

XÁC ĐỊNH METHANOL TRONG RƯỢU TRẮNG LƯU THÔNG TRÊN ĐỊA BÀN MỘT SỐ TỈNH KHU VỰC PHÍA BẮC NĂM 2017-2018

Nguyễn Văn Sỹ¹, Lê Hồng Dũng², Lê Danh Tuyên³

Mục tiêu: Xác định hàm lượng methanol trong 268 mẫu rượu không nhãn mác trên địa bàn 9 tỉnh phía Bắc năm 2017-2018. **Phương pháp:** Các mẫu được thu thập ngẫu nhiên tại các cửa hàng bán lẻ ở khu vực trung tâm các tỉnh. Methanol trong các mẫu thử được xác định bằng phương pháp sắc ký khí với detector ngọn lửa (FID). **Kết quả:** Có 129/268 mẫu rượu chứa methanol chiếm 48,1%. Hàm lượng methanol nằm trong khoảng từ 7,0 đến 651,3 mg/lít còn 1000. Có 8 mẫu vượt quá quy định cho phép theo TCVN 7043:2013. **Kết luận:** Nghiên cứu này giúp các nhà quản lý có thêm thông tin để tăng cường các biện pháp đảm bảo an toàn thực phẩm, phòng chống ngộ độc rượu chứa methanol.

Từ khóa: *Methanol, sắc ký khí, detector ngọn lửa, rượu trắng.*

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Rượu là một đồ uống quen thuộc gắn liền với nét văn hóa của người Việt Nam nhưng có một điều không thể phủ nhận được là tác hại của rượu vô cùng lớn. Đặc biệt trong thời gian qua đã việc lạm dụng rượu và ngộ độc do rượu có xu hướng tăng nhanh và phức tạp. Hàng năm vẫn xảy ra nhiều ca phải nhập viện, thậm chí tử vong do ngộ độc rượu. Theo số liệu thống kê của Bộ Y tế [1], năm 2017 được coi là năm đột biến về số ca bị ngộ độc và tử vong do rượu với 10 vụ làm 119 người mắc, 115 người đi viện và 11 người tử vong. Trong đó, số ca ngộ độc do rượu trắng chiếm 32,1% vụ, rượu ngâm cây rừng độc chiếm 39,3% vụ. Rượu có hàm lượng methanol cao gây ra bảy vụ ngộ độc (25% tổng số vụ ngộ độc rượu), làm 106 người bị ngộ độc (54,9% tổng số vụ) và làm 23 người

chết (67,6% tổng số tử vong do ngộ độc rượu). Vụ ngộ độc rượu điển hình xảy ra tại Lai Châu ngày 13-2-2017 làm 10 người tử vong, hơn 40 người khác phải nhập viện điều trị, kết quả kiểm nghiệm 3 mẫu rượu tại Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia cho thấy, mẫu thấp nhất có hàm lượng methanol ở mức 970 mg/l, hai mẫu còn lại có hàm lượng methanol lần lượt ở mức 475.000 mg/l và 556.000 mg/l, trong khi tiêu chuẩn VN hiện hành cho phép methanol ở mức 100 mg/l, tức những mẫu rượu liên quan đến vụ ngộ độc đều vượt mức cho phép từ hàng chục đến hàng ngàn lần [1].

Hầu hết các loại rượu đã sử dụng trong các ca ngộ độc đều không rõ nguồn gốc, không được cấp Giấy chứng nhận công bố tiêu chuẩn sản phẩm, được kinh

¹TS – Viện Dinh dưỡng

Email: nguyenvansy@dinhduong.org.vn

²Th.S – Viện Dinh dưỡng

³GS.TS – Viện Dinh dưỡng

Ngày gửi bài: 05/01/2021

Ngày phản biện đánh giá: 01/03/2021

Ngày đăng bài: 01/04/2021

doanh nhỏ lẻ hoặc sản phẩm do người tiêu dùng tự pha chế và nấu sẵn gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe người tiêu dùng. Theo báo cáo của Cục An toàn thực phẩm cho thấy, trong giai đoạn từ 2007 đến 2017, miền Bắc là khu vực xảy ra ngộ độc do rượu nhiều nhất (23 vụ làm 170 người mắc và 33 người tử vong) [1]. Bên cạnh đó hàng năm Bộ Y tế giao cho Viện Dinh dưỡng triển khai hoạt động giám sát chủ động ô nhiễm thực phẩm ở một số tỉnh phía Bắc do vậy chúng tôi đã thực hiện nghiên cứu “Xác định hàm lượng methanol trong rượu trắng lưu thông trên địa bàn 9 tỉnh phía Bắc năm 2017-2018” nhằm giúp các nhà quản lý có thêm kênh thông tin, bằng chứng về vấn đề an toàn thực phẩm nói chung và ngộ độc rượu có methanol nói riêng

II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu: Là các mẫu rượu trắng sản xuất thủ công, không nhãn mác.

2.2. Thời gian nghiên cứu: Từ tháng 9/2017 đến 12/2018.

2.3. Địa điểm nghiên cứu: Quảng Ninh, Hải Phòng, Hải Dương, Hưng Yên, Lào Cai, Hà Nam, Nam Định, Ninh Bình, Thái Bình.

2.4. Phương pháp nghiên cứu:

2.4.1. Cơ mẫu: Tổng số mẫu phân tích là 268 mẫu trong đó: Hải Phòng, Quảng Ninh, Hải Dương, Hưng Yên: 42 mẫu/tỉnh. Nam Định, Thái Bình, Lào Cai, Hà Nam, Ninh Bình: 20 mẫu/tỉnh.

2.4.2. Quy trình lấy mẫu: Mẫu được lấy tại các cửa hàng bán lẻ khu vực

trung tâm các tỉnh và được đóng vào các chai kín, khô, sạch, không màu, không có mùi lạ và ghi nhãn theo TCVN 7043:2013 [2].

2.4.3. Phương pháp xác định ethanol và methanol

* Xác định ethanol bằng cồn kế theo TCVN 8008:2009 [3] như sau:

Giữ rượu ở 20°C trong 30 phút, rót từ từ rượu vào thành ống đong khô, sạch, tránh tạo quá nhiều bọt khí. Thả từ từ cồn kế vào ống đong sao cho cồn kế không chìm quá sâu so với mức đọc. Để cồn kế ổn định. Đọc độ rượu trên cồn kế, không để bọt khí bám vào rượu kế vì sẽ làm sai lệch kết quả. Trường hợp rượu không ở nhiệt độ 20°C thì đọc nhiệt độ của rượu và độ rượu cùng một lúc rồi tra bảng hiệu chỉnh độ rượu ở 20°C

* Xác định methanol bằng phương pháp sắc ký khí theo TCVN 8010:2009 [4] như sau:

Hút 1 mL mẫu thử, thêm 0,1ml chuẩn nội acetonitrile 0,1%. Lắc đều và bơm vào hệ thống sắc ký khí với detector ngọn lửa (FID)

Điều kiện sắc ký: Cột sắc ký Supelcowax-10 (30m x 0,25mm x 0,25 µm), chương trình nhiệt độ: 35°C (1 phút) → 125°C (10 độ/phút), duy trì 8 phút. Nhiệt độ injector: 150°C. Nhiệt độ detector: 250°C. Chế độ bơm chia dòng (split) 100:1

Thể tích mẫu bơm: 2 µl

Hàm lượng methanol trong mẫu thử quy đổi về mg MeOH trong 1 lít ethanol được tính toán theo công thức sau: $X(\text{mg/l ethanol } 1000) = (A_{\text{Me}}/A_{\text{is}} -$

b)/ $a \cdot \text{Cis} \cdot d \cdot D \cdot 100 / C$ trong đó A_{me} là diện tích peak methanol; A_{is} là diện tích peak acetonitrile; Cis là nồng độ chuẩn nội acetonitrile (ppm); d là hệ số pha loãng; a và b là các hệ số của phương trình hồi quy $y = ax + b$ giữa tỷ lệ diện tích và tỷ lệ nồng độ giữa MeOH và acetonitrile; D là khối lượng riêng của methanol 792 kg/m³; C là độ cồn của mẫu rượu

2.5. Xử lý và đánh giá số liệu

Sử dụng phần mềm đi kèm theo thiết bị sắc ký khí để thu được các sắc ký đồ, diện tích pic, thời gian lưu. Sử dụng phần mềm Excel để tính toán hàm lượng methanol, tỉ lệ % các mẫu phát hiện, % các mẫu vượt ngưỡng quy định cho phép. Tiêu chuẩn đánh giá số liệu theo TCVN 7043:2013 [2].

II. KẾT QUẢ

3.1. Kết quả xác định số mẫu phát hiện có methanol

Bảng 1: Số mẫu phát hiện và số mẫu có hàm lượng methanol vượt quy định cho phép

TT	Tỉnh	Tổng số mẫu	Số mẫu phát hiện có methanol	Tỉ lệ (%)	Số mẫu có hàm lượng methanol vượt quy định cho phép	Tỉ lệ (%)
1	Quảng Ninh	42	16	38,1	2	4,8
2	Hải Phòng	42	11	26,1	0	0
3	Hưng Yên	42	23	54,8	1	2,4
4	Hải Dương	42	21	50,0	2	4,8
5	Lào Cai	20	7	35,0	0	0
6	Hà Nam	20	10	50,0	1	5,0
7	Nam Định	20	16	80,0	1	0
8	Thái Bình	20	11	55,0	0	0
9	Ninh Bình	20	14	70,0	1	5,0
	Tổng	268	129	48,1	8	3,0

Kết quả ở Bảng 1 cho thấy trong tổng số mẫu phát hiện có methanol tại 9 tỉnh là 129 mẫu, chiếm 48,1% trong đó nhiều nhất là tỉnh Nam Định với 16 mẫu, chiếm 80% và thấp nhất là thành phố Hải Phòng với 11 mẫu, chiếm 26,1%.

Tổng số mẫu có hàm lượng methanol vượt quy định cho phép tại các tỉnh là rất thấp với 8 mẫu, chiếm tỉ lệ 3,0% trong đó các tỉnh Hải Phòng, Lào Cai và Thái Bình không phát hiện có mẫu nào vượt quá quy định cho phép.

3.2. Kết quả xác định ethanol trong các mẫu phát hiện có methanol

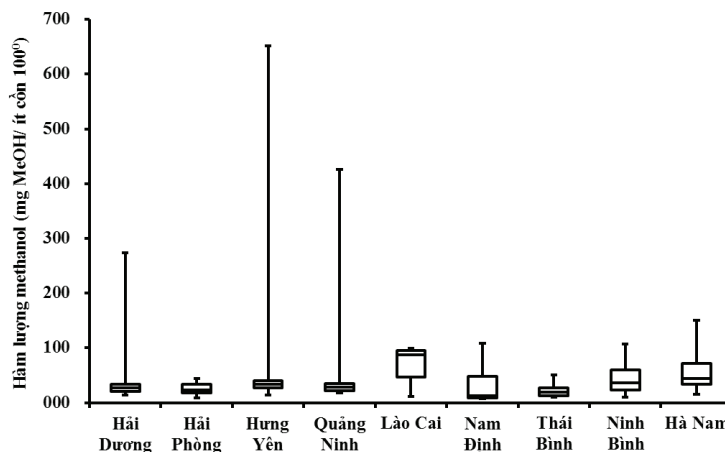
Bảng 2: Độ cồn trong các mẫu phát hiện có methanol

TT	Tỉnh	Số mẫu phát hiện có methanol	Khoảng độ cồn trong các mẫu phát hiện ở 20°C (%Vol.)
1	Quảng Ninh	16	25,7 – 37,6
2	Hải Phòng	11	28,8 – 41,2
3	Hưng Yên	23	26,2 – 40,2
4	Hải Dương	21	16,9 – 35,6
5	Lào Cai	7	30,7 – 49,5
6	Hà Nam	10	30,5 – 42,6
7	Nam Định	16	27,3 – 35,2
8	Thái Bình	11	30,2 – 41,6
9	Ninh Bình	14	25,9 – 48,0
	Tổng	129	16,9 – 49,5

Kết quả Bảng 2 cho thấy: Có sự chênh lệch tương đối lớn giữa các mẫu, mẫu có độ cồn thấp nhất là 16,9 độ cồn ở 20°C và mẫu có độ cồn cao nhất là 49,5°C. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng cồn kế với vạch

chia 1 độ nên chưa đạt được kết quả bốn số lẻ sau dấu phẩy như phương pháp đo tỷ trọng đã thực hiện trong một số nghiên cứu khác. Tuy nhiên, kết quả trên hoàn toàn đảm bảo tính chính xác của thực nghiệm.

3.3. Hàm lượng methanol trong các mẫu phát hiện



Hình 1. Hàm lượng methanol trong các mẫu rượu

Kết quả từ Hình 1 cho thấy: Hàm lượng methanol trong các mẫu phát hiện nằm trong khoảng từ 7,0 đến 651,3 mg/lít cồn 100°. Trong đó có 8 mẫu có hàm lượng lớn hơn 100 mg/L quy về độ cồn 100° (vượt giới hạn cho phép theo TCVN 7043:2013) khi xếp vào loại

rượu trắng pha chế, trong đó có 5 mẫu có hàm lượng trong khoảng 100 - 200 mg/lít cồn 100°, 2 mẫu có hàm lượng trong khoảng 400-500 mg/lít cồn 100° và mẫu có hàm lượng cao nhất là 651,3 mg/lít cồn 100° được phát hiện ở tỉnh Hưng Yên

BÀN LUẬN

Methanol là chất độc đối với cơ thể người, khi vào cơ thể methanol được chuyển hóa thành formaldehyde (độc gấp 33 lần so với methanol) gây ra các triệu chứng như: đau, chóng mặt, buồn nôn, nôn.. Formaldehyde nhanh chóng được chuyển hóa thành acid formic (độc gấp 6 lần so với methanol) ảnh hưởng đến thị giác, toan chuyển hóa... Methanol trong rượu được hình thành là do pectin bị các enzyme phân giải. Pectin có nhiều trong các loại ngũ cốc như gạo, ngô, sắn... còn enzyme có được là do nhiều loại vi sinh vật (men, vi khuẩn...) tiết ra. Để kiểm soát được việc xuất hiện methanol trong sản phẩm rượu thì nguồn nguyên liệu cần được tuyển chọn cẩn thận và quá trình lên men rượu được kiểm soát tốt [5]. Tất cả các mẫu trong nghiên cứu này được thu thập tại các cửa hàng bán lẻ tại 9 tỉnh, đây là các loại rượu thủ công, không nhãn mác do vậy nguy cơ phát sinh methanol cao hơn nhiều so với rượu công nghiệp. Việc kiểm soát hàm lượng methanol trong rượu đặc biệt quan trọng vì độc tính của nó.

Kết quả phân tích hàm lượng methanol trong rượu trắng tại 9 tỉnh cho thấy: tổng số mẫu phát hiện chung là 129/268 (tỉ lệ 48,1%), trong đó số mẫu phát hiện cao nhất là 16/20 mẫu được tìm thấy ở Nam Định (tỉ lệ 80%), thấp nhất là ở Hải Phòng với 11/42 mẫu (tỉ lệ 26,2%). Kết quả trong nghiên cứu này tương tự như nghiên cứu của Nhân Thanh Thúy (2010) [6] và cao hơn một số nghiên cứu khác như Nguyễn Việt Khang (2013) [7]. Nguyên nhân dẫn đến thực trạng rượu trắng có methanol là do dùng nguyên liệu có lẫn bã dạng cellulose trong quá trình lên men chùng cất, bã sẽ phân hủy cho ra methanol hoặc nhiều cơ sở sản xuất pha

chế chạy theo lợi nhuận pha rượu từ loại cồn kém chất lượng.

Hàm lượng methanol trong các mẫu nằm trong khoảng từ 7,0 đến 651,3 mg/lít cồn 1000. Mẫu có hàm lượng nhỏ nhất là 7,0 mg/L được tìm thấy ở Nam Định, và cao nhất là 651,3 mg/L được tìm thấy ở tỉnh Hưng Yên. Đối chiếu với TCVN 7043:2013, có 8/268 mẫu (tỉ lệ 3%) vượt quá quy định cho phép được tìm thấy Quảng Ninh (2 mẫu), Hưng Yên (1 mẫu), Hải Dương (2 mẫu), Hà Nam (1 mẫu), Nam Định (1 mẫu) và Ninh Bình (1 mẫu), tỉ lệ này cao hơn so với một số nghiên cứu khác như Trần Thị Bích Hồng tại Nam Định năm 2017 (có 2/245 mẫu vượt quá quy định cho phép) [9], Huỳnh Xuân Phong tại Trà Vinh năm 2007 (không có mẫu nào vượt quy định cho phép) [10] và thấp hơn so với nghiên cứu của Trần Minh Hoàng tại Bình Dương năm 2013. Kết quả trong nghiên cứu này thấp hơn rất nhiều so với công bố của Cục An toàn thực phẩm năm 2012 khi tiến hành kiểm nghiệm 258 mẫu rượu trắng tại các cửa hàng nhỏ lẻ, rượu thủ công không nhãn mác tại 63 địa phương, có 25% số mẫu vượt quá quy định cho phép. Như vậy kết quả giám sát cho thấy mức độ ô nhiễm methanol trong rượu giảm nhiều so với cách đây 5 năm, có thể là kết quả của những biện pháp kiểm soát và tuyên truyền hiệu quả nhằm giảm ngộ độc rượu do methanol ở các địa phương

III. KẾT LUẬN

Kết quả xác định hàm lượng methanol trong 268 mẫu rượu trắng được thu thập tại ở cửa hàng bán lẻ tại 9 tỉnh phía Bắc cho thấy, số mẫu- 129/268 mẫu có chứa methanol, chiếm tỉ lệ rất cao: 48,1%. Hàm lượng methanol trong các mẫu dao

động trong khoảng từ 7,0 đến 651,3 mg MeOH/lít còn 1000. Đã có 8 mẫu có hàm lượng methanol vượt quá quy định cho phép theo TCVN 7043:2013. Nghiên cứu của chúng tôi giúp các nhà quản lý có thêm thông tin để tăng cường các biện pháp đảm bảo an toàn thực phẩm, phòng chống ngộ độc rượu chứa methanol.

Một điểm hạn chế trong nghiên cứu này là mẫu chỉ được thu thập tại khu vực trung tâm các tỉnh, số lượng mẫu còn ít nên số liệu chưa phản ánh chính xác mức độ ô nhiễm methanol tại các địa phương trên do vậy cần tiếp tục thu thập mẫu ở nhiều khu vực khác để số liệu có thể phản ánh chính xác mức độ ô nhiễm methanol trên từng địa phương.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cục An toàn thực phẩm, Bộ Y tế (2020). *Hội thảo phòng chống ngộ độc do sử dụng rượu có methanol cao và động, thực vật có chứa độc tố tự nhiên*.
2. TCVN 7043:2013 (2013). *Rượu trắng*.
3. TCVN 8008:2009 (2009). *Rượu chưng cất. Xác định độ cồn*.
4. TCVN 8010: 2009 (2009). *Rượu trắng. Xác định hàm lượng methanol*.

5. Nguyễn Phi Hùng (2013). *Nghiên cứu sản xuất rượu gạo từ bánh men thuốc bắc*. Luận văn.
6. Nhân Thanh Thúy (2010). *Ứng dụng quy trình công nghệ cải tiến sản xuất rượu đế lên men ở một số nông hộ*. Luận văn thạc sĩ khoa học Công nghệ, Đại học Cần Thơ.
7. Phạm Việt Khang (2013). *Xác định hàm lượng một số tạp chất độc hại trong rượu chưng cất*. Khóa luận tốt nghiệp chuyên ngành hóa dược, Đại học Cần Thơ.
8. Trần Thị Bích Hồng, Đỗ Minh Sinh, Nguyễn Ngọc Thành (2018). *Xác định hàm lượng methanol trong rượu trắng lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định*. Tạp chí Y tế Công cộng, số 45 tháng 6/2018, 16-23.
9. Huỳnh Xuân Phong, Huỳnh Thị Thanh Tâm (2007). *Khảo sát chất lượng men làm rượu và rượu Xuân Thạnh, Trà Vinh*. Tạp chí Khoa học 2007:7, 121-129.
10. Trần Minh Hoàng (2014). *Chất lượng rượu truyền thống, tỷ lệ và các yếu tố liên quan đến rối loạn sử dụng rượu bia ở nam giới tại thị trấn Thái Hòa, Huyện Tân Uyên, Tỉnh Bình Dương năm 2013*. Y học TP Hồ Chí Minh, Tập 18, số 6.

Summary

DETERMINATION OF METHANOL CONTENT IN WHITE ALCOHOL CIRCULATED IN SEVERAL PROVINCES OF NORTHERN REGION IN 2017-2018

Objective: to determine methanol content in 268 unlabelled alcohol samples in 9 provinces of North region from 2017 to 2018. **Method:** Samples were collected at retail stores in downtown areas. Methanol in the samples was detected by using gas chromatography with flame ionization detection (FID). **Result:** There were 129 in 268 samples containing methanol (48.1%). The concentration of methanol ranged from 7.0 to 651.3 mg/liter of ethanol 1000. There were eight samples which exceeded TCVN 7043:2013. Our study provided the food administrators with more information to enhance solution to ensure food safety and prevent poisoning of spirit containing methanol.

Keywords: *Methanol, gas chromatography, flame ionization detection, alcohol.*