

Xác định hàm lượng methanol trong rượu trắng lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định

Trần Thị Bích Hồng¹, Đỗ Minh Sinh², Nguyễn Ngọc Thành¹

Tóm tắt: Những tháng đầu năm 2017 nhiều vụ ngộ độc rượu chứa methanol (MeOH) gây hậu quả nghiêm trọng được xem là hồi chuông báo động cho vấn đề sản xuất và kinh doanh rượu tại nước ta. Nghiên cứu của chúng tôi xác định hàm lượng MeOH trong rượu trắng lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định. Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 05 - 10/2017 trên 245 mẫu rượu trắng được lựa chọn ngẫu nhiên. Kết quả cho thấy có 36/245 mẫu rượu chứa MeOH chiếm (14,69%). Có 7/36 mẫu hàm lượng MeOH tương đối cao. Đã có 2 mẫu MS - 05 (hàm lượng MeOH 1,0183) và MS - 17 (hàm lượng MeOH 1,0025) vượt quá TCVN 9637 - 7 : 2013 ISO 1388 - 7 (hàm lượng MeOH 1,000). Nguyên nhân rượu trắng có lẫn MeOH là do trong quá trình lên men và chưng cất mật mía cần có lẫn bã gỗ, nguyên liệu bị phân hủy tạo ra MeOH, và do một số cơ sở sản xuất kinh doanh chạy theo lợi nhuận pha rượu từ cồn. 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 MeOH.

Từ khóa: Methanol (MeOH), rượu trắng, cồn.

Determination of methanol content in white wine circulated in Nam Dinh city

Tran Thi Bich Hong¹, Do Minh Sinh², Nguyen Ngoc Thanh¹

Abstract: In the first months of 2017, there were many cases of spirit poisoning with methanol which caused serious consequences, which has given the alert to the manufacture and supply of spirit in our country. In our study, we identified the content of methanol in white wine being sold in Nam Dinh city. The study was conducted from May to October of 2017 and 245 white wine samples were selected at random. The results showed that 36 in 245 white wine samples contained methanol (about 14.69 percent). There were 7 in 36 samples whose contents of methanol are relatively high. There are two samples (MS-05: methanol content is 1.0183; MS-17: methanol content is 1.0025) which exceeded TCVN 9637 - 7: 2013 ISO 1388 - 7 (methanol content is 1.000). The reason why white wine contained methanol was that the process of fermentation and distillation of molasses residue mixing wood residue made the material be broken up, which produced MeOH, and some manufacturers who wanted to run after profits produced wine from alcohol. Our study will provide the administrators with more information to enhance the method of ensuring food safety and

prevent spirit poisoning containing methanol.

Key words: *Methanol (MeOH), white spirit, alcohol.*

Tác giả:

1. Khoa Khoa Học Cơ Bản - Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định
2. Khoa Y tế công cộng - Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định

1. Đặt vấn đề

Rượu được sử dụng như một thức uống quen thuộc với mỗi người và gắn liền với văn hóa ẩm thực ở mỗi quốc gia. Đặc biệt thời gian gần đây tình trạng ngộ độc rượu có xu hướng tăng nhanh và diễn biến phức tạp. Theo bộ y tế Nga, từ ngày 18/12 đến ngày 23/12/2016 có 117 người dân ở Irkutsk, Siberia của Nga bị ngộ độc methanol trong đó có 71 người tử vong. Đây là vụ ngộ độc rượu nghiêm trọng nhất ở Nga. Vụ tai tiếng lớn nhất liên quan ngộ độc rượu chứa methanol diễn ra vào năm 1986 tại Ý- nước sản xuất rượu nổi tiếng nhất thế giới. Sau hàng loạt vụ uống rượu làm hơn 90 người nhập viện, 23 người chết, nhiều người bị ảnh hưởng bởi độc tố (dẫn tới mù mắt, tổn hại hệ thần kinh...), ngành công nghiệp rượu của Ý rơi vào cảnh lao đao. Chính phủ Ý ngay lập tức ngừng bán và thu hồi các chai rượu có chứa methanol [7].

Theo thống kê của Bộ Y tế, từ đầu năm 2017 đến hết tháng 3/2017, toàn quốc ghi nhận 58 vụ ngộ độc rượu làm 382 người nhập viện, 98 người chết. Hầu hết các bệnh nhân nhập viện trong tình trạng đau đầu, buồn nôn, nôn, giảm thị lực... thậm chí có bệnh nhân lên cơn co giật, giãn đồng tử, suy sụp tuần hoàn, suy hô hấp,

hôn mê sâu, chảy máu não [2]. Hầu hết rượu sử dụng trong các vụ ngộ độc đều là rượu trắng, được người tiêu dùng mua tại các cửa hàng, chợ, các cơ sở chưng cất thủ công ... hoặc tự pha chế. Vụ ngộ độc rượu tập thể nghiêm trọng ở bản Tà Chải, xã Ma Ly Chải, huyện Phong Thổ, Lai Châu làm 8 người chết, trên 30 người phải nhập viện cấp cứu. Kết quả xét nghiệm từ cục an toàn thực phẩm (Bộ Y Tế) viện kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm (ATVSTP) quốc gia xác định 3 mẫu rượu cho biết hàm lượng methanol là 970 mg/l; 556,000 mg/l và 475,000 mg/l (trong khi TCVN cho phép methanol ở mức 100 mg/l) [6]. Cuộc tổng kiểm tra đột xuất tại 225 cơ sở kinh doanh dịch và sản xuất rượu trên địa bàn thành phố Hà Nội trong 3 tháng đầu năm 2017 cho thấy: 14/25 mẫu có hàm lượng methanol vượt ngưỡng cho phép nhiều lần (900 - 2.000 lần), 1/3 mẫu xét nghiệm cho kết quả dương tính với methanol [3, 5].

Hiện tượng các cơ sở sản xuất, kinh doanh rượu, các quán ăn, nhà hàng chạy theo lợi nhuận sử dụng rượu có methanol ... gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe người tiêu dùng, gây bức xúc trong dư luận. Chính vì vậy chúng tôi thực hiện nghiên cứu: “Xác định hàm lượng methanol trong rượu trắng lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định”. 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.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng và thời gian nghiên cứu

Thời gian nghiên cứu: từ tháng 05 - 10/2017

Đối tượng nghiên cứu:

* *Tiêu chuẩn lựa chọn*: Là các mẫu rượu trắng bao gồm cả rượu chưng cất và rượu trắng pha chế lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định.

- 100 mẫu rượu trắng chưng cất được lấy từ các thương hiệu nổi tiếng Việt Nam còn nguyên nhãn mác, được bày bán tại các siêu thị, chợ, nhà hàng. Có độ cồn là 25 – 45%V.

- 145 mẫu rượu trắng được lấy tại các cơ sở sản xuất, chưng cất thủ công. Có độ cồn 35 – 45%.

* *Quy trình lấy mẫu*: Mẫu được lấy và bảo quản theo TCVN 7043: 2013 do ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F9 biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn đo lường chất lượng thẩm định.

- Lấy rượu trắng không màu, trắng trong, đặc trưng cho nguyên liệu sử dụng, từng loại sản phẩm, không có mùi lạ. Dạng lỏng, không có cặn, không vẩn đục.

- Mẫu được đóng vào các chai kín, chuyên dùng, khô, sạch, không màu, không có mùi lạ, ghi nhãn theo TCVN 7043: 2013.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết kế nghiên cứu.

* *Thiết kế nghiên cứu mô tả cắt ngang, theo công thức*:

$$n = \frac{Z^2 \cdot p(1-p)}{\varepsilon^2}$$

- n là cỡ mẫu tối thiểu cần lấy để nghiên cứu: Độ tin cậy 95%, Z = 1,96; ε = 0,05;

- p: ước tính tỷ lệ mẫu rượu trắng có methanol trong mẫu nghiên cứu theo các nghiên cứu trước chọn p = 20%; Do đó số lượng mẫu cần lấy nghiên cứu = 245.

* *Xác định độ cồn bằng cồn kế theo TCVN 8008:2009*

Giữ rượu ở 200C trong 30 phút, rót rượu cẩn thận theo thành ống đong khô, sạch, tránh tạo quá nhiều bọt khí. Thả từ từ cồn kế vào ống đong sao cho rượu kế không chìm quá sâu so với mức đọc. Để rượu kế ổn định. Đọc độ rượu trên rượu kế, không để bọt khí bám vào rượu kế vì sẽ làm sai lệch kết quả [4].

Trường hợp rượu không ở nhiệt độ 200C thì đọc nhiệt độ của rượu và độ rượu cùng một lúc rồi tra bảng hiệu chỉnh độ rượu ở 200C (Phụ lục B.1 - trang 54).

* *Xác định hàm lượng MeOH theo TCVN 9637-7: 2013 (ISO 1388-7)*

- Sự oxy hóa MeOH trong mẫu rượu thử thành formaldehyd bằng KMnO₄, môi trường H₂SO₄.

- Sau đó cho formaldehyd tác dụng với acid chromotropic sản phẩm thu được có màu hồng tím.

- Đo độ hấp thụ dung dịch màu hồng tím thu được cùng với dãy MeOH chuẩn đã chuẩn bị trong cùng điều kiện ở bước sóng 570 nm.

- Hàm lượng MeOH được tham chiếu trên đường chuẩn (X) quy đổi về mg MeOH/1 lít ethanol 1000 (XM) được tính theo công thức [6]:

$$X_M = X \cdot F \cdot \frac{100}{C}$$

Trong đó:

X: Hàm lượng MeOH được tham chiếu trên đường chuẩn

F: Hệ số pha loãng mẫu rượu; C: Độ cồn của mẫu rượu.

2.2.2. Quản lý, xử lý và phân tích số liệu

Quá trình nhập số liệu được nhập 2 lần riêng biệt bằng 2 người khác nhau, sau đó so sánh giữa 2

bản số liệu để tìm ra những sai sót và sửa chữa. Các số liệu được xử lý bằng phần mềm SPSS trước khi đưa vào phân tích. Sử dụng tần số, tỷ lệ phần trăm và bảng, biểu để tóm tắt biến số.

Quá trình nghiên cứu đảm bảo tuân thủ các quy tắc đạo đức trong nghiên cứu khoa học: an toàn, đúng đắn, số liệu chính xác, trung thực.

3. Kết quả nghiên cứu

Bảng 3.1. Kết quả đo độ hấp thụ của dãy chuẩn MeOH

Mẫu chuẩn	Thể tích MeOH tuyệt đối (ml)	Thể tích MeOH tương ứng trong dd (ml)	Nồng độ MeOH chuẩn (C%)	Độ hấp thụ (A)
1	0,02	0,00010	0,010	0,182
2	0,03	0,00015	0,015	0,275
3	0,04	0,00020	0,020	0,375
4	0,05	0,00025	0,025	0,468
5	0,06	0,00030	0,030	0,578

Xây dựng dãy chuẩn methanol:

- Dung dịch chuẩn gốc methanol 1%: Dùng pipet hút chính xác 1ml methanol (tinh khiết 99,99%) cho vào bình định mức 100ml, định mức bằng ethanol 40% (không có methanol) đến vạch.

- Pha các chuẩn trung gian từ chuẩn gốc 1%: 0,01%, 0,015%, 0,02%, 0,025%, 0,03% (Được định mức bằng ethanol 40% không có methanol).

Lần lượt hút 2ml, 3ml, 4ml, 5ml, 6ml từ dung dịch chuẩn gốc cho vào bình định mức 200ml. Sau đó cho vào mỗi bình 3ml KMnO₄, 1ml acid chromotropic, 15ml acid H₂SO₄ đặc thêm nước cất đến vạch lắc đều. Tiến hành đo quang trên máy UV – VIS bước sóng 570nm.

Bảng 3.2. Kết quả nghiên cứu tỷ lệ mẫu rượu trắng có MeOH

Nhóm rượu	Tổng mẫu	Số mẫu có MeOH	Tỷ lệ % mẫu không đạt
Rượu trắng	245	36	14,69

Nhận xét: Nghiên cứu của chúng tôi đã có 14,69% số mẫu có MeOH. Kết quả này tương đương với nghiên cứu của Nguyễn Việt Khang (2013), ĐH Cần Thơ là 13,33%, nhưng thấp hơn nghiên cứu của Nhân Thanh Thúy (2010) là 41,66%.

Bảng 3.3. Kết quả nghiên cứu độ cồn của 36 mẫu rượu trắng

Mẫu	Độ cồn biểu kiến	Nhiệt độ đo độ cồn	Độ cồn ở 20°C	Độ cồn ghi trên nhãn	Độ cồn ở 15.56°C
MS - 01	31,0	24,0	29.4	30.0	27.624
MS - 02	39.5	26,0	37.1	40.0	35.324
MS - 03	21.5	26,0	19.1	40.0	17.324
MS - 04	27.5	25,0	25.5	30.0	23.724
MS - 05	27,0	25,0	25,0	45,0	23.224
MS - 06	31.5	25,0	29.5	40.0	27.724
MS - 07	32,0	26,0	29.6	45.0	27.824
MS - 08	28.5	25,0	26.5	30.0	24.724
MS - 09	30,0	24.5	28.2	35.0	26.424
MS - 10	28,0	25.5	25.8	35.0	24.024
MS - 11	26.5	24.5	24.7	30.0	22.924
MS - 12	29,0	25,0	27,0	35,0	25.224
MS - 13	30.5	26,0	28.1	35.0	26.324
MS - 14	29,0	24.5	27.2	30.0	25.424
MS - 15	31.5	24,0	29.9	30.0	28.124
MS - 16	33,0	26,0	30.6	30.0	28.824
MS - 17	24.5	25.5	22.3	40.0	20.524
MS - 18	30.5	24.5	28.7	30.0	26.924
MS - 19	28.5	24,0	26.9	30.0	25.124
MS - 20	27.5	26,0	25.1	30.0	23.324
MS - 21	31,0	24.5	29.2	30.0	27.424
MS - 22	22,0	26,0	19.6	45.0	17.824
MS - 23	25,0	24,0	23.4	30.0	21.624
MS - 24	27,0	25.5	24.8	30.0	23.024
MS - 25	33,0	25,0	31,0	35,0	29.224
MS - 26	32,0	26,0	29.6	30.0	27.824
MS - 27	34,0	24,0	32.4	35.0	30.624

Nhận xét: Độ cồn giữa các mẫu chênh lệch nhau tương đối lớn (17,324 - 35,324). Xác định độ cồn bằng cồn kế chưa đạt được kết quả bốn số lẻ sau dấu phẩy như phương pháp đo bằng máy tỷ trọng. Kết quả này là do vạch chia cồn kế, nhiệt kế chia 0,5 nên phải làm tròn số. Tuy nhiên kết quả trên hoàn toàn đảm bảo tính chính xác của thực nghiệm.

Bảng 3.4. Kết quả nghiên cứu hàm lượng MeOH của 36 mẫu rượu trắng

Mẫu	Độ cồn biểu kiến	Nhiệt độ đo độ cồn	Độ cồn ở 20°C
MS - 01	27.624	0.732	0.6625
MS - 02	35.324	0.339	0.2399
MS - 03	17.324	0.58	0.8370
MS - 04	23.724	0.458	0.4826
MS - 05	23.224	0.946	1.0183
MS - 06	27.724	0.823	0.7421
MS - 07	27.824	0.965	0.8671
MS - 08	24.724	0.645	0.6522
MS - 09	26.424	0.595	0.5629
MS - 10	24.024	0.357	0.3715
MS - 11	22.924	0.351	0.3828
MS - 12	25.224	0.395	0.3915
MS - 13	26.324	0.311	0.2954
MS - 14	25.424	0.612	0.6018
MS - 15	28.124	0.767	0.6818
MS - 16	28.824	0.797	0.6913
MS - 17	20.524	0.823	1.0025
MS - 18	26.924	0.592	0.5497

MS - 19	25.124	0.316	0.3144
MS - 20	23.324	0.362	0.3880
MS - 21	27.424	0.785	0.7156
MS - 22	17.824	0.303	0.4250
MS - 23	21.624	0.424	0.4902
MS - 24	23.024	0.361	0.3920
MS - 25	29.224	0.503	0.4303
MS - 26	27.824	0.826	0.7422
MS - 27	30.624	0.853	0.6963
MS - 28	21.024	0.397	0.4721
MS - 29	24.824	0.401	0.4038
MS - 30	27.324	0.399	0.3651
MS - 31	30.624	0.777	0.6343
MS - 32	25.724	0.413	0.4014
MS - 33	25.924	0.454	0.4378
MS - 34	28.224	0.675	0.5979
MS - 35	17.424	0.351	0.5036
MS - 36	26.824	0.473	0.4408

Nhận xét: Dựa vào kết quả phân tích bảng 3.4 hàm lượng MeOH trong 36 mẫu dao động từ 0,2399 - 1,0183(%). **Đã có 2 mẫu MS - 05 (hàm lượng MeOH 1,0183 (%)) và MS - 17 (hàm lượng MeOH 1,0025 (%)) vượt giới hạn cho phép TCVN 9637 - 7 : 2013 ISO 1388 - 7 (hàm lượng MeOH 1,000 (%))**

4. Bàn luận

Theo TCVN 8008:2009, độ cồn được xác định bằng phương pháp cồn kế. Kết quả của chúng tôi chưa thu được 4 số sau dấu phẩy như nghiên cứu của tác giả Nguyễn Việt Khang (2013), phương pháp máy đo tỷ trọng [3] [5]. Tuy nhiên

sai số của phép đo không ảnh hưởng đến kết quả thực nghiệm. Mặt khác phương pháp còn kể có ưu điểm nhanh, đơn giản, dễ thực hiện.

Với 36 mẫu rượu trắng xác định độ cồn thì có đến 10 mẫu có sự chênh lệch lớn so với độ cồn ghi trên nhãn (MS-03, MS-05, MS-06, MS-07, MS-17, MS-21, MS-22, MS-23, MS-2, MS-35). Có những mẫu chênh lệch hơn 11 độ như mẫu MS-03, MS-05, MS-07, MS - 17, MS-22, MS-35. Nguyên nhân độ cồn chênh lệch lớn có thể được lý giải: (i) do khoảng thời gian lấy mẫu, phương pháp bảo quản, thực nghiệm còn đã bay hơi một phần, (ii) để kích thích thị yếu sử dụng nhưng trên thực tế những mẫu này chưa đạt được độ cồn ghi trên nhãn.

Hàm lượng MeOH xác định theo TCVN 9637 - 7: 2013 ISO 1388 - 7 bằng phương pháp đo quang, nghiên cứu của chúng tôi đã có 36/245 mẫu (chiếm 14,69%) có MeOH. Nguyên nhân dẫn đến thực trạng rượu trắng có MeOH là do: (i) Dùng nguyên liệu có lẫn bã dạng cellulose, có khi dùng mật mía không sạch bã. Trong quá trình lên men chưng cất, bã sẽ phân hủy cho ra methanol, (ii) nhiều cơ sở sản xuất, pha chế chạy theo lợi nhuận pha rượu từ loại cồn kém chất lượng dẫn đến hàm lượng methanol trong rượu sẽ rất cao.

Khi vào cơ thể methanol được chuyển hóa thành formaldehytde (độc gấp 33 lần methanol) gây ra các triệu chứng như: đau, chóng mặt, buồn nôn, nôn.... Formaldehytde nhanh chóng được chuyển hóa thành acid formic (độc gấp 6 lần methanol) ảnh hưởng đến thị giác, toan chuyển hóa... [3, 4].

Tóm lại ngộ độc rượu do methanol gây hậu quả nghiêm trọng cho bản thân người sử dụng: đau

đầu, mất kiểm soát, tổn thất năng suất lao động có thể bị di chứng vĩnh viễn, chi phí chữa bệnh tốn kém... gây lo lắng cho gia đình và bạn bè, do đó:

- Ủy ban nhân dân tỉnh Nam Định cần tăng cường công tác quản lý an toàn thực phẩm đối với sản phẩm rượu, tăng cường các biện pháp đảm bảo an toàn thực phẩm, phòng chống ngộ độc thực phẩm do rượu. Thường xuyên kiểm tra, kiểm soát các cơ sở sản xuất và kinh doanh rượu trên địa bàn thành phố.

- Tuyên truyền phát thông điệp phòng ngừa ngộ độc rượu, bảo đảm sức khỏe cộng đồng trên Đài phát thanh truyền hình.

5. Kết luận

Từ kết quả thực nghiệm nghiên cứu đã đạt được mục tiêu đề ra. Đã tiến hành phân tích trên 245 mẫu rượu trắng được lựa chọn ngẫu nhiên. Kết quả cho thấy có 36/245 mẫu rượu chứa MeOH chiếm (14,69%). Hàm lượng MeOH chênh lệch lớn giữa các mẫu 0,2399 - 1,0183(‰). Có 7/36 mẫu hàm lượng MeOH tương đối cao. Đã có 2 mẫu MS - 05 (hàm lượng MeOH 1,0183) và MS - 17 (hàm lượng MeOH 1,0025) vượt giới hạn cho phép TCVN 9637 - 7: 2013 ISO 1388 - 7 (hàm lượng MeOH 1,000).

Do điều kiện cơ sở vật chất còn thiếu nên nghiên cứu chỉ mới phân tích được hai chỉ số là độ cồn và hàm lượng MeOH chưa đủ đánh giá một cách toàn diện về rượu trắng lưu thông trên địa bàn thành phố Nam Định. Cần đánh giá được nhiều chỉ số hơn ở các nghiên cứu sau.

Tài liệu tham khảo

Tiếng Việt

1. Nguyễn Kim Đông, Phan Văn Thơm và Lý Nguyễn Bình, “Nghiên cứu quá trình sản xuất rượu đế qui mô hộ trên địa bàn tỉnh Vĩnh Long”, Tạp chí khoa học 2012: 24a 153 -166.
2. TS - BS Đỗ Quốc Huy (2017), “Hướng dẫn chẩn đoán và điều trị cấp cứu ngộ độc rượu có chứa Methanol”, Tạp chí Y Khoa, trường ĐH Y Khoa Phạm Ngọc Thạch, TP Hồ Chí Minh.
3. Nguyễn 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, ĐH Cần Thơ.
4. Phạm Thị Thùy Phương (2016), “Nghiên cứu chế tạo xúc tác trên cơ sở Molybden (VI) oxide cho phản ứng oxi hóa chọn lọc methanol thành formaldehyde”, luận án tiến sĩ, ĐH Sư Phạm Hồ Chí Minh.

5. 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 Sinh học, Viện nghiên cứu và phát triển Công nghệ Sinh học, trường ĐH Cần Thơ.
6. TCVN 9637 - 7 : 2013 (ISO 1388 - 7), “Xác định hàm lượng methanol trong ethanol ” - Phương pháp đo quang.

Tiếng Anh

7. Peinado R.A, J.C. Mauricio and M. Juan (2006), “Aromatic series in sherry wines with gluconic acid subjected to different biological”, Food Chem, 945: 232 - 239
8. Sivilotti LA, Winchester JF. (2013), “Methanol and ethylene glycol poisoning”, UpToDate, Inc. Release: 21.8 - C21.154.