

Nghiên cứu gốc

KHẢO SÁT LƯỢNG TỒN DƯ CỦA 6 CHẤT BẢO QUẢN DÙNG TRONG BẢO QUẢN MỘT SỐ LOẠI QUẢ TƯƠI VÀ QUẢ KHÔ Ở VIỆT NAM

Nguyễn Thị Thuận[✉], Đỗ Thị Mai Dung, Chu Lê Trang, Chu Thị Trang

Trường Đại học Dược Hà Nội

TÓM TẮT

Mục tiêu: Khảo sát lượng tồn dư 6 chất bảo quản có thể gặp trong các loại quả tươi và khô là acid benzoic, acid sorbic và 4 paraben: methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, butyl paraben.

Phương pháp: Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) với detector DAD được xây dựng và thẩm định để phân tích các chất 6 chất bảo quản.

Kết quả: Không tìm thấy các paraben tồn dư trong các mẫu thử cả tươi và khô. Không tìm thấy acid sorbic và acid benzoic trong các mẫu quả tươi. Có một số mẫu quả khô có acid sorbic nhưng đều ở hàm lượng thấp. 57% số mẫu khô có chứa acid benzoic, hầu hết có hàm lượng thấp (dưới 100 mg/kg). Chỉ có 2 mẫu có hàm lượng acid benzoic khoảng 500 mg/kg và 1 mẫu có lượng chất này là 1095 mg/kg, lớn hơn ngưỡng cho phép của Bộ Y tế và CODEX đối với quả khô (800 mg/kg).

Kết luận: Không phát hiện nguy cơ có 6 chất bảo quản trên trong hoa quả tươi. Trong một số mẫu hoa quả khô có phát hiện thấy acid benzoic và acid sorbic, trong đó acid benzoic có lượng tương đối lớn, có thể vượt ngưỡng cho phép của Bộ Y tế. Vì vậy nhà sản xuất hoa quả khô cần chú ý khi dùng acid benzoic làm chất bảo quản không được vượt quá 700 mg/kg với hoa quả nhóm mận, mơ, đào, không quá 800 mg/kg với các hoa quả khác. Kết quả trên cũng cảnh báo cơ quan quản lý cần có sự kiểm soát chặt chẽ hơn đối với loại thực phẩm này.

Từ khóa: chất bảo quản, hoa quả, acid benzoic, acid sorbic, paraben, HPLC.

THE RESIDUE AMOUNT OF 6 PRESERVATIVES USED IN THE PRESERVATION OF SOME FRESH AND DRIED FRUITS IN VIETNAM

ABSTRACT

Aims: To investigate the residual amount of 6 preservatives that can be found in fresh and dried fruits, which are benzoic acid, sorbic acid and 4 parabens: methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, butyl paraben.

Methods: High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with DAD detector.

Results: No residual parabens were found in both fresh and dried samples. Sorbic acid and benzoic acid were not found in fresh fruit samples. Some dried fruit samples contained sorbic acid but all at low levels. 57% of the dried samples contained benzoic acid, most of which were low (under 100 mg/kg). Only 2 samples had benzoic acid content of about 500 mg/kg and 1 sample had this amount of 1095 mg/kg, higher than the allowable threshold of the Ministry of Health and CODEX for dried fruit (800 mg/kg)

✉ Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Thuận
Email: thuannt@hup.edu.vn
Doi: 10.56283/1859-0381/850

Nhận bài: 4/11/2024 Chỉnh sửa: 16/11/2024
Chấp nhận đăng: 23/12/2024
Công bố online: 25/12/2024

Conclusion: The risk of above 6 preservatives presented in fresh fruit wasn't detected. Benzoic acid and sorbic acid were detected in some dried fruit samples, of which benzoic acid had a relatively large amount, possibly exceeding the limit of the Ministry of Health. Therefore, dried fruit manufacturers need to pay attention when using benzoic acid as a preservative, not exceeding 700 mg/kg for plum, apricot, peach fruits, not exceeding 800 mg/kg for other fruits. The above results also warn that management agencies need to have tighter control over this type of food.

Keywords: *benzoic acid, fruits, sorbic acid, acid sorbic, paraben, HPLC.*

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chất bảo quản như acid sorbic, acid benzoic và các paraben được dùng nhiều trong cả dược phẩm, mỹ phẩm và thực phẩm. Acid benzoic còn được dùng làm thuốc trừ sâu cho một số loại cây ăn quả. Cả acid sorbic, acid benzoic và các paraben khi dùng lượng lớn và lâu dài đều gây ảnh hưởng có hại đối với sức khỏe người, đặc biệt khi cơ thể có sức đề kháng yếu, nên hàm lượng các chất này trong thực phẩm được FAO (Tổ chức Lương thực quốc tế) và Bộ Y tế Việt Nam quy định không quá ngưỡng nhất định [1]. Lượng quả tươi và khô được sử dụng hàng ngày là rất lớn nên việc kiểm soát hàm lượng các chất phụ

gia này là hết sức cần thiết. Để xác định thực trạng sự tồn dư của các chất bảo quản trong hoa quả ở Việt Nam nhằm cảnh báo cho cơ quan quản lý cũng như nhà sản xuất và người tiêu dùng về chất lượng sản phẩm lưu hành trên thị trường, chúng tôi đã tiến hành xây dựng phương pháp và xác định dư lượng 6 chất bảo quản hay được sử dụng trong thực phẩm là acid benzoic (AB), acid sorbic (AS), methyl paraben (MeP), ethyl paraben (EtP), propyl paraben (PrP) và butyl paraben (BuP) trong một số loại hoa quả tươi và khô phổ biến trên thị trường một số tỉnh miền bắc Việt Nam.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là 6 chất bảo quản acid sorbic (AS), acid benzoic (AB), methyl paraben (MeP), ethyl paraben (EtP), propyl paraben (PrP) và butyl paraben (BuP) trong hoa quả tươi và khô. Đây là các chất bảo quản rẻ tiền, dễ kiếm, hay được sử dụng trong thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm.

Nguyên liệu gồm 62 mẫu hoa quả gồm có 48 mẫu tươi (11 loại quả) và 14 mẫu khô

(9 loại quả) được thu thập từ các chợ ở một số tỉnh phía Bắc Việt Nam gồm Hà Nội (36 mẫu), Nam Định (9), Hải Phòng (7), Hải Dương (6), Bắc Giang (3), Thái Bình (1). Các mẫu được lấy ngẫu nhiên nhằm đảm bảo tính đại diện cho các sản phẩm cùng loại và được thống nhất bảo quản ở điều kiện thích hợp (2-8°C) cho đến khi phân tích.

2.2. Hoá chất và trang thiết bị

Hóa chất: Các dung môi hóa chất loại HPLC được mua từ các hãng hóa chất Prolabo, Merk và được sử dụng trực tiếp. Các hóa chất tinh khiết phân tích (PA) được sử dụng làm chất đối chiếu: acid sorbic (Trung Quốc, lô: 2020050325, hàm lượng 98%); Methyl paraben (Trung Quốc, lô: 20220404, hàm lượng 98%); Ethyl paraben (Sigma, lô BCBL7531V, hàm lượng 98%);

Propyl paraben (Trung Quốc, lô: 20170110, hàm lượng 98%); Butyl paraben (Sigma, lô BCBM9217V).

Trang thiết bị: Hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao Shimadzu, model: L20155518195 với detector DAD và bơm mẫu tự động, cân phân tích Mettler Toledo XPE 105 (Thụy Sĩ), các dụng cụ thủy tinh cần thiết.

2.3. Xây dựng và thẩm định phương pháp phân tích

Sự có mặt của 6 chất bảo quản AB, AS, MeP, EtP, PrP, BuP trong các mẫu hoa quả được xác định bằng phương pháp HPLC, được xây dựng và thẩm định đảm bảo đạt yêu cầu phương pháp phân tích theo hướng dẫn của AOAC[2] và ICH[1].

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn riêng trong MeOH có nồng độ các chất khoảng 10 µg/mL và các dung dịch chuẩn hỗn hợp có nồng độ các chất thay đổi từ 5 µg/mL đến 15 µg/mL trong MeOH.

Các mẫu trắng không có chất bảo quản được chuẩn bị tương tự loại mẫu thử tương ứng. Thêm lượng dung dịch chuẩn vào mẫu trắng để thu được mẫu tự tạo.

Xử lý mẫu thử: Cân chính xác khoảng 25 g mẫu (nguyên quả tươi/khô hoặc thịt quả đã đồng nhất hóa) vào dụng cụ phù hợp. Chiết 3 lần bằng MeOH. Gộp dịch chiết và

làm vừa đủ với cùng dung môi. Lọc qua màng lọc 0,45 µm. Pha loãng bằng MeOH nếu cần.

Khảo sát các điều kiện và xây dựng phương pháp HPLC để định lượng đồng thời acid benzoic, acid sorbic, methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, butyl paraben trong các mẫu trên.

Phương pháp vừa xây dựng được thẩm định các tiêu chí: tính tương thích của hệ thống, độ chọn lọc - đặc hiệu, khoảng nồng độ tuyến tính, giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ lặp lại, độ đúng, độ chính xác theo hướng dẫn thẩm định phương pháp định lượng của AOAC[2] và ICH Q2[1].

Các số liệu thu được được xử lý thống kê trên phần mềm Microsoft Excel.

2.4. Khảo sát lượng tồn dư các chất trong các mẫu

Phương pháp trên được sử dụng để xác định AB, AS, MeP, EtP, PrP, BuP trong các mẫu đã được thu thập ở trên. Sự có mặt của các chất trong mẫu thử được xác định bằng các pic có thời gian lưu trùng với thời gian

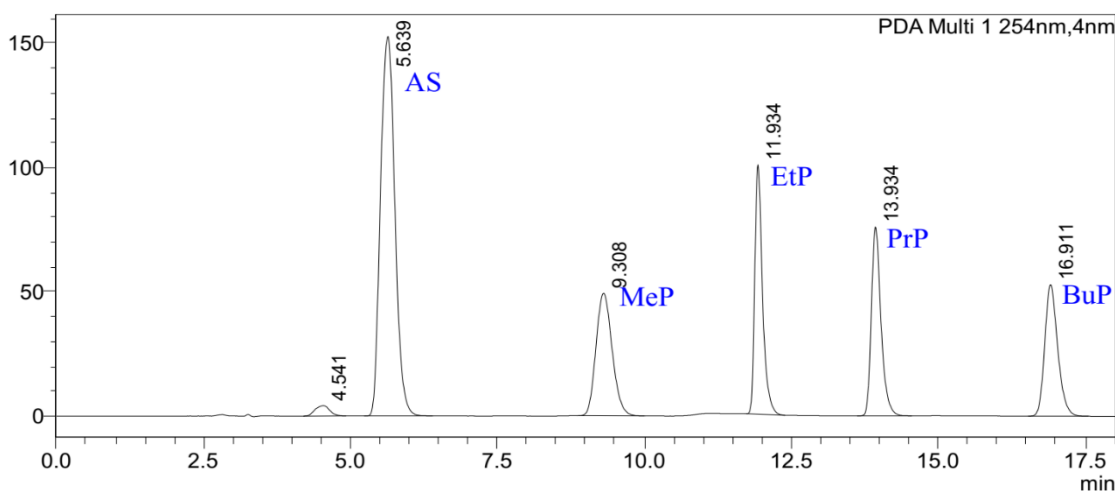
lưu của pic chất chuẩn tương ứng, và phổ tử ngoại tại đỉnh pic thử giống với phổ tử ngoại tại đỉnh của pic chuẩn tương ứng (Match > 0,8). Kết quả thu được được xử lý thống kê bằng phần mềm Excel.

III. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Xây dựng và thẩm định phương pháp phân tích

Các khảo sát dựa trên sự điều chỉnh kết hợp các điều kiện phân tích và xử lý mẫu được mô tả trong 2 tài liệu là TCVN 8122:2009 [3] và nghiên cứu của Bahruddin Saad và cộng sự [4]. Điều kiện sắc ký được xác định: cột Shim-pack GIST C18 (250 x 4,6mm; 5 μ m), tốc độ dòng 1 mL/phút, nhiệt độ cột 25°C, thể tích tiêm mẫu 20 μ l, bước sóng phát hiện:

254nm, Pha động gồm MeOH (pha động A) và đệm amoniacetat 0,05M pH 4,4 (pha động B) với chương trình dung môi: 0-6,5 phút 50% A; 6,5-7,0 50-70% A; 7,0-17,5 70% A; 17,5-18,0 70-50% A. Điều kiện này cho phép tách tốt cả 6 chất nghiên cứu (hình 1).



Hình 1. Sắc ký đồ hỗn hợp 6 chuẩn với chương trình dung môi

Phương pháp trên đã được thẩm định theo hướng dẫn của ICH Q2 [1] và AOAC International [2]. Kết quả cho thấy phương pháp đảm bảo các yêu cầu phân tích, với độ chọn lọc – đặc hiệu tốt, độ đúng, độ chính xác cao (với hàm lượng tìm lại đều trong khoảng 97,17 đến 103,30%, RSD không quá 15%) trong khoảng nồng độ tuyến tính của mỗi chất (5,94 – 15,84 μ g/mL với AS; 6,72 – 17,92 μ g/mL với AB; 6,18 – 16,48 μ g/mL với MeP; 6,60 – 17,60 μ g/mL với EtP; 6,72 – 17,92 μ g/mL với PrP; 6,42–17,12 μ g/mL với BuP). Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các chất

AB, AS, MeP, EtP, PrP, BuP lần lượt là 1,0; 0,25; 0,5; 0,25; 0,25; 0,25 μ g/mL (với S/N tương ứng là 6,5; 4,5; 7,6; 9,0; 6,1; 4,4); và 2,0; 0,5; 1,0; 0,5; 0,5; 0,5 μ g/mL (với S/N tương ứng là 10,7; 13,4; 10,4; 22,0; 15,3; 11,8). Như vậy phương pháp trên đạt các yêu cầu của phép phân tích định lượng theo các hướng dẫn của AOAC và ICH Q2, đủ độ tin cậy để tiến hành nghiên cứu hàm lượng các chất này (nếu có) trong nền mẫu là hoa quả tươi hoặc khô.

HPLC với detector UV là phương pháp được dùng khá phổ biến để định lượng các chất bảo quản trong thực phẩm,

mỹ phẩm và dược phẩm, cả ở Việt Nam và trên thế giới. Có thể kể tới nghiên cứu của Hadir M. Maher và cộng sự [5] với việc phân tích đồng thời 5 paraben (MeP, EtP, PrP, BuP và isobutyl paraben) trong các loại thực phẩm ăn sẵn bao gồm cả ngũ cốc, thịt, cá, thức ăn kiêng, hoa quả, rau, bánh quy,... Chỉ dùng methanol và nước chạy đẳng dòng, nhóm nghiên cứu đã phân tích được 5 chất bảo quản trên với giới hạn định lượng thấp. Tuy nhiên, trong điều kiện thực tế tại cơ sở (không có cột phân tích hạt nhỏ 3,5 μ m), các điều kiện này không đem lại kết quả mong muốn, chưa nói đến không tách được 2 acid AB và AS.

Tương tự như vậy, một số điều kiện sắc ký theo các nghiên cứu khác [6, 7] cũng đã được khảo sát (kết quả không đưa ra ở đây), tuy nhiên không đem lại hiệu quả mong đợi.

Trên cơ sở nghiên cứu của Bahrudin Saad và cộng sự [4] và TCVN 8122:2009 [3], để phù hợp với điều kiện phân tích tại cơ sở và nền mẫu là hoa quả tươi và khô, chúng tôi đã lựa chọn cột RP 18 (theo

nghiên cứu của Bahrudin Saad) thay cho RP 8 (TCVN 8122:2009) với pha động là methanol và đệm amoniacetat pH 4,4. Phương pháp xử lý mẫu và chương trình dung môi cũng đã được thay đổi và điều chỉnh phù hợp với nền mẫu thực tế theo kết quả khảo sát. Sự thay đổi này cho phép phân tích đồng thời được nhiều chất hơn (6 chất), trong thời gian ngắn hơn (18 phút) so với nghiên cứu trước (4 chất, 23 phút) [4]. Tuy nhiên, độ nhạy của phương pháp thu được không cao (LOD khoảng 0,25 μ g/mL, cao hơn khoảng 2 lần so với công bố của Bahrudin Saad và cộng sự [4]) có thể là do đáp ứng kém của detector DAD tại cơ sở. Điều này không ảnh hưởng quá nhiều nếu xét đến mục tiêu chủ yếu là xác định xem lượng tồn dư của các chất bảo quản có vượt quá giới hạn quy định của cơ quan quản lý hay không. Cũng chính vì lý do này nên khảo sát khoảng tuyến tính chỉ được tiến hành trong quãng nồng độ tương đối ngắn, khoảng từ 50 đến 150% so với giới hạn của mỗi chất.

3.2. Khảo sát lượng chất bảo quản tồn dư trên các mẫu hoa quả

Phương pháp trên đã được ứng dụng để xác định lượng chất tồn dư trên 62 mẫu, gồm 48 mẫu hoa quả tươi (gồm các loại phổ biến theo mùa như cam, chanh, nhãn, ổi, xoài, lê, táo, mận...) mua được từ các chợ ở một số tỉnh phía bắc Việt Nam, và 14 mẫu hoa quả khô (nhãn, vải, xoài, chanh, mơ, mận...) mua được từ 3 địa điểm ở Hà Nội. Kết quả (Bảng 1, Bảng 2) không tìm thấy cả 4 paraben trong các mẫu thử nghiệm đã chứng tỏ rằng các paraben ít/không được sử dụng để bảo

quản hoa quả tươi và khô ở miền bắc Việt Nam.

Không xác định được acid sorbic và acid benzoic trong các mẫu hoa quả tươi (Bảng 1) cũng cho thấy 2 acid này không được sử dụng cho loại thực phẩm này. Ngoài ra còn xác định lượng các acid này (nếu có) xuất hiện ở điều kiện tự nhiên trong các loại quả tươi được khảo sát ở mức không xác định được bằng phương pháp này (thấp hơn LOD của phương pháp) và hoàn toàn không đáng kể so với

giới hạn phụ gia thực phẩm cho phép đối với quả khô của Bộ Y tế (500 mg/kg với acid sorbic và 800 mg/kg với acid benzoic) [2].

Khác với các mẫu hoa quả tươi, nhiều mẫu hoa quả khô đã được xác định có acid benzoic và/hoặc acid sorbic (bảng 2).

Bảng 1. Kết quả khảo sát các chất bảo quản trong quả tươi

TT	Mẫu	Nơi lấy mẫu	AB	AS	MeP	EtP	PrP	BuP	TT	Mẫu	Nơi lấy mẫu	AB	AS	MeP	EtP	PrP	BuP
1	CoT1	CV	-	-	-	-	-	-	25	NT14	TL	-	-	-	-	-	-
2	CaT1	ĐH	-	-	-	-	-	-	26	NT15	TH	-	-	-	-	-	-
3	CaT2	HP	-	-	-	-	-	-	27	NT16	CB	-	-	-	-	-	-
4	HX1	CB	-	-	-	-	-	-	28	NT17	CĐ	-	-	-	-	-	-
5	HX2	ĐH	-	-	-	-	-	-	29	NT18	ĐH	-	-	-	-	-	-
6	DIT1	ĐH	-	-	-	-	-	-	30	NT19	HH	-	-	-	-	-	-
7	LT1	CĐ	-	-	-	-	-	-	31	NT20	CV	-	-	-	-	-	-
8	LT2	CV	-	-	-	-	-	-	32	OT1	BĐ	-	-	-	-	-	-
9	LT3	CM	-	-	-	-	-	-	33	RT1	CB	-	-	-	-	-	-
10	LT4	CV	-	-	-	-	-	-	34	RT2	CĐ	-	-	-	-	-	-
11	MaT1	CV	-	-	-	-	-	-	35	RT3	ĐH	-	-	-	-	-	-
12	NT1	BĐ	-	-	-	-	-	-	36	RT4	TĐ	-	-	-	-	-	-
13	NT2	HTQ	-	-	-	-	-	-	37	TT1	HD	-	-	-	-	-	-
14	NT3	LB	-	-	-	-	-	-	38	TT2	BG	-	-	-	-	-	-
15	NT4	NAN	-	-	-	-	-	-	39	TT3	CV	-	-	-	-	-	-
16	NT5	TM	-	-	-	-	-	-	40	TT4	CĐ	-	-	-	-	-	-
17	NT6	TKC	-	-	-	-	-	-	41	TT5	CĐ	-	-	-	-	-	-
18	NT7	GP	-	-	-	-	-	-	42	XT1	CB	-	-	-	-	-	-
19	NT8	HD	-	-	-	-	-	-	43	XT2	CĐ	-	-	-	-	-	-
20	NT9	NĐ	-	-	-	-	-	-	44	XT3	ĐH	-	-	-	-	-	-
21	NT10	NC	-	-	-	-	-	-	45	XT4	CV	-	-	-	-	-	-
22	NT11	TB	-	-	-	-	-	-	46	XT5	HH	-	-	-	-	-	-
23	NT12	TC	-	-	-	-	-	-	47	XT6	HH	-	-	-	-	-	-
24	NT13	TN	-	-	-	-	-	-	48	XT7	BĐ	-	-	-	-	-	-

Ghi chú các từ viết tắt cho nơi lấy mẫu: - : không phát hiện;

Bảng 2. Kết quả khảo sát các chất bảo quản trong hoa quả khô

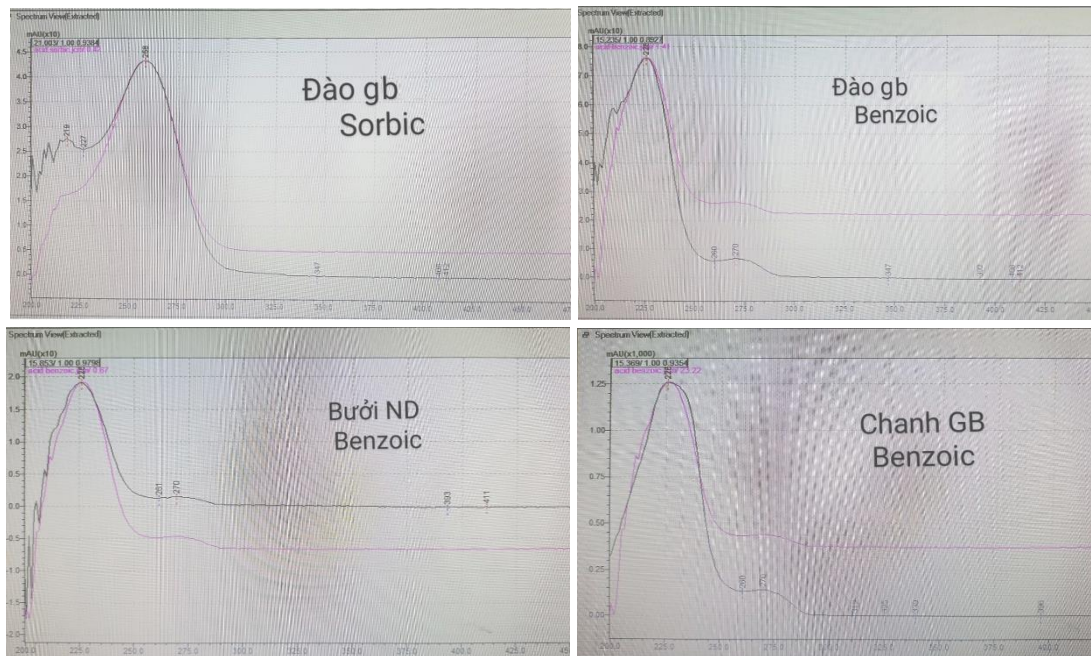
TT	Mẫu	Nơi lấy mẫu	Lượng các chất (mg/kg)					
			AB	AS	MeP	EtP	PrP	BuP
1	BK1	NĐ	12,9	+	-	-	-	-
2	KtK1	TĐ	-	-	-	-	-	-
3	KtK2	TKC	-	-	-	-	-	-
4	MaK1	GB	145,03	-	-	-	-	-
5	MeK1	GB	13,57	-	-	-	-	-
6	MoK1	NĐ	75,96	18,83	-	-	-	-
7	MoK2	GB	495,35	-	-	-	-	-
8	TK1	NĐ	536,31		-	-	-	-
9	TK2	TĐ	-	-	-	-	-	-
10	TK3	TĐ	-	-	-	-	-	-
11	XK1	NĐ	-	-	-	-	-	-
12	XK2	GB		-	-	-	-	-
13	ChK1	GB	1095,82	-	-	-	-	-
14	ĐK1	GB	49,35	13,23				

Ghi chú các từ viết tắt cho nơi lấy mẫu. - : không phát hiện; +: có phát hiện với nồng độ thấp hơn LOQ

Trong số 14 mẫu hoa quả khô, có 3 mẫu (~ 20%) có acid sorbic (1 mẫu chỉ định tính). Tuy nhiên, hàm lượng AS trong mỗi mẫu (tính theo diện tích pic thu được) là dưới 20 mg/kg, thấp hơn nhiều so với giới hạn cho phép của acid sorbic trong quả khô (500 mg/kg) theo quy định về hàm lượng phụ gia thực phẩm Bộ Y tế Việt Nam [8] và của Codex [9]

Trong khi đó, acid benzoic được phát hiện trên 8 mẫu (57%) hoa quả khô, đa số ở mức thấp (dưới 100 mg/kg), nhưng

cũng có 3 mẫu có hàm lượng đáng kể: 02 mẫu xấp xỉ 500 mg/kg và 01 mẫu (chanh khô GB) có lượng acid benzoic (1095,8 mg/kg) vượt mức cho phép dành cho quả khô (800 mg/kg) của Bộ Y tế [8] và Tổ chức Lương thực quốc tế [9]. Sự có mặt của các acid trong các mẫu đã được khẳng định bằng sự đồng nhất về thời gian lưu giữa pic thử và pic chuẩn, đồng thời có sự tương đồng giữa 2 phổ tử ngoại xác định tại đỉnh pic thử và chuẩn với hệ số Match khá gần 1 (Hình 2).



Hình 2. Phổ UV định tính acid sorbic và acid benzoic trong một số mẫu hoa quả khô

Các mẫu đã xác định có acid benzoic này tập trung ở 2 địa điểm GB và ND: ngoài sản phẩm xoài sấy dẻo (độ ẩm còn cao, dùng thời gian ngắn) thì tất cả các hoa quả khô của 2 nơi này đều có AB với hàm lượng khác nhau. Hơn nữa, cùng một loại sản phẩm (TK) của cơ sở khác không phát hiện được acid benzoic ở cùng điều kiện phân tích đã cho thấy acid này không phải là được tạo ra trong tự nhiên hoặc từ các phản ứng tự nhiên trong quá trình làm khô sản phẩm đó. Vì vậy có thể cho rằng nhà sản xuất ra các sản phẩm GB và ND đã dùng acid benzoic để bảo quản các sản phẩm khô dùng lâu dài. Tuy nhiên, lượng chất bảo quản không đồng đều ở các sản phẩm, và có trường hợp vượt quá ngưỡng cho phép.

Một chi tiết đáng lưu ý là trong tất cả các mẫu mơ và đào khô của đơn vị khác cũng phát hiện được acid benzoic với lượng thấp hơn 100 mg/kg. Rất có thể đây

là lượng chất được sinh ra trong tự nhiên của quả loại này. Vì vậy khi bảo quản các loại quả này, cần tính đến lượng chất có sẵn trong tự nhiên để tránh vi phạm quy định của nhà quản lý, cũng như đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm. Lượng acid benzoic sử dụng cho nhóm quả này có thể đề xuất tối đa khoảng 700 mg/kg.

Kết quả này cảnh báo nhà sản xuất cần thận trọng hơn trong việc sử dụng phụ gia trong quá trình sản xuất. Acid benzoic có thể được dùng trong bảo quản hoa quả khô, tuy nhiên không được vượt quá ngưỡng cho phép (800 mg/kg). Kết quả cũng đồng thời nhắc nhở cơ quan quản lý cần kiểm soát chặt chẽ hơn loại mặt hàng này.

Việc tìm thấy acid benzoic và acid sorbic trong hoa quả khô cũng tương tự với kết quả Bahrudin Saad và cộng sự [4] thu được từ năm 2005 với các thực phẩm Malaysia. Theo nghiên cứu này, mỗi loại

thực phẩm thường được dùng 1-2 loại chất bảo quản, cá biệt có loại dùng tới 4 loại chất bảo quản khác nhau. Với hoa quả khô và nước quả thì acid benzoic và acid sorbic được dùng là phổ biến nhất. Trong khi đó, nghiên cứu của Hadir và cộng sự [5] lại cho thấy các paraben cũng được dùng khá nhiều trong các loại thực phẩm, bao gồm cả hoa quả. Rất có thể do số lượng mẫu còn hạn chế nên chúng tôi

đã không phát hiện ra các paraben trong hoa quả ở miền Bắc Việt Nam, hoặc người dân Việt Nam chưa có thói quen dùng các chất này để bảo quản hoa quả (mặc dù chúng được dùng rất nhiều trong mỹ phẩm và thực phẩm chức năng). Để xác định điều này cần mở rộng thêm nghiên cứu với số lượng mẫu nhiều hơn và chủng loại phong phú hơn nữa.

IV. KẾT LUẬN

Phương pháp HPLC có độ đặc hiệu tốt, độ đúng và độ chính xác cao trong khoảng tuyến tính (từ 5 đến 15 $\mu\text{g/mL}$ với mỗi chất) đã được sử dụng để khảo sát đồng thời 6 chất bảo quản AB, AS, MeP, EtP, PrP, BuP trong 48 mẫu hoa quả tươi và 14 mẫu hoa quả khô các loại được mua ngẫu nhiên ở chợ một số tỉnh phía bắc Việt Nam. Kết quả cho thấy không phát hiện được các paraben trong tất cả các mẫu. Các mẫu quả tươi đều không có acid sorbic và acid benzoic. Nhiều mẫu quả khô có xuất hiện các acid này. Trong khi acid sorbic chỉ có ở một vài mẫu với hàm lượng thấp thì acid benzoic lại được tìm thấy trong nhiều mẫu hoa quả khô (57%). Mặc dù đa số các mẫu có hàm lượng acid benzoic không vượt quá ngưỡng cho phép của Bộ Y tế Việt Nam,

nhưng cũng có một trường hợp bị quá ngưỡng. Dù rằng số lượng các mẫu nghiên cứu còn ít, chưa đủ đại diện, nhưng kết quả này cũng cảnh báo cho nhà sản xuất cần chú ý hơn khi sử dụng chất bảo quản: đối với acid benzoic, không nên dùng quá 700 mg/kg với các loại quả hạch (mơ, đào, mận,...), 800 mg/kg với các loại quả khác, đồng thời cũng như khuyến cáo các cơ quan quản lý tăng cường giám sát an toàn thực phẩm ở các tỉnh phía bắc Việt Nam. Kết quả khảo sát và thẩm định phương pháp cũng cung cấp thêm một phương tiện để tiếp tục mở rộng nghiên cứu, xác định thực trạng sử dụng các chất bảo quản này cho hoa quả khô hoặc các sản phẩm tương tự khác.

Lời cảm ơn

Bài báo là kết quả của đề tài KHCN thường niên cấp cơ sở mã số ĐTCT.23.09. Nhóm nghiên cứu trân

trọng cảm ơn Trường Đại học Dược Hà Nội đã cấp kinh phí hỗ trợ để hoàn thành nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use (ICH), *Validation of Analytical Procedures Q2(R2)*. 2023.
2. AOAC International, Guidelines for standard method performance requirements, *AOAC Official Methods of Analysis*, Appendix F, 1-18. 2016.
3. Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam, TCVN 8122:2009. Sản phẩm rau, quả-xác định nồng độ axit benzoic và axit sorbic-Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao. *Editor*. 2009.
4. Saad B, et al. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A*. 2005. 1073(1-2):393-397.
5. Hadir MM, et al. Quantitative screening of parabens in Ready-to-eat foodstuffs available in the Saudi market using high performance liquid chromatography with photodiode array detection. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020. 13(1):2897-2911.
6. Ozcan S, et al, A Novel HPLC Method for Simultaneous Determination of Methyl, Ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-butyl, Isobutyl and Benzyl Paraben in Pharmaceuticals and Cosmetics. *Comb Chem High Throughput Screen*. 2021;24(3):352-365.
7. Zgoła-Grzeškowiak A, et al. Determination of parabens in cosmetic products using high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analytical Methods*. 2016;8(19):3903-3909.
8. Bộ Y tế, Thông tư 24/2019-TT/BYT: Quy định về quản lý và sử dụng phụ gia thực phẩm, *Bộ Y tế, Editor*. 2019.
9. FAO/WHO, C.J., *Codex Alimentarius*. 2021.