trong chuẩn bị mẫu đã được áp dụng có hiệu quả để chiết chất phân tích ra khỏi nền mẫu, dù với chất phân tích ở dạng vết, siêu vết và nền mẫu ngày càng đa dạng và phức tạp
- các thiết bị phân tích trong lĩnh vực sắc ký rất hiện đại, đạt độ phân giải và độ nhạy khá cao



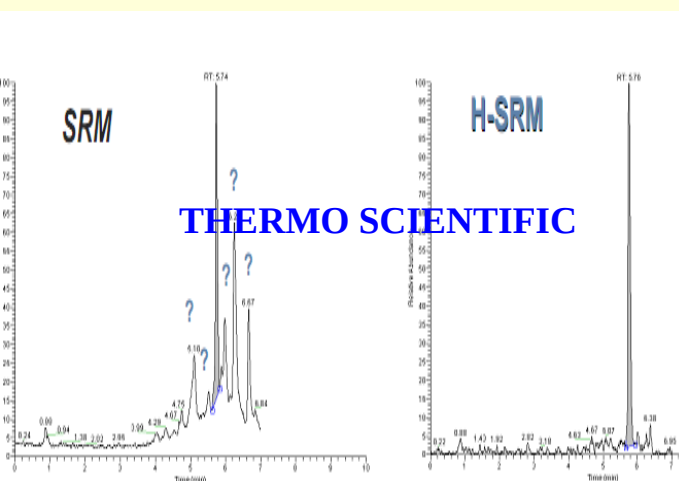
$N = 142,000$ plates/m
(189% higher)

$N = 75,000$ plates /m



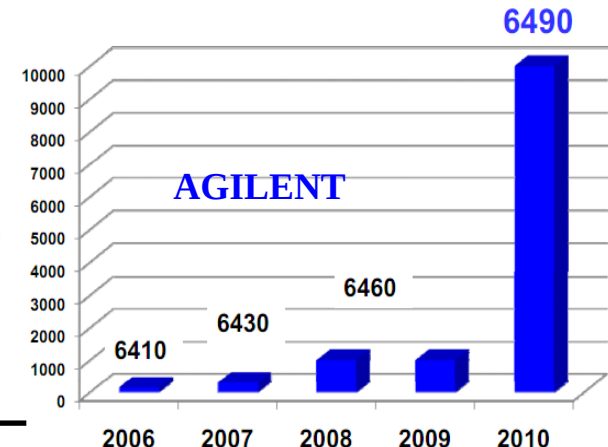
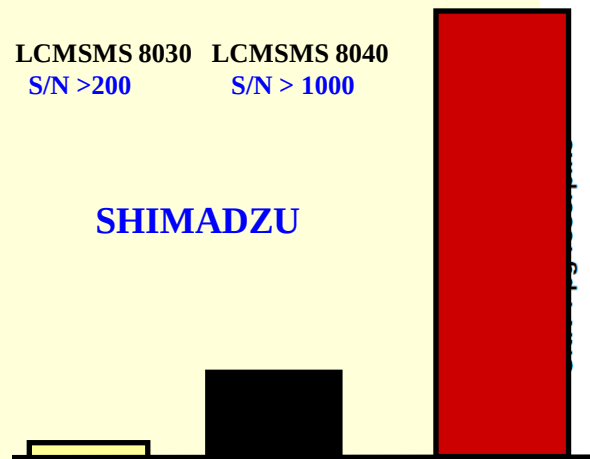
$$R_s = \frac{1}{4} \frac{(\alpha-1)}{\alpha} \underbrace{\sqrt{N}}_{\text{Efficiency}} \underbrace{\frac{k}{1+k}}_{\text{Retention}}$$

LCMSMS 8050
 $S/N > 6000$



LCMSMS 8030 $S/N > 200$ LCMSMS 8040 $S/N > 1000$

SHIMADZU



PHÂN TÍCH ĐA DƯ LƯỢNG TARGET, NON-TARGET

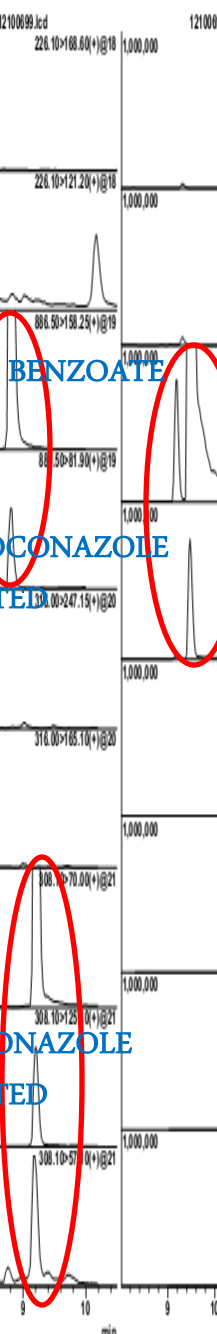
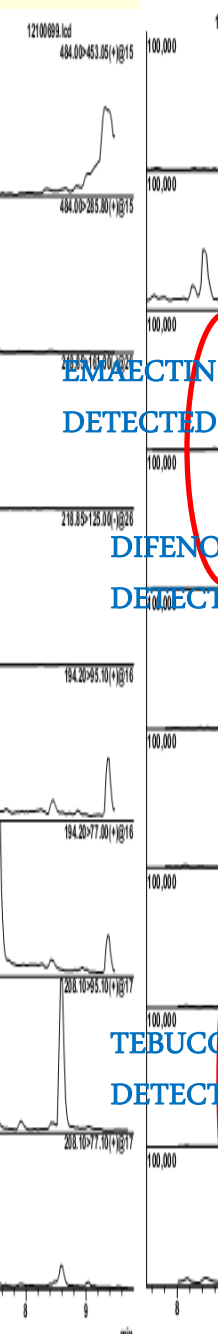
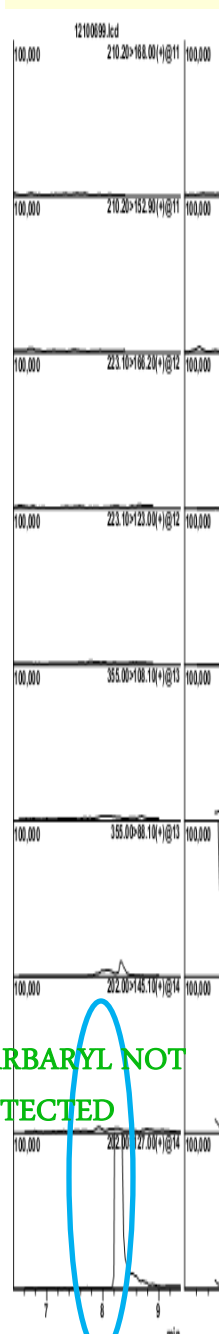
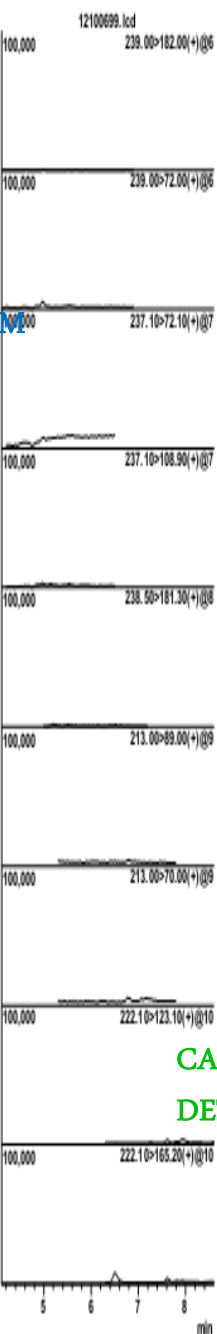
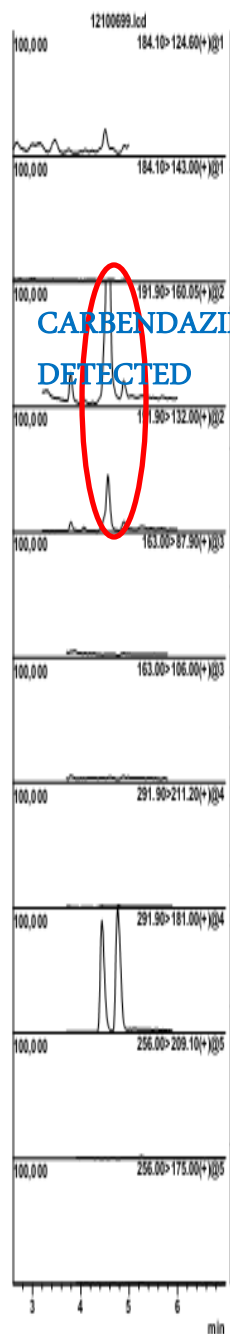
Thiết bị hiện đại GC MSMS, UPLC-MSMS ba tứ cực QqQ:

- sử dụng nhiều hiện nay trong nước do có độ nhạy và độ phân giải tăng, thích hợp cho phân tích vết hữu cơ.
- giới hạn của đầu dò khối phổ 3 tứ cực: không thể nhận danh được hóa chất hoàn toàn không biết (unknown target).
- hướng khắc phục hiện nay: có phần mềm thích hợp được ghi cho một số chất phân tích, với mỗi chất: tiền ion + 2 mảnh ion con + khoảng thời gian lưu + tỷ lệ ion có thể được dùng để sàng lọc nhiều chất phân tích ngoài những chất nhắm đến.

Nhược điểm: *Số chất nhận diện được không lớn lắm. Ngoài các chất liệt kê trong phần mềm, không nhận danh được những chất khác.*

PHÂN TÍCH THUỐC DIỆT NẤM TRONG NHO

ID#	Name	Ret. Time	m/z	Area
1	Methomyl	--	163.00>87.90	--
2	Methomyl	--	163.00>106.00	--
3	Acephate	--	184.10>124.60	--
4	Acephate	--	184.10>143.00	--
5	Carbendazim	4.560	191.90>132.00	253980
6	Carbendazim	4.563	191.90>160.05	1378045
7	Isoprocarb	--	194.20>77.00	--
8	Isoprocarb	--	194.20>95.10	--
9	Carbaryl	--	202.00>127.00	--
10	Carbaryl	7.925	202.00>145.10	11669
11	Fenbuconazole	8.590	208.10>77.10	62695
12	Fenbuconazole	8.590	208.10>95.10	516093
13	Proxoxur	--	210.20>152.90	--
14	Proxoxur	7.523	210.20>168.00	7555
15	Aldicarb	6.766	213.00>70.00	16463
16	Aldicarb	6.808	213.00>89.00	5283
17	2,4 D	--	218.85>125.00	--
18	2,4 D	--	218.85>161.00	--
19	Carbofurane	--	222.10>123.10	--
20	Carbofurane	--	222.10>165.20	--
21	Aldicarb-sulfone	--	223.10>123.00	--
22	Aldicarb-sulfone	--	223.10>166.20	--
23	Methiocarb	--	226.10>121.20	--
24	Methiocarb	--	226.10>168.60	--
25	Oxamyl	--	237.10>72.10	--
26	Oxamyl	--	237.10>108.90	--
27	Carbofurane-3OH	--	238.50>181.30	--
28	Pirimicarb	--	239.00>72.00	--
29	Pirimicarb	--	239.00>182.00	--
30	Imidacloprid	5.232	256.00>175.00	5738
31	Imidacloprid	5.254	256.00>209.10	6193
32	Thiamethoxam	4.762	291.90>181.00	661776
33	Thiamethoxam	--	291.90>211.20	--
34	Tebuconazole	9.177	308.10>57.10	519979
35	Tebuconazole	9.203	308.10>70.00	2195189
36	Tebuconazole	9.203	308.10>125.10	389237
37	Flusilazole	8.997	316.00>165.10	14170
38	Flusilazole	9.022	316.00>247.15	18907
39	Proiconazole	9.310	342.00>69.10	254589
40	Proiconazole	9.310	342.00>158.95	161899
41	Thiodicarb	--	355.00>88.10	--
42	Thiodicarb	8.024	355.00>108.10	24423
43	Difenoconazole	9.471	406.00>187.00	4567308
44	Difenoconazole	9.480	406.00>250.95	138018832
45	Chlorantranilprole	--	484.00>285.80	--
46	Chlorantranilprole	--	484.00>453.05	--
47	Indoxacarb	--	528.00>150.00	--
48	Indoxacarb	--	528.00>218.00	--
49	Emamectine benzoate	8.809	886.50>81.90	326320
50	Emamectine benzoate	8.809	886.50>158.25	2235497
51	Abamectine	10.193	896.00>448.80	379
52	Abamectine	--	896.00>751.10	--



CARBARYL NOT
DETECTED

TEBUCONAZOLE
DETECTED

VÀI TÀI LIỆU PHÂN TÍCH PGTP

1. **Hui Gao**, *Determination of 30 synthetic food additives in soft drinks by HPLC/ Electrospray Ionization Tandem Mass spectrometry*, J. AOAC Int., 2013, **96**(1), 110-118
2. **Feng Feng et al**, *Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*, J Chromatogr B, 2011, **879**, 1813-1818
3. **.Rongyuan Liu et al**, *Simultaneous determination of fifteen illegal dyes in animal feeds and poultry products by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry*, J Chromatogr B, 2011, **879**, 2416-2422

SÀNG LỌC NHẬN DANH HÓA CHẤT UNKNOWN TARGETS

* Kỹ thuật LC-QTOF và GC-QTOF kết hợp độ phân giải cao của TOF (40000) và khả năng tạo MSMS full scan với các mảnh ion con có khối lượng chính xác (accurate mass) giúp xác nhận hóa chất tốt hơn, có thể giúp nhận danh hầu như bất cứ chất phân tích nào trong mẫu. Kỹ thuật Orbitrap với độ phân giải cao hơn nữa (hiện nay 450 000) cho phép nhận danh hóa chất tốt hơn nữa.

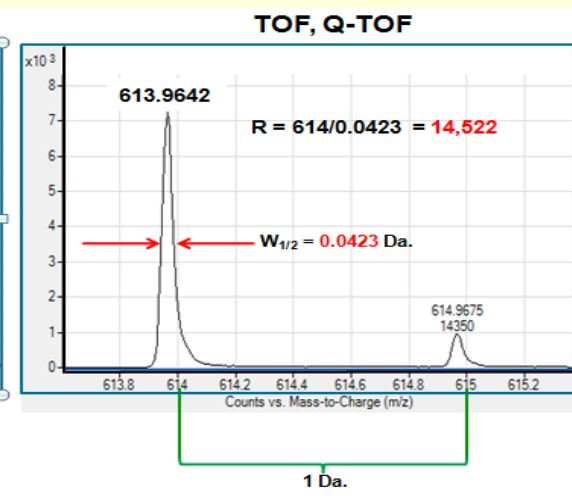
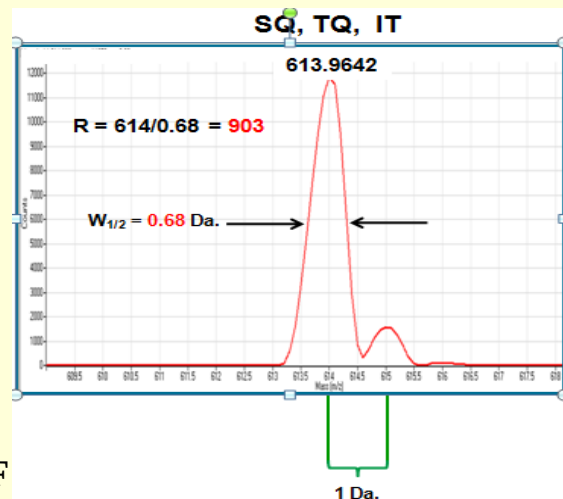
* Trong tình hình sản xuất phức tạp và nhập khẩu khó kiểm soát qua biên giới hiện nay, kỹ thuật LC-QTOF và GC-QTOF với độ phân giải cao của đầu dò khối phổ (**High Resolution Accurate Mass HRAM**) nên được triển khai rộng rãi hơn trong nước để có thể phát hiện hầu như bất cứ chất hữu cơ nào trong những nền mẫu phức tạp .



Agilent 7200 GC-QTOF



Agilent LC-QTOF



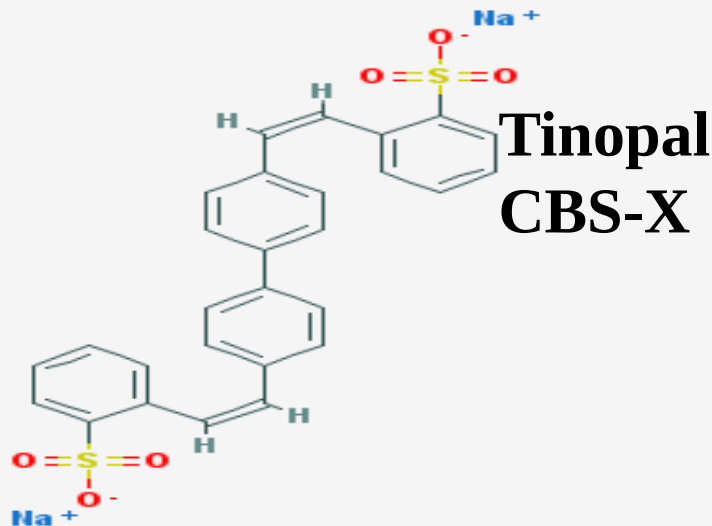


HÓA CHẤT BỊ CẤM SỬ DỤNG LÀM PHỤ GIÁ THỰC PHẨM

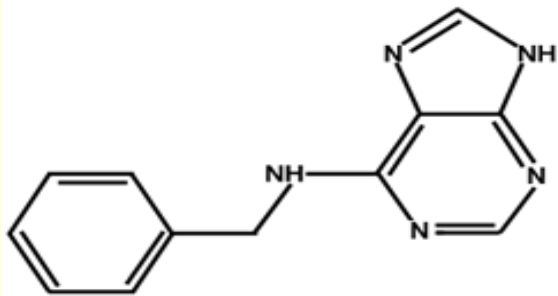


***Việc sử dụng hóa chất cấm, việc giả nhãn hiệu, việc sử dụng những hóa chất nhái phụ gia thực phẩm có thể nguy hại cho sức khỏe người tiêu dùng, vì mục đích lợi nhuận không hợp pháp, tạo nhiều vi phạm về ATTP:**

- formol trong bánh phở
- hàn the trong giò chả
- hóa chất tăng trưởng cho gia
- melamin trong sữa và sản phẩm từ sữa,
- DEHP dùng làm chất tạo đục,
- phẩm màu công nghiệp (Sudan cho vào bột ớt, bột càry, rhodamine B nhuộm hạt dưa, 2,4-diaminoazobenzene dùng nhuộm gà vịt cho có màu vàng tươi, orange II nhuộm thịt quay và thịt xá xiu cho có màu đỏ cam tươi bắt mắt...)..
- và mới gần đây, **TINOPAL** , chất tẩy trắng huỳnh quang được cho vào bún, bánh canh, bánh phở...

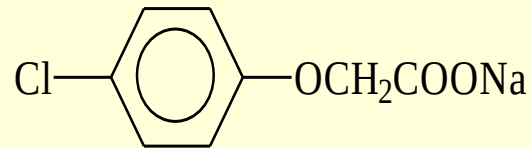


Hóa chất tăng trưởng cho giá



6-benzylaminopurine

+



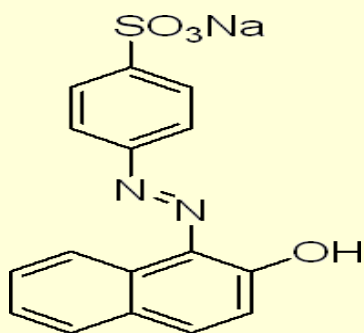
Sodium 4-chlorophenoxyacetate

pha trong dung dịch Na_2CO_3

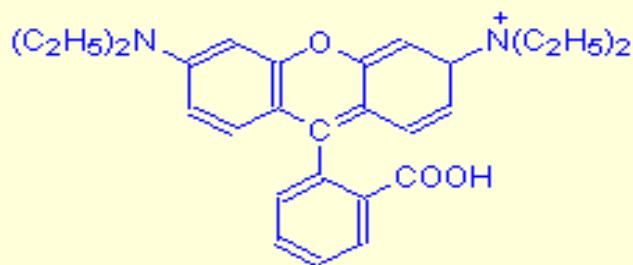


PHẨM MÀU CÔNG NGHIỆP BỊ CẤM SỬ DỤNG

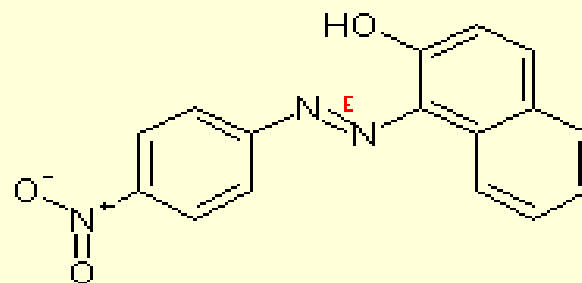
Hiện nay, một số màu công nghiệp nào đó vẫn còn được dùng trong thực phẩm (bột mì, bột cao ly, hạt dứa...) nhằm tạo cho thực phẩm có màu đẹp mắt và nào đó của châu Âu xếp vào loại nào đó kiểm tra:



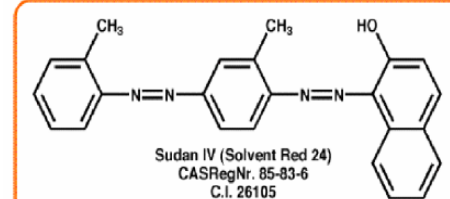
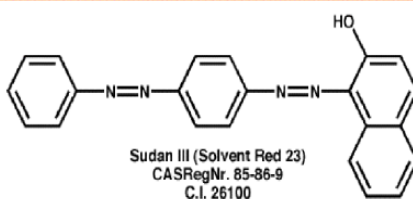
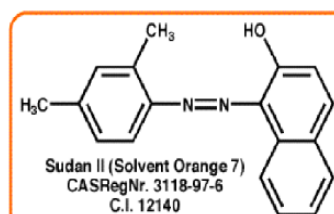
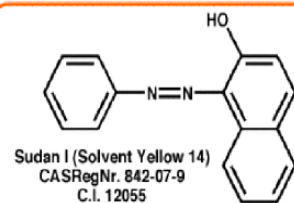
Orange II



Rhodamine B



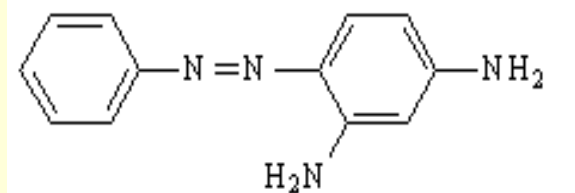
Para Red
Phẩm màu Sudan



2,4-DIAMINOAZOBENZENE TRONG NỀN DA GÀ, VỊT VÀ ORANGE II TRONG THỊT XÁ XÍU, THỊT QUAY

- **2,4-Diaminoazobenzene (DAB)**

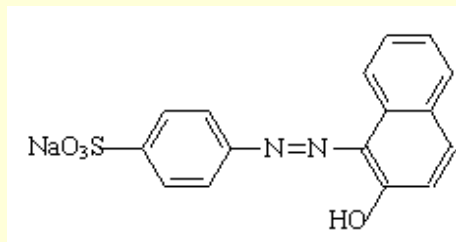
Công thức: $C_{12}H_{12}N_4$, Phân tử khối $M_w = 212,25$ (CAS: 495-54-5)



Thường được bán dưới dạng muối hydrochloride DAB,HCl còn có tên là Chrysoidine G, dễ tan trong nước $C_{12}H_{12}N_4,HCl$, phân tử khối $M_w = 248,71$, CAS: 532-82-1.

- **Orange II (Orange II sodium salt)**

Công thức: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, $M_w = 350,32$, CAS: 633-96-5



Orange II cũng là một **phẩm màu azo công nghiệp** dùng trong công nghiệp vải sợi, không được phép dùng trong thực phẩm vì tích lũy lâu dài gây độc cho máu, gan.

PHƯƠNG PHÁP KIỂM NGHIỆM DAB VÀ ORANGE II

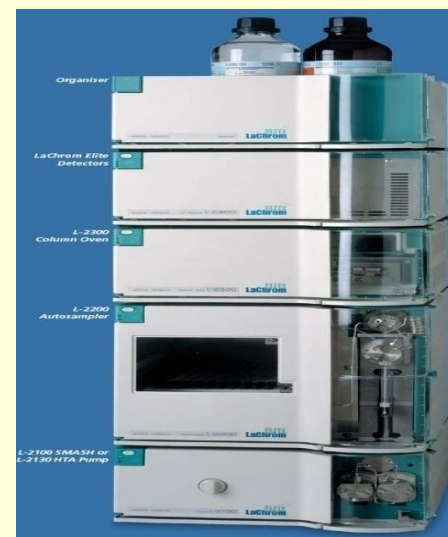
[Đinh thị Hạ Long và đồng nghiệp, *Tạp Chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 2013, **18**(4), 16-22]

*Tách chiết phẩm màu ra khỏi nền mẫu

Với nền mẫu phần lớn **hiều béo**, **phương pháp QuEChERS AOAC 2007.01** (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe Method) hiện đại nhưng đơn giản, chính thức hóa áp dụng cho phân tích đa dư lượng thuốc trừ sâu năm 2007 tại Mỹ và 2008 tại châu Âu đã **được chúng tôi áp dụng thành công trong trường hợp này để tách chiết phẩm màu azo**

***Định lượng trên thiết bị HPLC Hitachi, sử dụng cột pha đảo C18, đầu dò UV-VIS (λ_{DAB} : 437 nm, $\lambda_{\text{Orange II}}$: 492 nm**

***Xác nhận bằng LC-MS/MS, sử dụng thiết bị LC-MS 8030 của Shimadzu**





Mẫu gà, vịt có DAB





Mẫu thịt quay, thịt xá xiu có Orange II



KẾT QUẢ PHÂN TÍCH DAB VÀ ORANGE II

Phẩm màu	Số mẫu phân tích	Số mẫu phát hiện	% mẫu nhiễm	Khoảng nồng độ mẫu bị nhiễm(mg kg ⁻¹)
Orange II	99	9 (5 mẫu xá xiu, 4 mẫu thịt quay)	9.09	0,4 - 10
2,4-diaminoazo benzene	101	19 (17 mẫu gà, 2 mẫu vịt)	18.81	0,1 – 3,0

Nhận xét:

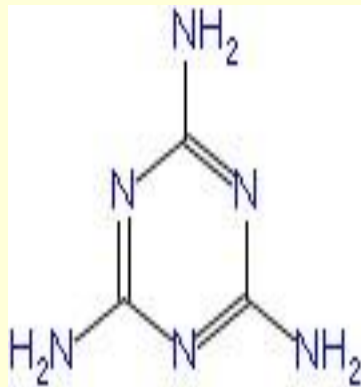
- **Kết quả định lượng bằng hai phương pháp HPLC và HPLC-MS/MS khá phù hợp nhau**
- **Với tổng số 101 mẫu gà, vịt, chim cút, heo quay, xá xíu, phá lẩu, cá, cơm chiên, bột gia vị thu ngẫu nhiên ở các chợ, siêu thị, đã phát hiện 19 mẫu bị nhiễm DAB tập trung vào gà, vịt tươi có da màu vàng,**
- **11 mẫu nhiễm Orange II tập trung vào thịt heo quay, xá xíu, phá lẩu, khô bò có màu đỏ cam tươi.**
- **Gà tươi có da màu vàng bị nhiễm nhiều hơn vịt.**
- **Về thực phẩm, chỉ có gà, vịt, heo quay, phá lẩu, khô bò bị nhiễm. Lưu ý là thịt xá xíu bị nhiễm khá nhiều..**
- **Không có mẫu nào bị nhiễm đồng thời cả hai phẩm màu.**
- **Nhìn chung, mẫu có phẩm màu bị cấm được phát hiện nhiều hơn ở các chợ tương đối xa trung tâm TP.**
- **Kết hợp với các mẫu được phân tích trước dự án, lấy ở một số siêu thị, có thể nói thực phẩm ở các siêu thị tương đối an toàn hơn**

MELAMINE

Theo IUPAC: melamine có tên 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine

Công thức phân tử: $C_3H_6N_6$, $M_w = 126,12$ g/mol,

Có tính baz, $pK_a = 8,9$



Melamine không có giá trị dinh dưỡng nhưng có hàm lượng nitrogen cao (chiếm 66% khối lượng), thêm melamine vào sữa để tăng giả độ đậm cho sữa.

ML: 1 mg/kg đối với thực phẩm dành cho trẻ dưới 36 tháng tuổi và 2,5mg/kg với các thực phẩm khác.

- ✓ Để tăng một độ đậm trong sữa phải dùng đến **1,5 g melamine/ kg sữa (tức 1500 ppm)**
- ✓ Nhiều mẫu sữa phân tích trong nước chỉ chứa lượng melamine rất nhỏ, **vài chục ppb đến vài ppm**

→ **Phải chăng melamine được cho vào sữa còn có tác dụng khác ???**



Ngày thí nghiệm thứ 1

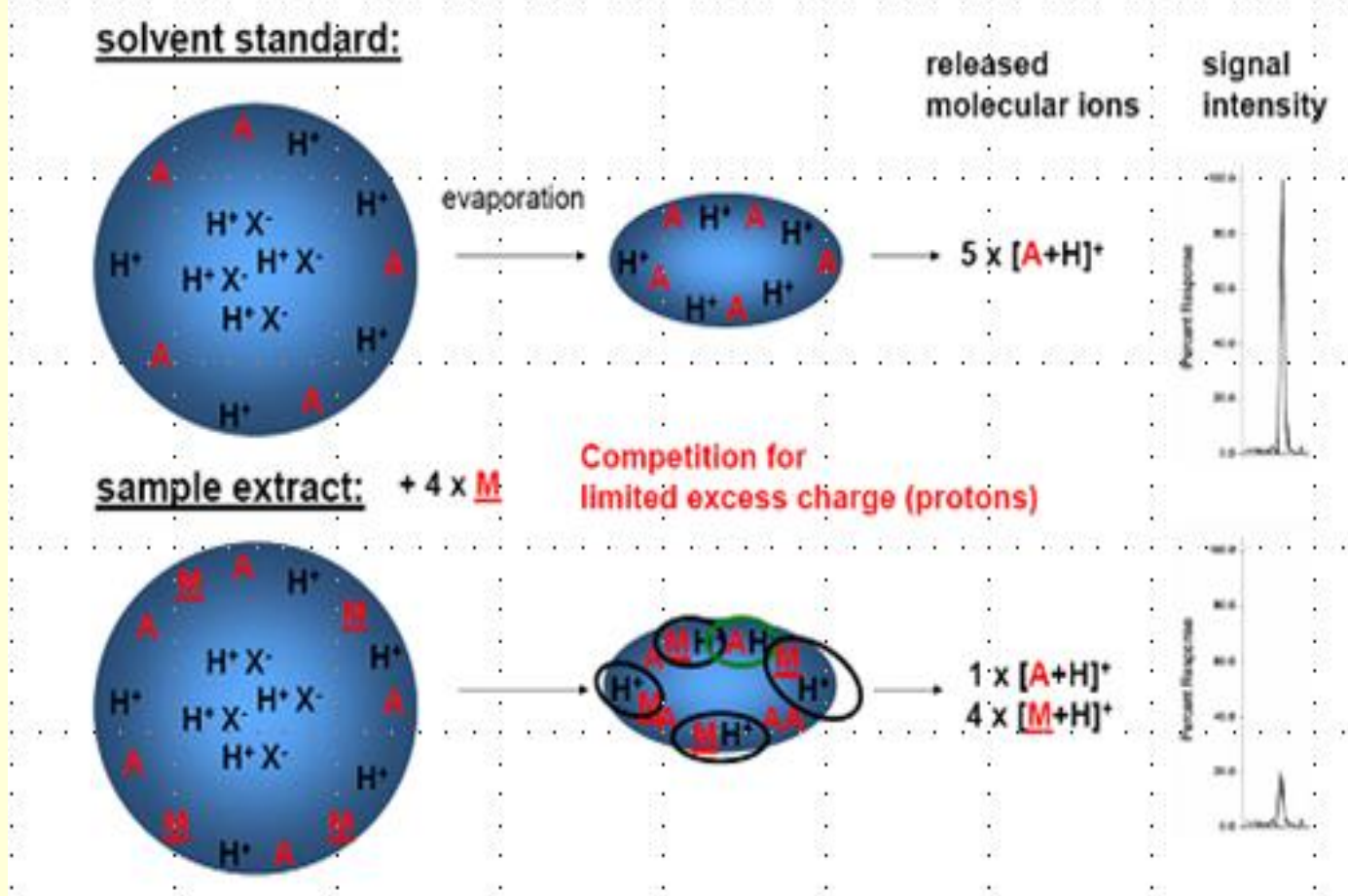


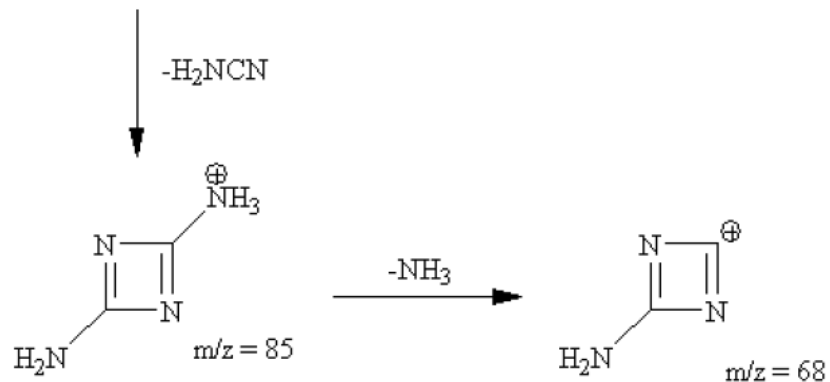
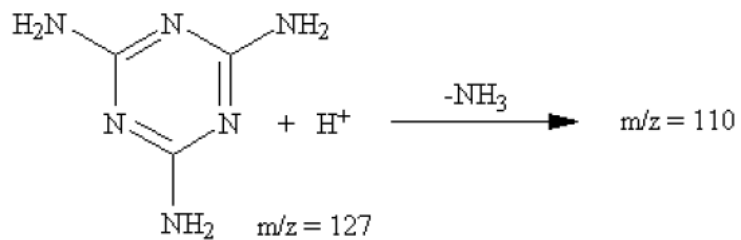
Ngày thí nghiệm thứ 3



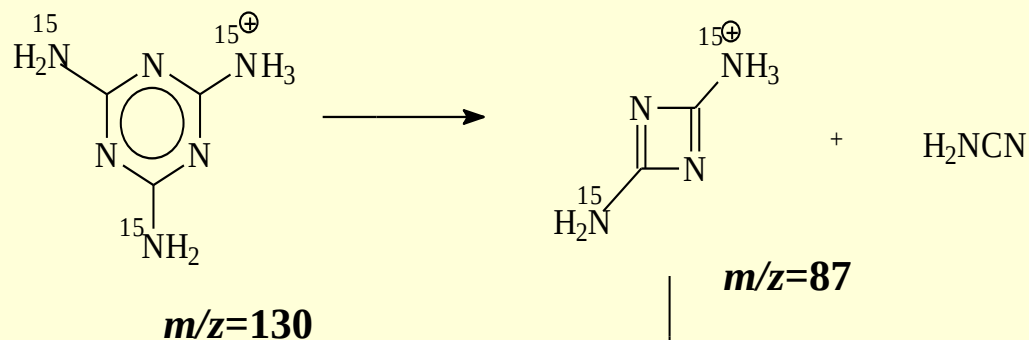
Ngày thí nghiệm thứ 20

Việc phân tích melamin trong sữa, thức ăn chăn nuôi bằng kỹ thuật LC-MS/MS tương đối phức tạp vì chịu ảnh hưởng nền mẫu lớn, để đảm bảo kết quả phân tích, nên dùng nội chuẩn đồng vị
(Luận văn Thạc Sĩ Nguyễn hồng Thảo, ĐHKHTN năm 2011)

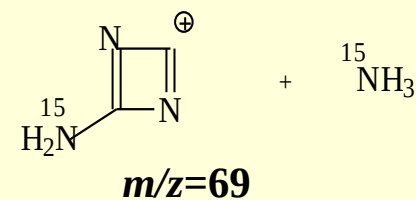




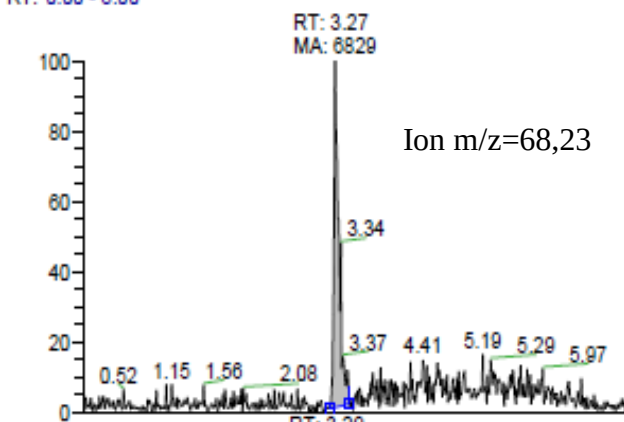
Cơ chế phân mảnh ion của melamin



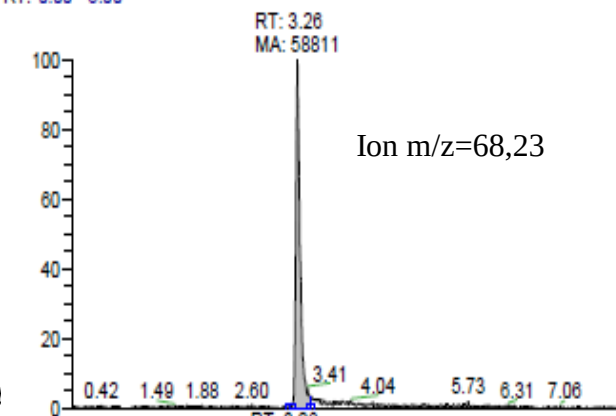
Trường hợp nội chuẩn đồng vị



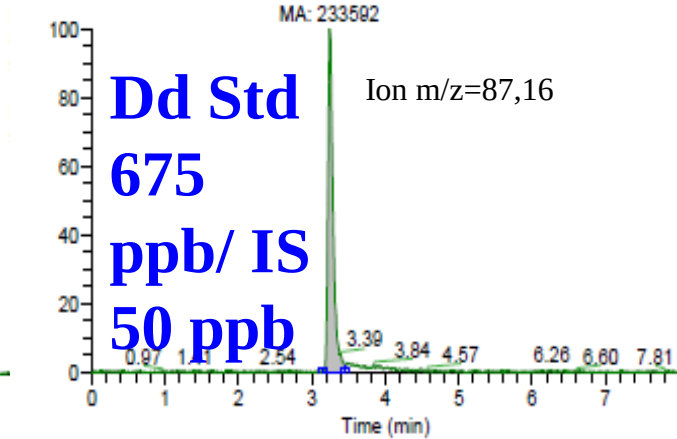
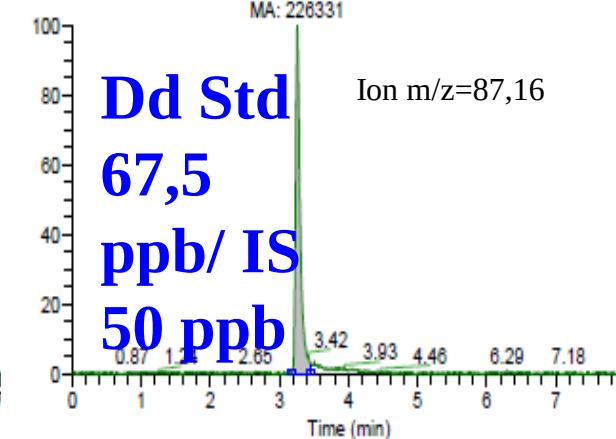
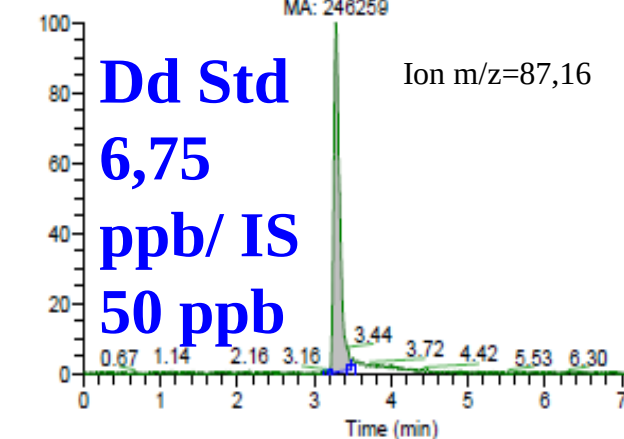
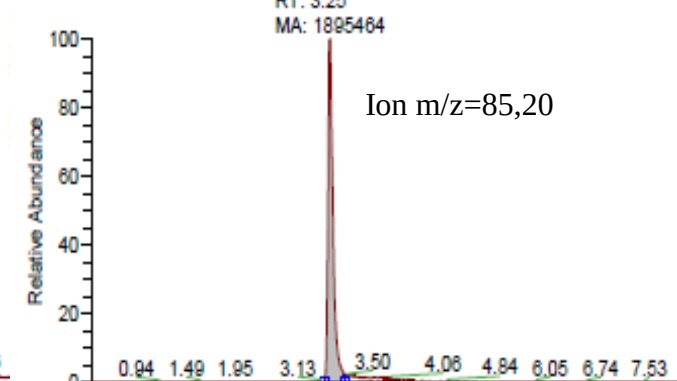
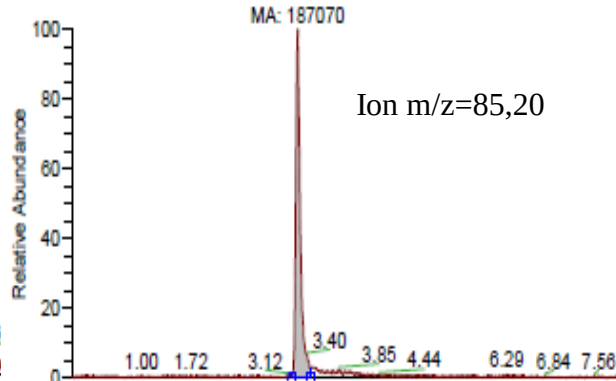
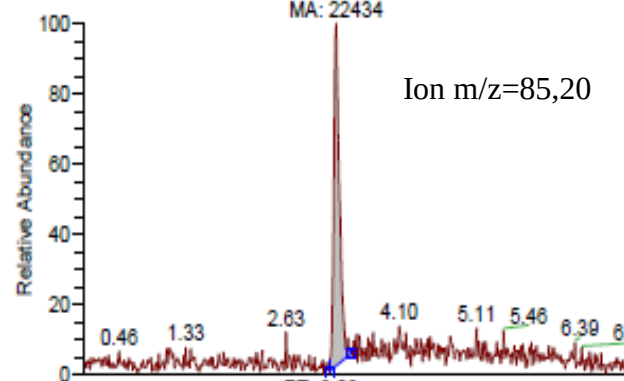
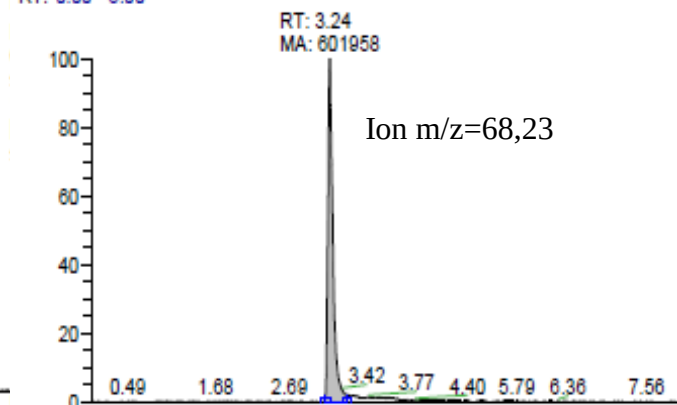
RT: 0.00 - 8.00



RT: 0.00 - 8.00



RT: 0.00 - 8.00

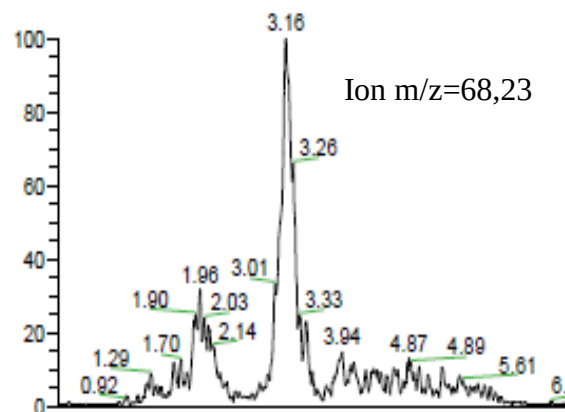


Dd Std
6,75
ppb/ IS
50 ppb

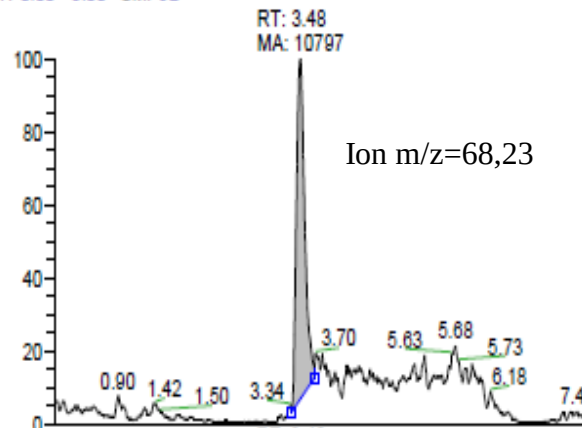
Dd Std
67,5
ppb/ IS
50 ppb

Dd Std
675
ppb/ IS
50 ppb

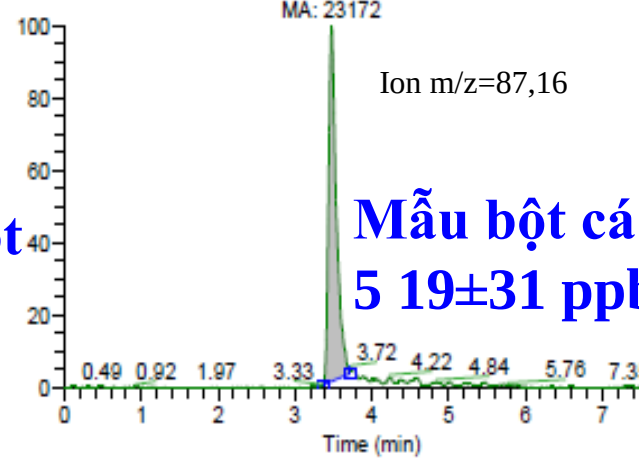
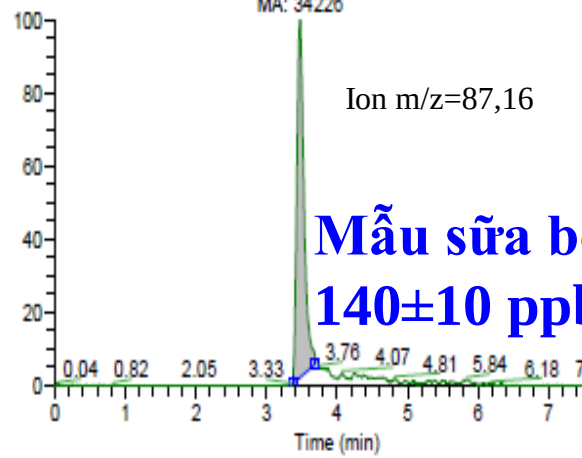
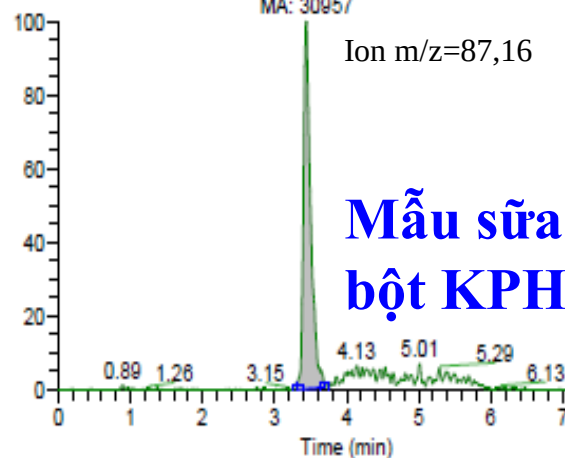
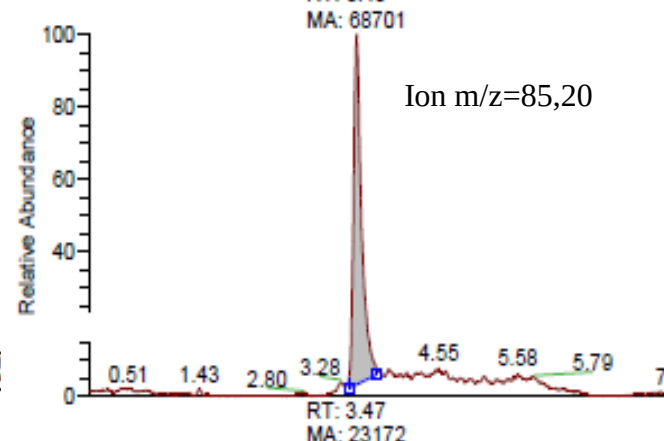
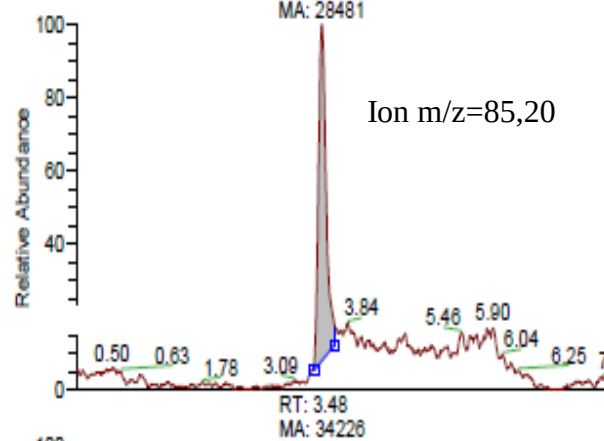
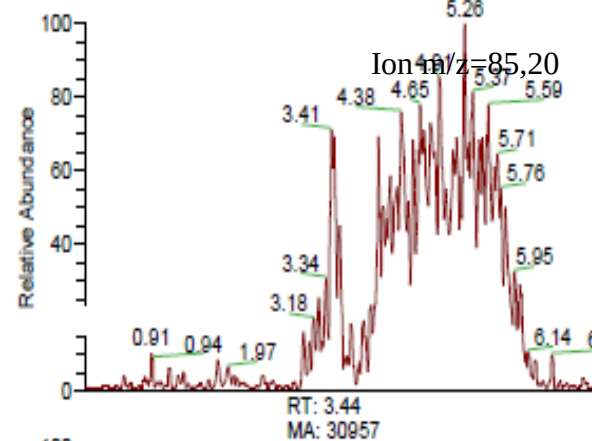
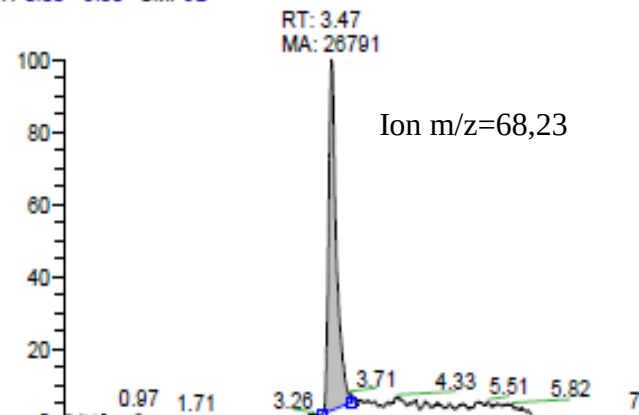
RT: 0.00 - 8.00 SM: 3B



RT: 0.00 - 8.00 SM: 5B



RT: 0.00 - 8.00 SM: 5B



**Mẫu sữa
bột KPH**

**Mẫu sữa bột
140±10 ppb**

**Mẫu bột cá
5 19±31 ppb**

TINOPAL TRONG BÚN, BÁNH CANH, BÁNH PHỞ: THÊM MỘT VI PHẠM VỀ AN TOÀN THỰC PHẨM



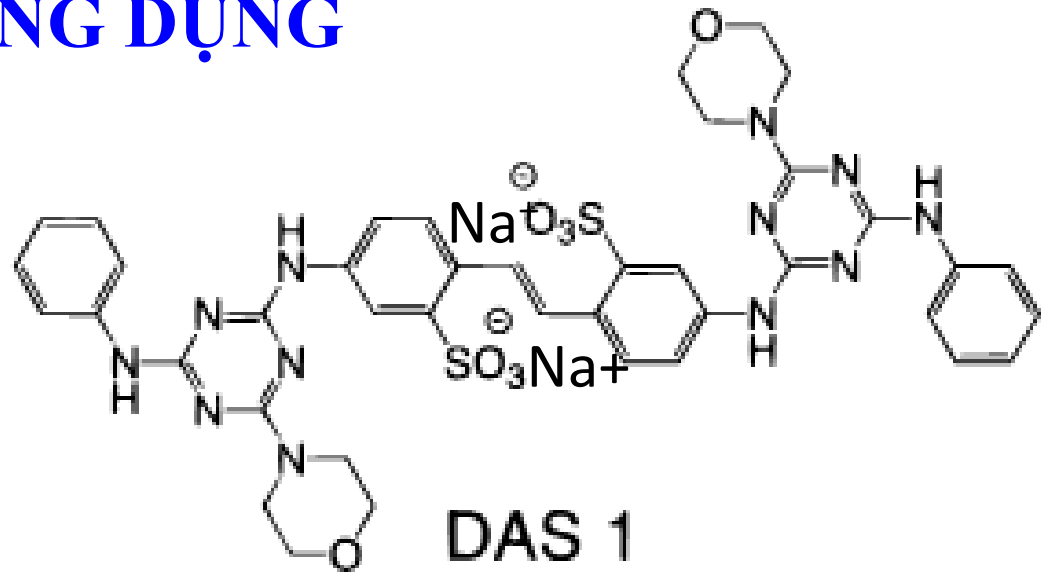
Gần đây, một số thực phẩm chế biến từ gạo, đặc biệt là bún tươi, được biết có thể có một lượng nhỏ TINOPAL, nhằm làm sợi bún tăng thêm độ trắng óng ánh, bắt mắt.

Tinopal thực chất là tên dùng để chỉ một nhóm hóa chất phát huỳnh quang tăng sáng quang học (Fluorescent optical brightener) , dùng trong công nghiệp bột giặt, giấy, không có trong danh sách phụ gia thực phẩm và tất nhiên không được phép cho vào thực phẩm

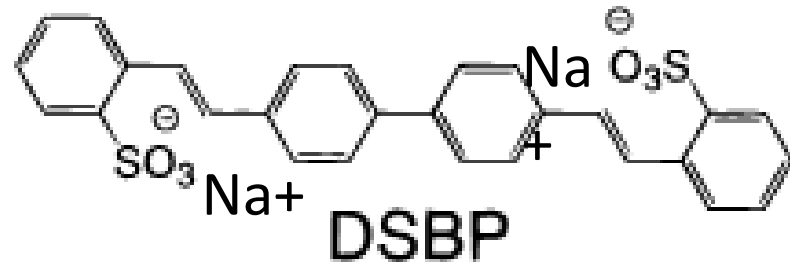


VÀI TINOPAL THÔNG DỤNG

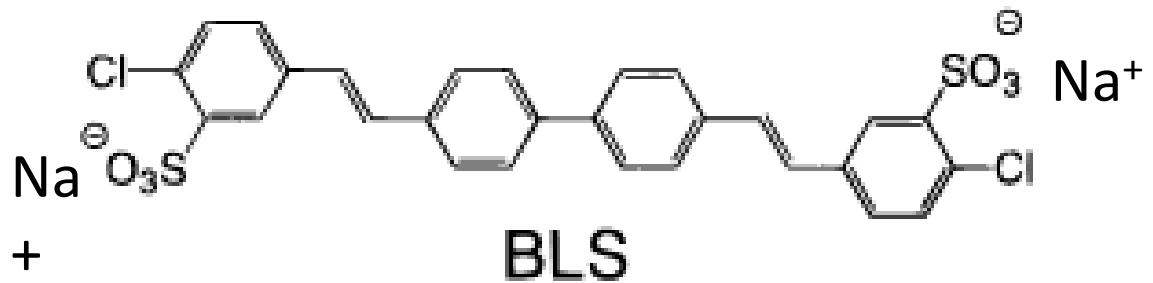
4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbene-2,2'-disulfonate disodium salt



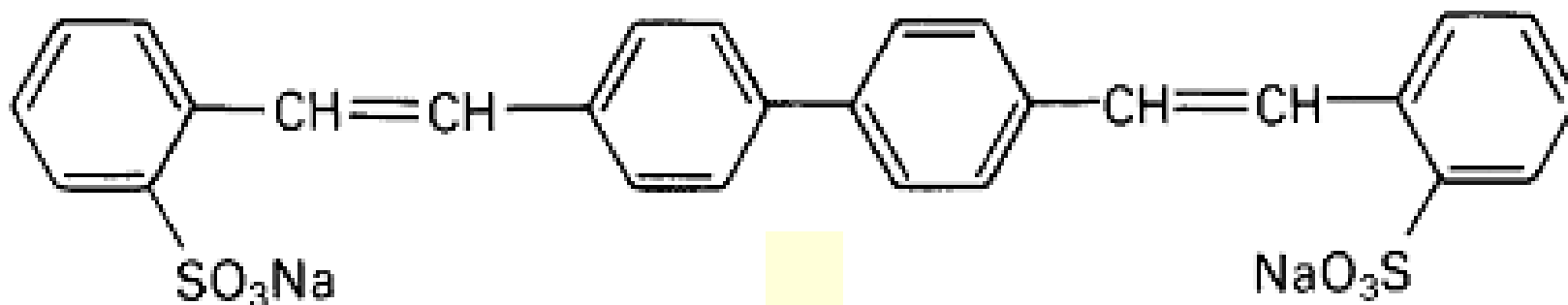
4,4'-bis(2-sulfostryl)biphenyl disodium salt



4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostryl)biphenyl disodium salt



TINOPAL CBS-X



$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, Mw: 562.56, CAS: 27344-41-6
Độ tan trong nước: 25g/L at 30°C



Định lượng Tinopal trong bún, bánh phở, bánh canh

Mẫu được chiết với dung dịch H_3PO_4 4% dưới tác dụng siêu âm, định lượng bằng HPLC:

- Cột ZORBAX Eclipse Plus C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 μm),
- Pha động : A:B với tỷ lệ 35:65 (A: Acetonitrile, B: dung dịch đệm ammonium formate, pH = 4,3
- Tốc độ dòng : 1 mL phút⁻¹, thể tích tiêm: 10 μL
- Bước sóng: $\lambda_{\text{Tinopal CBS-X}} = 350 \text{ nm}$

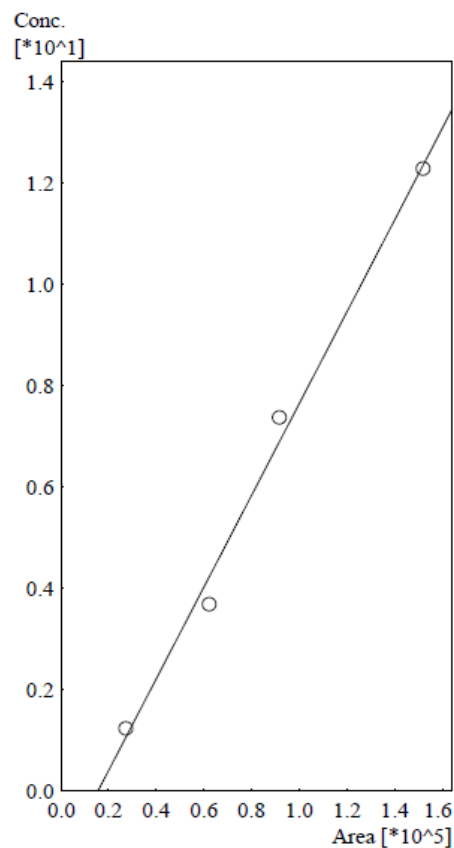
Đường chuẩn được xây dựng trên nền bún không phát hiện Tinopal (mẫu trắng)

Hiệu suất thu hồi >90%, LOD < 50 ppb

Mẫu dương tính được xác nhận bằng LC-MS/MS với máy LC-MS/MS 8040 của Shimadzu với đường chuẩn cũng được xây dựng trên nền mẫu trắng nêu trên *[Nguyễn thị Thiện và đồng nghiệp, Tạp chí Phân tích Hóa Lý và Sinh học, 2013,18(4), 3-10]*

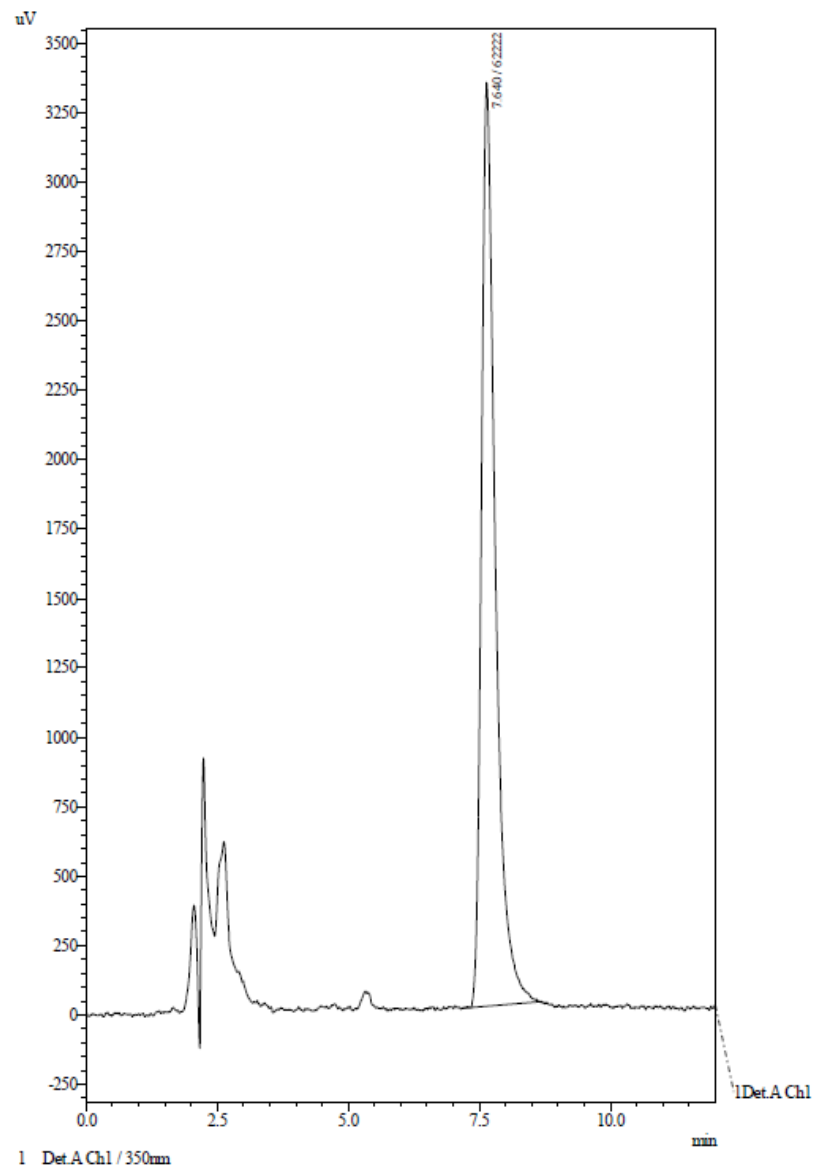
Calibration Curve

ID# : 1
 Name : RT7.591
 Quantitative Method : External Standard
 Function : $f(x) = 9.06552e-005 * x - 1.40574$
 Rr1=0.9959348 Rr2=0.9918861
 MeanRF:6.64205e-005 RFSD:1.73482e-005 RFRSD:26.1187
 FitType : Linear
 ZeroThrough : Not Through
 Weighted Regression : None
 Detector Name : Detector A

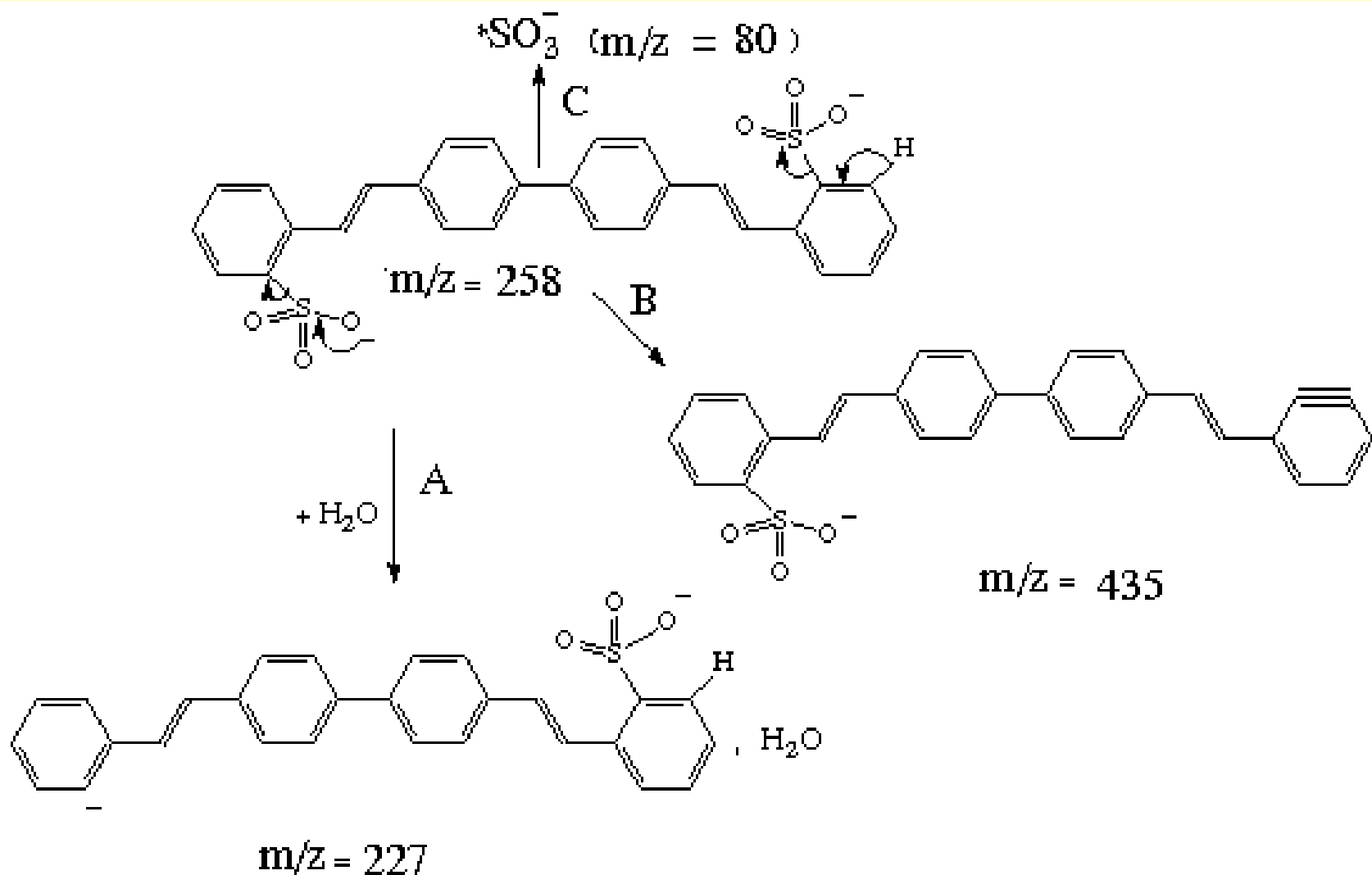


#	Conc. (Ratio)	MeanArea
1	1.230	27156.8
2	3.680	62222.1
3	7.370	91660.5
4	12.280	151903.3

Chromatogram

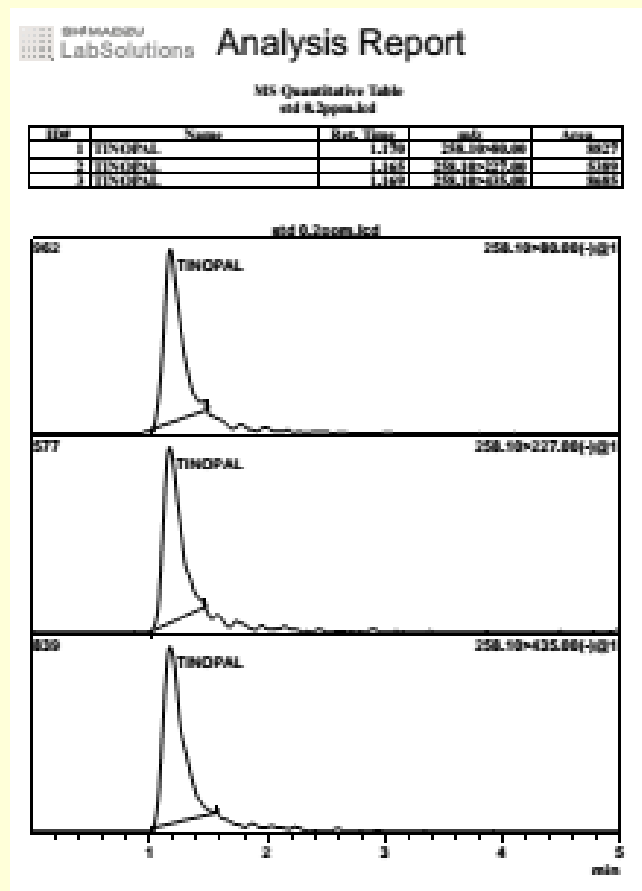
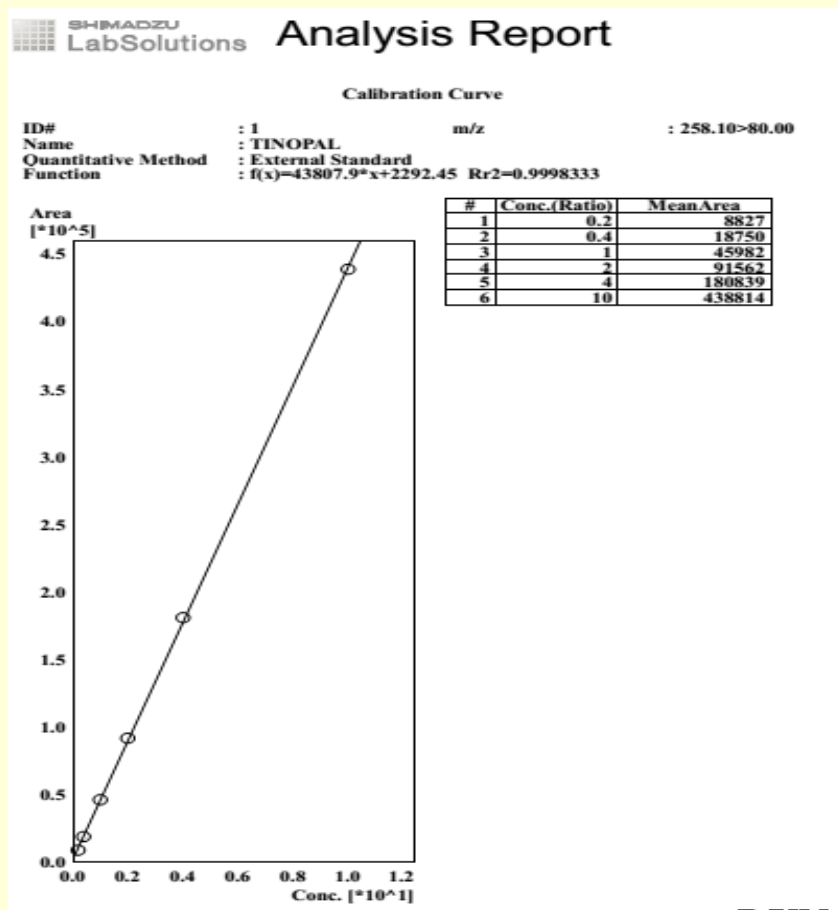


CƠ CHẾ PHÂN MẢNH CỦA TINOPAL CBS-X



TINOPAL CBS-X

MẪU	Diện tích (80)	Diện tích (227)	Diện tích (435)	TỶ LỆ ION 227/80	TỶ LỆ ION 435/80
std 0.2ppm.lcd	8,827	5,389	8,685	0,61	0,,,
std 0.4ppm.lcd	18,750	11,977	18,323	0,64	0,98
std 1.0ppm.lcd	45,982	29,964	44,376	0,65	0,97
std 2.0ppm.lcd	91,562	51,029	85,785	0,56	0,94
std 4.0ppm.lcd	180,839	108,313	174,363	0,60	0,96
std 10ppm.lcd	438,814	247,183	405,341	0,56	0,92
TỶ LỆ ION CHO PHÉP				0,60 ± 0,12	0,95 ± 0,19



DUNG DỊCH CHUẨN TINOPAL CBS-X 0,2 PPM

TINOPAL CBS-X

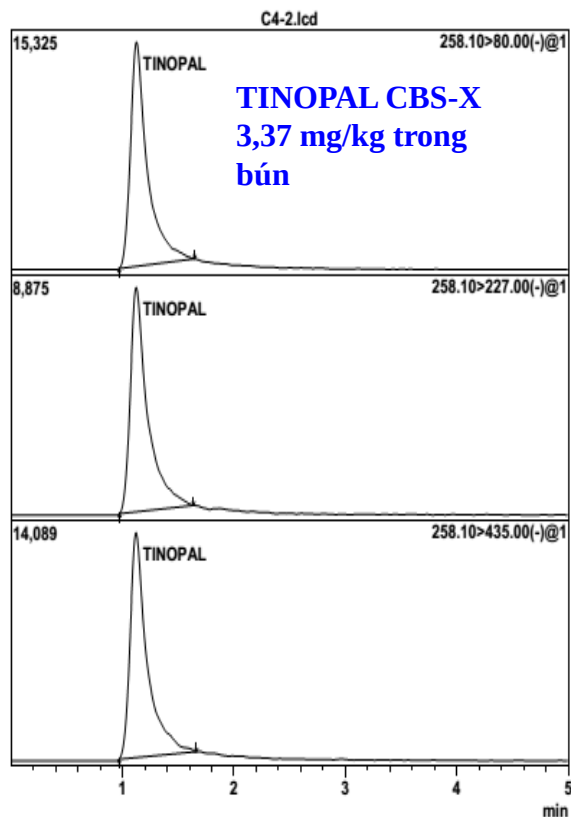
Mẫu	M (g)	Hệ số pha loãng	Diện tích (80)	Diện tích (227)	Diện tích (435)	Tỷ lệ ion 227/80	Tỷ lệ ion 435/80	Nồng độ (mg/kg)	Kết quả (mg/kg)
C4-2.lcd	5,019	1	151,794	90,013	140,841	0.59	0.93	16,89	3,37
C1-3.lcd	5,120	1	24,508	16,224	23,448	0.66	0.96	2,51	0,49
C3-2.lcd	5,034	1	61,042	39,512	58,850	0.65	0.96	6,64	1,32



Analysis Report

MS Quantitative Table
C4-2.lcd

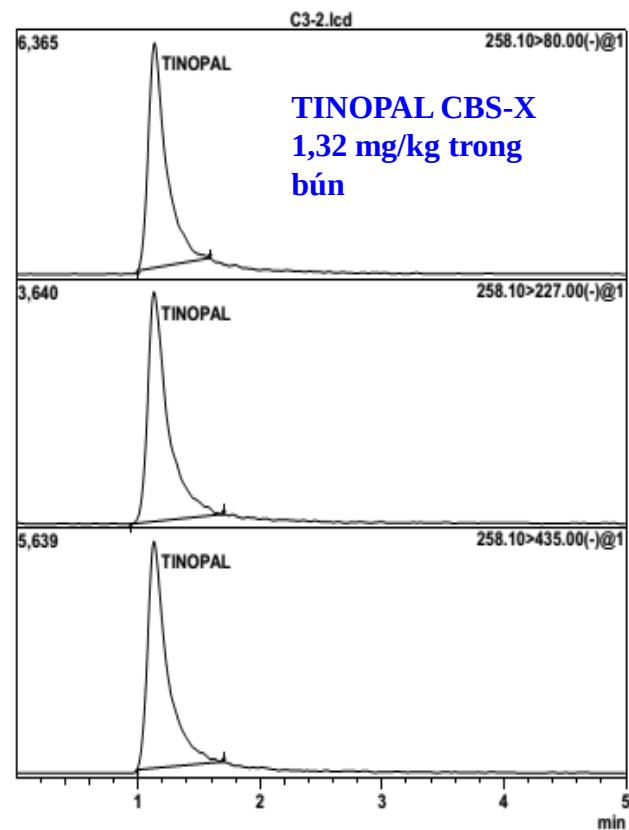
ID#	Name	Ret. Time	m/z	Area
1	TINOPAL	1.125	258.10>80.00	151794
2	TINOPAL	1.122	258.10>227.00	90013
3	TINOPAL	1.121	258.10>435.00	140841



Analysis Report

MS Quantitative Table
C3-2.lcd

ID#	Name	Ret. Time	m/z	Area
1	TINOPAL	1.133	258.10>80.00	61042
2	TINOPAL	1.129	258.10>227.00	39512
3	TINOPAL	1.129	258.10>435.00	58850



KẾT QUẢ PHÂN TÍCH TINOPAL CBS-X

Từ tháng 6 đến tháng 9/ 2013, đã phân tích 676 mẫu tại công ty Sắc Ký Hai Đăng, 65/676 mẫu dương tính (9,62%)

SAMPLES	Số mẫu phân tích	Số mẫu có Tinopal	% mẫu dương tính	Khoảng nồng độ(mg kg ⁻¹)
“Bún”	389	44	11,31	0,3-10
“Bánh canh”	34	6	17,65	1,0-8
Mẫu khác làm từ bột gạo	253	15	5,93	0,8-5
Tổng số mẫu	676	65	9,62	0,3 – 10



MỘT SỐ ĐỀ XUẤT CÓ TÍNH THAM KHẢO

***Trước tình hình phức tạp của sản xuất chế biến hiện nay, nhà nước nên tận dụng các phòng thí nghiệm ở các đơn vị ngoài chức năng kể cả các phòng kiểm nghiệm tư nhân nếu chứng minh được khả năng kiểm nghiệm tốt với đầy đủ phương tiện và nhân lực.**

***Tuy nhiên, dù được trang bị rất hiện đại, các phòng kiểm nghiệm với cách hoạt động hiện nay vẫn luôn luôn bị động.**

***Để có thể đóng góp tốt hơn và đảm bảo VSATTP, TP lớn nên tập hợp các phòng kiểm nghiệm có nhiều kinh nghiệm, giao cho mỗi phòng, ngoài công việc hằng ngày, trách nhiệm theo dõi thường xuyên một mặt hàng nhất định như sữa và sản phẩm từ sữa, thịt, trứng và sản phẩm chế biến, thủy sản và sản phẩm chế biến, rau củ quả, gạo và sản phẩm chế biến từ gạo, thức ăn chăn nuôi.... Hằng quý các phòng kiểm nghiệm giao ban thông báo với đơn vị chức năng tình hình hoặc nếu cần họp đột xuất khi phát hiện hiện tượng bất thường để có biện pháp thích ứng, sẵn sàng đối phó để đảm bảo VSATTP.**

V. KẾT LUẬN

Một hệ thống quản lý có hiệu quả, bớt chồng chéo, dễ dàng qui trách nhiệm, cộng thêm một hệ thống kiểm nghiệm có tổ chức tốt với trang bị hiện đại chuyên dùng và đội ngũ giàu kinh nghiệm, năng nổ nhiệt tình, mở rộng thực sự theo hướng xã hội hóa, huy động được tổng lực là chìa khóa góp phần đảm bảo VSATTP cho cả xuất khẩu và tiêu dùng trong nước, trong đó có khâu đảm bảo sử dụng đúng quy cách phụ gia thực phẩm.

**VÌ MỘT NGÀY MAI AN TOÀN, HẠNH PHÚC
VÌ SỰ PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG ĐẤT NƯỚC**

