

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Hoàng Thùy Dương

**PHÂN TÍCH MỘT SỐ HỢP CHẤT BISPENOL THÔI NHIỄM TỪ
BAO BÌ NHỰA LÊN MỘT SỐ MẪU THỰC PHẨM NÊN TINH BỘT**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - Năm 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Hoàng Thùy Dương

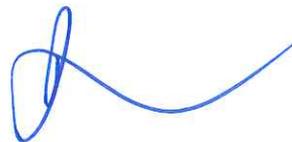
**PHÂN TÍCH MỘT SỐ HỢP CHẤT BISPHENOL THỜI NHIỆM TỪ BAO
BÌ NHỰA LÊN MỘT SỐ MẪU THỰC PHẨM NỀN TINH BỘT**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8 44 01 14

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:



PGS.TS Nguyễn Tiến Đạt

Hà Nội - Năm 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan:

Đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS Nguyễn Tiến Đạt. Các kết quả công bố hoàn toàn trung thực và chưa hề được công bố trong bất kì một công trình tương tự nào khác. Toàn bộ các trích dẫn trong bản luận văn này đều có trích dẫn rõ ràng.

Tác giả



Hoàng Thùy Dương

LỜI CẢM ƠN

Luận văn này được thực hiện tại Học viện Khoa học và Công nghệ, cùng với sự hỗ trợ tận tình của toàn thể lãnh đạo và anh chị em trong Trung tâm Nghiên cứu Nông Dược, thuộc Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển công nghệ cao.

Tôi xin chân thành cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo những điều kiện tốt nhất trong suốt quá trình học tập và để tôi có thể hoàn thành đề tài này.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất đến PGS.TS Nguyễn Tiến Đạt đã dành trọn tâm huyết, tận tình hướng dẫn, chỉ dạy em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu tại trường và hoàn thành đồ án tốt nghiệp này.

Tôi xin cảm ơn toàn bộ các anh chị cán bộ phòng Trung tâm nghiên cứu nông dược, Trung tâm Nghiên cứu và phát triển công nghệ cao đã hỗ trợ, giúp đỡ, chỉ dạy tận tình và đóng góp nhiều ý kiến quý báu cho em trong suốt quá trình em học tập và nghiên cứu tại Trung tâm.

Cuối cùng em xin dành lời cảm ơn tới chồng, gia đình và bạn bè của em, đã luôn bên cạnh hỗ trợ, động viên, khuyến khích và tạo mọi điều kiện để em yên tâm học tập và hoàn thành luận văn tốt nghiệp.

Vì kiến thức bản thân còn hạn chế nên trong quá trình thực tập và hoàn thiện đề tài này em không tránh khỏi những sai sót, kính mong nhận được những ý kiến đóng góp từ các quý thầy cô.

Em xin chân thành cảm ơn!

Tác giả



Hoàng Thùy Dương

MỤC LỤC

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	v
DANH MỤC BẢNG	vi
DANH MỤC HÌNH VÀ BIỂU ĐỒ	vii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	3
1.1 Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	3
1.1.1 Một số loại phụ gia trong các loại bao bì thực phẩm	3
1.1.2 Một số hợp chất Bisphenol.....	6
1.2 Tình hình nghiên cứu trong nước.....	14
1.3 Phương pháp xác định hàm lượng một số loại bisphenol trong thực phẩm	15
1.3.1 Giới thiệu về phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) đầu dò huỳnh quang	15
1.3.2 Các phương pháp xây dựng đường chuẩn định lượng	15
1.3.3 So sánh các phương pháp phân tích hàm lượng BPA trong mẫu thực phẩm	17
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	18
2.1 HÓA CHẤT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	18
2.1.1 Đối tượng nghiên cứu.....	18
2.1.2 Hóa chất và thiết bị.....	18
2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	19
2.2.1 Phương pháp mô phỏng phơi nhiễm	19
2.2.2 Phương pháp xử lý mẫu.....	20
2.2.3 Phương pháp phân tích mẫu bằng sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC)	21
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	23

3.1 Điều kiện chạy phân tích một số bisphenol trên hệ thống HPLC-FLD	23
3.1.1 Xác định các điều kiện tối ưu bước sóng trên thiết bị HPLC-FLD	23
3.1.2. Thẩm định phương pháp định lượng	27
3.1.2.1. Phương trình đường chuẩn	27
3.1.2.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng	27
3.1.2.3. Độ lặp lại và độ tái lặp	28
3.2 Phân tích hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu nhựa	30
3.3 Phân tích mẫu nền tinh bột	37
3.3.1 Hàm lượng các bisphenol trong mẫu cháo đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian.	39
3.3.2 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu bún đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian	42
3.3.3 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu cơm đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian	44
3.3.4 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu bánh cuốn tiếp xúc trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian	46
3.3.5 Đánh giá chung các bisphenol bị thôi nhiễm	47
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	49
KẾT LUẬN	49
KIẾN NGHỊ	49
TÀI LIỆU THAM KHẢO	51

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Tiếng Anh	Tiếng việt
ACN	Acetonitrile	
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà phân tích hóa học chính thức
BPA	Bisphenol A	
BPAF	Bisphenol F	
BPC	Bisphenol C	
BPE	Bisphenol E	
BPG	Bisphenol G	
BPP	Bisphenol P	
BPZ	Bisphenol Z	
BPB	Bisphenol B	
BPF	Bisphenol F	
EU	European Union	Liên minh Châu Âu
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng
HPLC – FLD	High-performance liquid chromatography-fluorescence detection	Sắc ký lỏng hiệu năng cao – huỳnh quang
MeOH	Methanol	
PC	Polycarbonate	
PVC	Polyvinyl chloride	
VICAS	Vietnam certification accreditation scheme	Viện kiểm nghiệm vệ sinh an toàn thực phẩm quốc gia

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1 Một số dẫn xuất Bisphenol trong nghiên cứu	8
Bảng 1. 2 Bảng so sánh ưu nhược điểm của các phương pháp	17
Bảng 2. 1: Các loại đồ nhựa, bao bì sử dụng trong nghiên cứu.....	18
Bảng 2. 2: Danh sách các loại chất chuẩn sử dụng.....	18
Bảng 2. 3: Các thông số phân tích	21
Bảng 3. 1 Thông tin về thời gian lưu, độ sạch theo HPLC-FLD của các chất tham chiếu	24
Bảng 3. 2: Phương trình đường chuẩn của các chất	27
Bảng 3. 3: Kết quả độ đánh giá độ lặp lại trên nền mẫu cơm.....	29
Bảng 3. 4 Kết quả độ đánh giá độ tái lặp trên nền mẫu cơm.....	30
Bảng 3. 5 Hàm lượng một số bisphenol trong hộp xốp trắng và hộp nhựa trong mềm	31
Bảng 3. 6 Hàm lượng một số bisphenol trong hộp nhựa trong cứng và hộp nhựa đen.....	32
Bảng 3. 7: Hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu thức ăn đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng	38
Bảng 3. 8: Hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu thức ăn đựng trong hộp nhựa đen, hộp nhựa trong mềm	39
Bảng 3. 9 Bảng so sánh giữa các loại bao bì đựng thực phẩm	48

DANH MỤC HÌNH VÀ BIỂU ĐỒ

Hình 1. 1 BPA.....	10
Hình 1. 2 BPAF.....	11
Hình 1. 3 BPF.....	12
Hình 1. 4: BPB.....	13
Hình 1. 5: BPC.....	13
Hình 2. 1 Thí nghiệm mô phỏng thực phẩm tiếp xúc với bao bì nhựa.....	20
Hình 3. 1: Khảo sát lựa chọn bước sóng kích thích Ex trong dải 200-290 nm.....	23
Hình 3. 2: Sắc kí đồ các chất chuẩn bisphenol trên HPLC – FLD	25
Hình 3. 3 Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính (PC1 đến PC8)	35
Hình 3. 4 Biểu đồ kép PCA của các mẫu hộp với các chất tham chiếu ...	35
Hình 3. 5: Biểu đồ hàm lượng bisphenol Z trong mẫu cháo bị thôi nhiễm hộp xốp.....	40
Hình 3. 6 Biểu đồ hàm lượng bisphenol C trong mẫu cháo bị thôi nhiễm hộp nhựa trong mềm	40
Hình 3. 7 Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu cháo bị thôi nhiễm	41
Hình 3. 8 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu cháo.....	41
Hình 3. 9 Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu bún	43
Hình 3. 10 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu bún	43
Hình 3. 11 Biểu đồ hàm lượng bisphenol C trong mẫu cơm bị thôi nhiễm từ hộp nhựa trong mềm.....	44
Hình 3. 12: Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu cơm ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu)	45
Hình 3. 13 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu cơm	45
Hình 3. 14: Biểu đồ hàm lượng BPZ trong mẫu bánh cuốn bị thôi nhiễm từ hộp xốp ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu).....	46
Hình 3. 15 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu bánh cuốn.....	47

MỞ ĐẦU

Bao bì, đồ nhựa sử dụng để bảo quản thức ăn được sử dụng rất nhiều trong cuộc sống hiện nay, nhằm lưu trữ, bảo quản thực phẩm. Bisphenol là một phụ gia phổ biến khi góp mặt hầu hết ở các loại bao bì. Mặc dù hàm lượng của chúng có mặt trong các loại bao bì, đồ nhựa rất thấp tuy nhiên, chúng lại có ảnh hưởng tới sức khỏe con người ngay cả với nồng độ cực thấp (ppb hoặc thậm chí ppt). Các chất hữu cơ này có thể thôi nhiễm lên các nền thực phẩm, cơ thể người có thể phải hấp thụ trực tiếp các chất này từ việc tiêu thụ thực phẩm hàng ngày. Đối với các loại thực phẩm có nền tinh bột như bún, bánh bún và gạo, việc đánh giá mức độ thôi nhiễm bisphenol từ bao bì là rất cần thiết. Các loại thực phẩm này thường được đóng gói trong các bao bì nhựa hoặc hộp nhựa nên khả năng tiếp xúc với bisphenol từ bao bì là khá cao. Việc tiêu thụ lượng thực phẩm này thường xuyên và trong thời gian dài có thể gây ảnh hưởng không tốt tới sức khỏe con người. Để đảm bảo sức khỏe của con người hiện nay, vấn đề này đã thu hút không chỉ sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước mà còn cả các nhà khoa học quốc tế. Cho đến nay, các nhà nghiên cứu ở Việt Nam phần lớn tập trung vào nghiên cứu hàm lượng các chất này trên nền mẫu của các bao bì nhựa, tuy nhiên, ít có những nghiên cứu về sự thôi nhiễm của các hợp chất hữu cơ này lên các thực phẩm nền tinh bột sử dụng các bao bì, đồ nhựa để đựng, lưu trữ hoặc bảo quản. Bisphenol A và các hợp chất bisphenol khác là những chất được sử dụng phổ biến trong sản xuất nhựa polycarbonate và nhựa epoxy – thành phần chính trong nhiều loại bao bì thực phẩm. Các nghiên cứu khoa học đã chứng minh BPA có thể thôi nhiễm từ bao bì vào thực phẩm. BPA là chất có nguy cơ gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, được nhiều tổ chức quốc tế quan tâm và kiểm soát nghiêm ngặt.

Bisphenol đặc biệt là BPA, được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp bao bì thực phẩm. Không chỉ có vậy, sự thôi nhiễm của bao bì này có thể gây ô nhiễm môi trường đất, nước, không khí. Dẫn đến ảnh hưởng tới cơ thể con người một cách trực tiếp hoặc gián tiếp, và gây ra ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người, làm tăng nguy cơ mắc bệnh ung thư, ảnh hưởng đến khả năng sinh sản, ảnh hưởng đến nhiễm sắc thể, có thể ảnh hưởng từ thể hệ này sang thể hệ khác. Việc đánh giá mức độ thôi nhiễm của thực phẩm đối với các hóa chất này từ bao bì giúp

hiểu rõ hơn về mức độ rủi ro cho sức khỏe người tiêu dùng. Đồng thời, việc nghiên cứu ảnh hưởng của Bisphenol giúp đảm bảo rằng các bao bì thực phẩm đang được sử dụng tuân thủ các tiêu chuẩn và quy định an toàn thực phẩm quốc gia và quốc tế. Tuy nhiên, việc phân tích, xác định hàm lượng của các hợp chất này còn gặp nhiều khó khăn do cấu trúc, tính chất hóa lý và độc tính của các hợp chất này ở ngay nồng độ rất nhỏ.

Việc thực hiện đề tài nhằm cung cấp bộ số liệu về hàm lượng Bisphenol trong nền mẫu nhựa và nền mẫu thực phẩm nền tinh bột, qua đó đánh giá sự thôi nhiễm bisphenol khi sử dụng các loại bao bì bảo quản thực phẩm khác nhau ở các điều kiện khác nhau. Kết quả này có thể góp phần đánh giá nguy cơ đối với sức khỏe môi trường, từ đó có những khuyến nghị cho người dân về việc lựa chọn vật liệu bảo quản cũng như những ảnh hưởng có thể ảnh hưởng đến sự thôi nhiễm của bao bì bảo quản đến thực phẩm.

Với thực tế hiện nay, các loại hộp xốp, hộp nhựa trong, nhựa cứng, nhựa đen được sử dụng phổ biến để chứa thực phẩm nóng, nhưng nhận thức của người tiêu dùng còn hạn chế và việc giám sát chưa chặt chẽ. Đề tài có cơ sở khoa học vững chắc khi dựa vào các nguyên lý về hiện tượng thôi nhiễm hóa chất từ vật liệu vào thực phẩm, đồng thời ứng dụng các phương pháp phân tích hiện đại.

Vì vậy, đề tài **“Phân tích một số hợp chất bisphenol thôi nhiễm từ bao bì nhựa lên một số mẫu thực phẩm nền tinh bột”** được lựa chọn nhằm khảo sát điều kiện phân tích và xác định hàm lượng các hợp chất này trong mẫu thực phẩm bằng kỹ thuật HPLC-FLD. Qua đó, đánh giá mối quan hệ giữa nguy cơ thôi nhiễm bisphenol với thời gian, nhiệt độ và nền mẫu tiếp xúc.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1 Tình hình nghiên cứu trên thế giới

1.1.1 Một số loại phụ gia trong các loại bao bì thực phẩm

Bao bì thực phẩm là vật dụng quan trọng để bảo quản thực phẩm ở các nhiệt độ khác nhau, kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm và bảo vệ thực phẩm khỏi các tác nhân tự nhiên, chẳng hạn như không khí, có thể làm giảm hoặc thay đổi chất lượng của chúng. Trong số các vật liệu, nhựa đã nổi lên như một vật liệu tương đối an toàn và thuận tiện để đóng gói thực phẩm cơ bản. Hiện nay, có nhiều loại nhựa khác nhau, mỗi loại có đặc tính và ứng dụng riêng trong lĩnh vực thực phẩm, có thể kể đến một số loại nhựa phổ biến trên thị trường như là polycarbonate, polyetylen mật độ cao và thấp, styren, polypropylen, v.v. Những loại nhựa này được sản xuất từ nhiều loại polyme và phụ gia khác nhau được sử dụng để cải thiện độ đàn hồi, tính linh hoạt, màu sắc, độ bền, độ bền,... Hạt vi nhựa và các chất phụ gia đều có thể di chuyển từ bao bì sang thực phẩm hoặc đồ uống theo thời gian do sự gia tăng nhiệt độ hoặc sức căng. Thành phần nhựa hoặc chất phụ gia trong thực phẩm, nếu không được kiểm soát đúng cách, có thể ảnh hưởng đến đặc tính cảm quan của thực phẩm và gây ra tác động rối loạn nội tiết nếu vượt quá giá trị pháp lý hoặc giá trị độc tính [1]. Nhiều chất làm dẻo và chất phụ gia được coi là chất gây rối loạn nội tiết (ED) và có ảnh hưởng đến khả năng sinh sản hoặc hoạt động như chất gây ung thư như este phthalate, alkylphenol (AP), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, bisphenol A và di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA).

Phthalate là các hợp chất hữu cơ tổng hợp, được giới thiệu từ những năm 1920, bao gồm các đại diện phổ biến như di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), diethylphthalate (DEP), di-n-butylphthalate (DBP), butylbenzylphthalate (BBzP), diisooctylphthalate (DiNP), di-n-octylphthalate (DnOP) và diisododecylphthalate (DiDP). Từ năm 1933, việc bổ sung DEHP vào polyvinyl clorua (PVC) để gia tăng độ dẻo đã mở ra bước đột phá trong công nghiệp, thúc đẩy sự mở rộng mạnh mẽ ứng dụng của PVC trong sản xuất dung môi, chất kết dính, sáp, mực in, dược phẩm, mỹ phẩm, thuốc trừ sâu và bao bì thực phẩm làm từ cellulose tái sinh. Do không liên kết hóa học với nền nhựa, các hợp chất phthalate có thể di chuyển và thôi nhiễm vào thực phẩm khi tiếp xúc. Thực phẩm là nguồn thôi nhiễm chính của

một số phthalate ở người [2, 3]. Trong đó thực phẩm đóng gói, đặc biệt là các sản phẩm có hàm lượng chất béo cao, bị ảnh hưởng nhiều nhất bởi DEHP [4-8]. Mặc dù ở người, các hợp chất phthalate sau khi xâm nhập vào cơ thể sẽ nhanh chóng bị thủy phân thành các monoester - dạng chuyển hóa đầu tiên và tiếp tục trải qua quá trình chuyển hóa tại gan trước khi được bài tiết ra ngoài chủ yếu qua nước tiểu và phân [9], tuy nhiên, các nghiên cứu vẫn phát hiện sự hiện diện của chúng trong huyết thanh, nước ối và sữa mẹ [10]. Điều này cho thấy rằng, mặc dù phthalate có thời gian bán thải ngắn trong cơ thể, chúng vẫn có khả năng tích lũy tạm thời trong các mô sinh học và có thể truyền từ mẹ sang thai nhi hoặc trẻ sơ sinh thông qua nhau thai hoặc sữa mẹ, từ đó làm dấy lên mối quan ngại về ảnh hưởng tiềm ẩn đối với sức khỏe sinh sản và phát triển ở người. DBP, BBP và DEHP được đưa vào danh sách các hợp chất bị nghi ngờ có đặc tính ED[11]. Để bảo vệ sức khỏe con người, Cơ quan An toàn Thực phẩm Châu Âu đã thiết lập Tổng lượng tiêu thụ hàng ngày đối với một số chất gây ô nhiễm này, cụ thể là 0,01 mg/kg trọng lượng của cơ thể (bw) đối với DBP, 0,5 mg/kg đối với BBP, 0,15 mg/kg đối với DiNP và DiDP, 0,05 mg/kg đối với DEHP [12].

Mặt khác, AP chủ yếu được sử dụng làm chất bôi trơn, chất tẩy rửa, nhựa, chất làm dẻo, thuốc diệt cỏ, mỹ phẩm và làm chất phụ gia trong nhựa[13]. Ở người, nguồn phơi nhiễm chính với AP là qua đường hô hấp, ăn phải thực phẩm bị ô nhiễm và hấp thụ qua da. Nhiều loại hộp và bao bì thực phẩm bằng nhựa khác nhau đã được phát hiện là nguyên nhân tạo ra sự phơi nhiễm alkylphenol vào thực phẩm [14, 15]. Trong bao bì thực phẩm, nonylphenol bắt nguồn từ quá trình oxy hóa chất phụ gia chống oxy hóa trisnonylphenyl phosphite [16], một chất chống oxy hóa/chất chống oxy hóa, được thêm vào các vật liệu polyme như polyvinyl clorua, polyolefin và acrylics). Lượng ăn vào có thể đáng kể thông qua hải sản trong đó NP được phát hiện trong trai ăn được ở mức 696 ng/g và cá biển ở mức 44 – 55 ng/g [17, 18]. Sự rò rỉ từ bao bì có thể là dẫn đến con người bị phơi nhiễm với AP, như đã được chứng minh trong sữa có alkylphenol và phthalate dao động từ 0,28 đến 85,3 mg/kg [19], trong thức ăn trẻ em của Đài Loan tinh khiết trong đó 4-tert-octylphenol và nonylphenol được phát hiện trong khoảng từ 0,6 đến 21 ng/g trọng lượng ướt [20] và bisphenol A diglycidyl ether và các dẫn xuất của BPA được phát hiện trong nước ngọt và thực phẩm đóng hộp ở mức 0,1 – 675 mg/kg [21]. Với đặc tính độc tính và độc tính sinh thái, nonylphenol đã được đưa

vào danh sách 11 chất gây ô nhiễm mà chính sách giảm phát thải quyết liệt đã được thực hiện ở Châu Âu [11].

Trong số nhiều ứng dụng khác, BPA được sử dụng để sản xuất nhựa polycarbonate, nhựa epoxy cho lon, đồ chơi, hộp đựng lò vi sóng và ống dẫn nước. Đun nóng và tiếp xúc với thực phẩm có tính axit hoặc bazơ, vì quá trình khử trùng trong hộp hoặc nhựa polycarbonate, làm tăng quá trình thủy phân liên kết este liên kết các phân tử BPA trong nhựa polycarbonate và epoxy và các hợp chất được giải phóng thành thực phẩm [22]. Vandenberg và cộng sự đánh giá mức độ phơi nhiễm của con người với BPA và nhấn mạnh rằng khả năng phơi nhiễm BPA tiềm ẩn có liên quan đến nguồn thực phẩm, đặc biệt là thực phẩm được bảo quản trong hộp có lớp lót bằng nhựa epoxy hoặc nước uống [23]. Ủy ban Khoa học Thực phẩm Châu Âu ước tính mức phơi nhiễm BPA là 0,48 – 1,6 g/kg mỗi ngày từ các nguồn thực phẩm [11]. Do lượng BPA hấp thụ hàng ngày cao, hợp chất này đã được phát hiện trong huyết thanh, nước tiểu, nước ối và mô nhau thai [10]. BPA thể hiện khả năng ức chế hoạt động của estrogen và có thể gây ảnh hưởng đến chức năng sinh sản. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra khả năng gây gián đoạn hoạt động của hormon tuyến giáp, thúc đẩy sự tăng sinh của tế bào ung thư tuyến tiền liệt ở người và ức chế quá trình tổng hợp testosterone [22].

Di(2-ethylhexyl)adipat (DEHA) được sử dụng ở mức độ thấp, để sản xuất màng polyvinyl clorua (PVC), vì vậy nguồn nguyên liệu chính cho tiếp xúc với con người là thực phẩm được bọc trong màng PVC. Những vật liệu này dày 8 – 25 mm và 10 – 30% được tạo thành bởi chất hóa dẻo. Nguồn phơi nhiễm DEHA con người là thực phẩm được bọc. Goulas, Zygoura, Karatapanis, Georgantelis và Kontominas xem xét sự di chuyển của chất hóa dẻo từ màng PVC sang các loại khác nhau thực phẩm và chất mô phỏng thực phẩm [24]. Đặc biệt DEHA được tìm thấy trong phô mai bọc trong màng PVC ở mức từ 31 đến 429 mg/kg trong khi ở thịt tươi các mức này dao động từ 49 đến 151 mg/kg. Khi xem xét độc tính của DEHA, một nghiên cứu trong phòng thí nghiệm trên chuột cho thấy hợp chất này có khả năng gây ung thư gan. Tuy nhiên, không ghi nhận ảnh hưởng đến nhu cầu tình dục, mức độ hormone [10] và cũng như không làm thay đổi tác dụng của thuốc ức chế testosterone [25].

Có thể thấy, Bisphenol có ảnh hưởng đáng kể tới sức khỏe con người, trong

khi đó, BPA lại được sử dụng phổ biến trong các loại nhựa dùng trong thực phẩm hiện nay, vì vậy việc nghiên cứu về bisphenol A và bisphenol cần được chú trọng hơn.

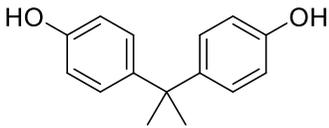
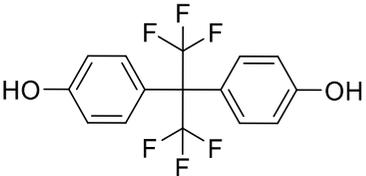
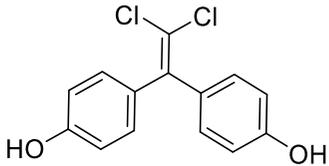
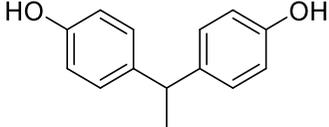
1.1.2 Một số hợp chất Bisphenol

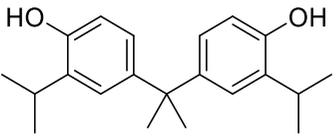
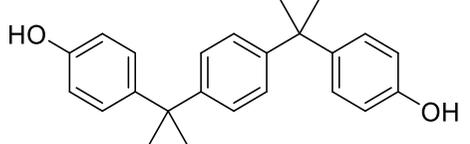
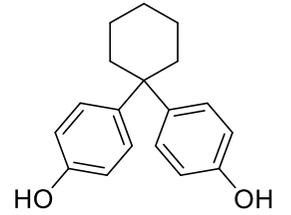
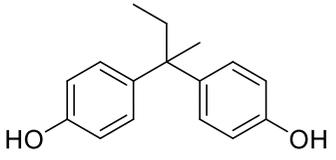
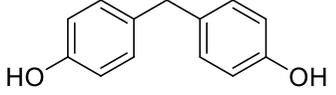
Bisphenol là nhóm hóa chất chứa hai vòng phenolic nối liền bởi một nhóm cacbon, có ứng dụng rộng rãi trong ngành nhựa và tổng hợp hữu cơ như nguyên liệu thô trong sản xuất nhựa, polyme chống cháy, lớp lót nhựa trong thực phẩm và lon nước giải khát, chất bịt kín nha khoa và giấy in nhiệt [26]. Hiện nay, mối lo ngại về bisphenol ngày càng tăng do sự phân bố rộng rãi của chúng trong các loại môi trường khác nhau và những tác động bất lợi tiềm ẩn đối với hệ sinh vật và con người. Một số loại bisphenol, chẳng hạn như bisphenol A, bisphenol B, bisphenol F, bisphenol S và bisphenol AF đã được chứng minh là có tác dụng gây rối loạn nội tiết [27, 28]. BPA có thể làm tăng số lượng tế bào ung thư vú MCF-7 ở người theo cách phụ thuộc vào liều khi tiếp xúc trong ống nghiệm ở nồng độ từ 10^{-7} đến 10^{-5} M [29]. Ngoài ra, BPA, BPB và BPAF cũng được xác định là chất chủ vận của X mang thai ở người, thụ thể (PXR) là một thụ thể hạt nhân có chức năng điều chỉnh chính quá trình chuyển hóa xenobiotic. BPF đã cho thấy độc tính gen đáng kể trong tế bào HepG2 (dòng tế bào ung thư gan ở người) trong khi BPS cũng thể hiện độc tính gen và hoạt động estrogen tương tự như BPA [30]. Các lợi ích công cộng đặc biệt có cũng tập trung vào đánh giá tác động sức khỏe tiềm tàng và rủi ro thôi nhiễm đối với các chất xenobamel estrogen này. Tuy nhiên, mặc dù chúng được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng công nghiệp và thương mại, nhưng sự thôi nhiễm BP ra môi trường cũng như thực phẩm vẫn cần được nghiên cứu thêm, để biết rõ hơn về các con đường thôi nhiễm từ đó tăng cao sự bảo vệ sức khỏe của con người. Các nghiên cứu giám sát hiện tại chủ yếu tập trung vào một phần nhỏ các chất tương tự BP, chủ yếu là BPA, loại chiếm ưu thế và được sử dụng làm monome trong sản xuất nhựa polycarbonate và nhựa epoxy [30]. BPA được phát hiện có mặt khắp nơi trong môi trường, thậm chí cả con người [31]. Tác động gây rối loạn nội tiết và thôi nhiễm rộng rãi của BPA với con người thông qua tiếp xúc qua da, đường hô hấp và chế độ ăn uống, đã dẫn đến việc xem xét các quy định chặt chẽ hơn về sản xuất và sử dụng BPA ở các quốc gia và khu vực như như Bắc Mỹ, Liên minh Châu Âu và Trung Quốc [32-34]. Do đó, các chất tương tự bisphenol khác có thể được đưa vào thị trường dưới dạng thay thế

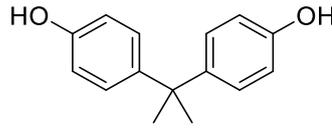
trong một số sản phẩm nhất định cho ứng dụng và mục đích tương tự [35]. Hiện nay, trong số các BP, BPF đã được tìm thấy trong đồ uống đóng hộp và chất lỏng làm đầy rau đóng hộp, đồng thời cũng được phát hiện trong nước mặt ở Đức với nồng độ dao động từ 100 đến $1,80 \times 10^5$ ng/L [36, 37]. Dư lượng BPB đã được xác định trong cà chua gọt vỏ đóng hộp và đồ uống ở một số nước châu Âu [38, 39]. BPB cũng đã được tìm thấy trong huyết thanh người với nồng độ từ 880 đến $1,19 \times 10^4$ ng/L và nồng độ của BPA trong nước tiểu được báo cáo là ở mức vài microgam trên lít [38, 40]. BPS được tìm thấy trong nước tiểu của con người và các sản phẩm giấy như biên lai nhiệt và tiền giấy, được ước tính là một trong những nguồn phơi nhiễm chính cho con người [41, 42].

Trên thế giới, BPA được ứng dụng trong nhiều sản phẩm tiêu dùng như chai nước, hộp đựng thực phẩm, lon nước ngọt, bình sữa trẻ em, và thậm chí cả trong lớp phủ nội thất của ống nước và thiết bị điện tử. Tuy nhiên, trong vài thập kỷ gần đây, nhiều nghiên cứu khoa học đã chỉ ra rằng BPA là một chất gây rối loạn nội tiết, có thể bắt chước hoặc can thiệp vào hoạt động của hormone tự nhiên trong cơ thể. Kết quả từ các nghiên cứu tại Mỹ, châu Âu và châu Á cho thấy BPA có thể ảnh hưởng đến sức khỏe sinh sản, hệ thần kinh, quá trình chuyển hóa, và làm tăng nguy cơ mắc các bệnh như béo phì, tiểu đường type 2 và một số loại ung thư. Cơ quan An toàn Thực phẩm châu Âu, Tổ chức Y tế Thế giới và nhiều quốc gia như Canada, Mỹ, Pháp đã có các chính sách hạn chế hoặc cấm sử dụng BPA trong một số sản phẩm, đặc biệt là các sản phẩm dành cho trẻ nhỏ. Trong bối cảnh đó, nhiều nước đang thúc đẩy các nghiên cứu về độc chất học thế hệ mới và thiết kế các hợp chất thay thế an toàn hơn theo hướng hóa học xanh, đồng thời tăng cường giám sát mức độ phơi nhiễm BPA trong cộng đồng để bảo vệ sức khỏe con người và môi trường một cách hiệu quả hơn. Liên minh châu Âu (EU) là khu vực đi đầu trong việc cấm BPA trong bình sữa trẻ em từ năm 2011 và áp đặt giới hạn nghiêm ngặt đối với mức phơi nhiễm BPA trong vật liệu tiếp xúc với thực phẩm. Canada là quốc gia đầu tiên trên thế giới chính thức xếp BPA vào danh mục “chất độc hại” năm 2010. Tại Hoa Kỳ, Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm (FDA) đã cấm BPA trong bình sữa và cốc cho trẻ nhỏ, tuy nhiên vẫn cho phép sử dụng hạn chế trong một số bao bì thực phẩm. Ở châu Á, Nhật Bản và Hàn Quốc đã ban hành hướng dẫn kỹ thuật nhằm hạn chế phơi nhiễm BPA từ thực phẩm và sản phẩm tiêu dùng.

Bảng 1. 1 Một số dẫn xuất Bisphenol trong nghiên cứu

STT	Loại Bisphenol	Công thức phân tử	Khối lượng phân tử	Công thức hóa học	Hình thành bởi	
1	BPA	$C_{15}H_{16}O_2$	228.291		Phenol	Acetone
2	BPAF	$C_{15}H_{10}F_6O_2$	336.233		Phenol	Hexafluoroacetone
3	BPC	$C_{13}H_{10}O_2Cl_2$	256.37		o-Cresol	Acetone
4	BPE	$C_{14}H_{14}O_2$	214.28		Phenol	Ethanal

5	BPG	$C_{21}H_{28}O_2$	312.434		2- Isopropylphenol	Acetone
6	BPP	$C_{24}H_{26}O_2$	346.448			
7	BPZ	$C_{18}H_{20}O_2$	268.34		Phenol	Cyclohexanone
8	BPB	$C_{16}H_{18}O_2$	242.304		Phenol	Butanone
9	BPF	$C_{13}H_{12}O_2$	200.226		Phenol	Formaldehyde

Bisphenol A

Hình 1. 1 Bisphenol A

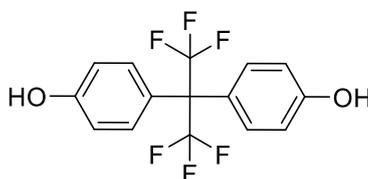
BPA là một monome công nghiệp được sử dụng để sản xuất nhựa polycarbonate (PC) và nhựa epoxy. PC được sử dụng trong một số sản phẩm tiêu dùng, bao gồm bình sữa trẻ em và chai nước tái sử dụng. Nhựa epoxy chủ yếu được sử dụng làm lớp lót bảo vệ bên trong lon thực phẩm và đồ uống bằng kim loại. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng BPA có thể liên quan đến một số vấn đề sức khỏe và bệnh tật. Mặc dù BPA được chuyển hóa nhanh chóng thành BPA monoglucuronide và được bài tiết nhanh chóng qua nước tiểu ở người lớn [43, 44], một lượng nhỏ BPA tự do vẫn có thể tồn tại trong cơ thể và không hoàn toàn bị loại bỏ. Các phân tử BPA tự do này vẫn có thể liên kết với các thụ thể trong cơ thể, điều này cho phép BPA tiếp tục tác động đến các quá trình sinh lý và gây ra các hiệu ứng sinh học tiềm tàng, đặc biệt đối với hệ thống nội tiết và sự phát triển của các mô sinh học [12]. Những tác động bất lợi tiềm ẩn đối với sức khỏe con người được quan sát thấy ở động vật thí nghiệm tiếp xúc với liều thấp BPA bao gồm tăng ung thư tuyến tiền liệt và ung thư vú, bất thường về đường tiết niệu ở trẻ sơ sinh nam, suy giảm khả năng sinh sản. chất lượng tinh dịch ở nam giới, dậy thì sớm ở bé gái, rối loạn chuyển hóa bao gồm tiểu đường và béo phì, kháng insulin (loại 2) và các vấn đề về hành vi thần kinh như rối loạn tăng động, giảm chú ý [45]. Một hội đồng chuyên gia gồm 12 nhà khoa học độc lập đã được Trung tâm Đánh giá Rủi ro đối với Sinh sản Con người của Chương trình Chất độc Quốc gia Hoa Kỳ triệu tập để đánh giá Bisphenol A. Dựa trên khoảng 500 nghiên cứu được xem xét, hội thảo kết luận rằng khả năng xảy ra các vấn đề về sinh sản ở người là “tối thiểu” hoặc “không đáng kể”. Tuy nhiên, hội đồng bày tỏ “một số lo ngại” về khả năng ảnh hưởng đến hệ thần kinh hoặc hành vi ở thai nhi, trẻ sơ sinh và trẻ nhỏ do phơi nhiễm BPA. Đồng thời, hội đồng cũng đưa ra “mối lo ngại tối thiểu” về các tác động tiêu cực đến tuyến tiền liệt, nguy cơ dị tật bẩm sinh và khả năng gây ra sự phát triển sớm tuổi dậy thì khi tiếp xúc với BPA trong tử cung. Đối với người trưởng thành, mối lo ngại về những ảnh hưởng bất lợi đến chức năng sinh sản do phơi nhiễm BPA trong cộng đồng được đánh giá là “không đáng kể”

[46]. Một nghiên cứu dịch tễ học đã điều tra mối liên quan giữa nồng độ BPA trong nước tiểu và ảnh hưởng sức khỏe của người dân Hoa Kỳ. Dữ liệu từ nghiên cứu cho thấy nồng độ BPA trong nước tiểu cao hơn có liên quan đến việc tăng tỷ lệ mắc các bệnh tim mạch, tiểu đường và bất thường về men gan. Tuy nhiên, các tác giả của nghiên cứu nhận thấy rằng vẫn cần các nghiên cứu nhân rộng và theo dõi độc lập để xác nhận những quan sát của họ và cung cấp thêm bằng chứng về việc liệu các mối liên hệ có phải là nguyên nhân hay không [47]. Các nguồn phơi nhiễm chính qua chế độ ăn uống được cho là do BPA di chuyển vào thực phẩm và đồ uống từ các vật liệu đóng gói có chứa BPA tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm và di chuyển từ các hộp đựng PC như bình sữa trẻ em và chai uống tái sử dụng [48].

Ngưỡng Bisphenol A cho phép trong thực phẩm theo quy chuẩn Việt Nam 12-1-2011 là không vượt quá 500 μ g/g [49].

Bisphenol AF

Bisphenol AF là một hợp chất hữu cơ flo tương tự với bisphenol A, trong đó, 2 nhóm methyl được thay thế bằng nhóm CF₃. Tồn tại dưới dạng bột màu trắng đến xám nhạt. Hiện nay, BPAF được sử dụng làm monome cho polyimide, polyamides, polyesters, polycarbonate, copolymers và một số loại polime đặc biệt khác. Các polyme chứa BPAF rất hữu ích trong các lĩnh vực đặc biệt như tổng hợp vật liệu nhiệt độ cao, vật liệu điện tử, các ngành công nghiệp bao gồm mỹ phẩm, sản xuất hóa chất, sản xuất kim loại và cao su. Bên cạnh đó, BPAF cũng có thể sử dụng như một chất phụ gia của nhựa [50].

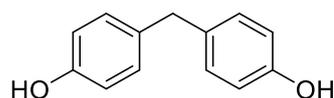


Hình 1. 2 BPAF

BPAF là một chất gây rối loạn nội tiết [50]. Trong khi BPA liên kết với gamma thụ thể liên quan đến estrogen ở người (ER- γ) trong khi đó, BPAF lại bỏ qua (ER- γ), thay vào đó, BPAF kích hoạt liên kết với ER- α và vô hiệu hóa ER- β [51].

Bisphenol F

Bisphenol F (BPF), tương tự như BPA, là một hợp chất hữu cơ có công thức hóa học $(\text{HO-C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$, là tiền chất của nhựa. Do cả hai đều thuộc loại phân tử được gọi là bisphenol, có hai nhóm phenol được kết nối thông qua một nhóm liên kết. Trong BPF, hai vòng thơm được liên kết bởi một nhóm methylene. Ngày nay, do lo ngại về ảnh hưởng sức khỏe của BPA, BPF dần được sử dụng rộng rãi để thay thế BPA [52].



Hình 1. 3 BPF

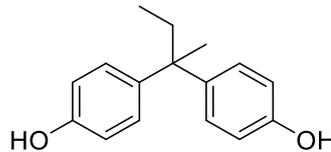
BPF được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nhựa và nhựa epoxy [53]. Bên cạnh đó, BPF còn được sử dụng trong sản xuất lớp lót bê, đường ống, sàn công nghiệp, lớp phủ mặt cầu và đường, chất kết cấu, vữa, lớp phủ và vecni điện [54]. BPF được sử dụng trong lớp lót, sơn mài, chất kết dính, nhựa và lớp phủ đồ uống và lon thực phẩm [52, 53]. BPF còn được tìm thấy trong các vật liệu nha khoa chẳng hạn như vật liệu phục hồi, lớp lót, chất kết dính, thiết bị giả trong miệng và chất thay thế mô [52, 53, 55].

Tuy nhiên, BPF gây ra sự thay đổi nội tiết tố ở người, cụ thể là làm giảm tiết testosterone, đặc biệt tại tinh hoàn nam giới, đồng thời làm tăng hoạt động của estrogen. Tác động rõ rệt nhất được ghi nhận ở tinh hoàn của thai nhi — cơ quan nhạy cảm với các yếu tố ngoại sinh do đặc điểm phát triển và tính dễ bị tác động trong giai đoạn này. Một nghiên cứu cho thấy BPF có tác dụng làm giảm sự tiết testosterone tương tự như BPA, tăng hơn 80% so với đối chứng ở tinh hoàn bào thai người [56]. Nghiên cứu này được thực hiện bằng phương pháp xét nghiệm tinh hoàn thai nhi (FeTA) trong ống nghiệm và không nhất thiết phản ánh các cơ chế mà BPF sẽ trải qua nếu con người ăn phải. Ví dụ, khả năng BPF kích hoạt estrogen trong các thụ thể thấp hơn BPA, một nghiên cứu cho thấy thấp hơn từ 5 đến 10 lần) và hoạt động của các bisphenol này có thể không trực tiếp thông qua các thụ thể này, nhưng khá gián tiếp. Do đó, hầu hết các nghiên cứu được thực hiện về chủ đề này đều sử dụng nuôi cấy dòng tế bào của con người, thay vì nghiên cứu về phơi nhiễm ở động vật có vú. Một số đánh giá khác đều chỉ ra rằng BPF có biểu hiện rối loạn nội tiết và sinh lý tương tự như BPA, cả trong nuôi cấy tế bào

cơ quan nguyên phát trong thí nghiệm và trong sinh vật sống, đặc biệt là thể hiện tác dụng estrogen và kháng androgen. [53, 57].

Bốn trong số năm nghiên cứu cho kết quả rằng BPF có tính chất estrogen, androgen và kích thích tuyến giáp, đặc biệt là gây độc cho gan [53, 58]. Các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về BPF cho thấy tác động gây độc tế bào, rối loạn chức năng tế bào, tổn thương DNA và biến tính nhiễm sắc thể [53].

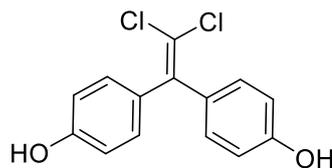
Bisphenol B



Hình 1. 4: BPB

Bisphenol B (BPB) được sử dụng trong sản xuất nhựa polycarbonate, nhựa epoxy và nhựa phenolic [59]. Tuy nhiên, BPB có thể gây kích ứng mắt, độc hại khi nuốt phải và có thể gây hại cho môi trường nước. Nghiên cứu cho thấy BPB có thể gây rối loạn nội tiết, ảnh hưởng đến sản xuất tinh trùng và trọng lượng cơ quan sinh dục nam. Do đó, BPB đã được đưa vào danh sách các chất cần quan tâm đặc biệt trong quản lý hóa chất [60].

Bisphenol C, E, G, P, Z



Hình 1. 5: BPC

Bisphenol C được sử dụng trong sản xuất nhựa epoxy, polycarbonate và một số ứng dụng khác. Mặc dù các nghiên cứu về tác động sức khỏe của Bisphenol C còn hạn chế, nhưng do cấu trúc tương tự với BPA, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng các bisphenol có thể ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người. Chúng có thể gây rối loạn nội tiết tố vì có thể tương tác với các thụ thể estrogen trong cơ thể. Khi liên kết với các thụ thể estrogen, chúng có thể làm thay đổi hoạt động của hormone, ảnh hưởng đến các quá trình sinh lý như phát triển, sinh sản và chuyển hóa [61]. BPC có thể làm giảm chất lượng tinh trùng, rối loạn phát triển sinh dục

và làm tăng nguy cơ vô sinh. Đặc biệt, có thể ảnh hưởng đến sự phát triển của thai nhi nếu tiếp xúc trong quá trình mang thai [62]. Bisphenol E, Bisphenol G, Bisphenol P là một hợp chất hóa học thuộc nhóm bisphenol và cấu trúc tương tự như các bisphenol khác như BPA, BPB và BPC. BPE chủ yếu được sử dụng trong sản xuất nhựa epoxy và các ứng dụng công nghiệp khác. Bisphenol E, G, P tác động đối với hệ thống nội tiết và sức khỏe con người [63]. BPZ làm suy giảm chức năng ty thể và gây ra stress oxy hóa và tổn thương DNA, dẫn đến quá trình chết rụng sớm trong tế bào noãn [64]. Bisphenol Z có thể hoạt động như một chất gây rối loạn nội tiết [65].

1.2 Tình hình nghiên cứu trong nước

BPA có thể thôi nhiễm vào thực phẩm, môi trường xung quanh và gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người. Tại Việt Nam, đã có một số nghiên cứu tập trung vào việc xác định sự hiện diện của BPA trong bao bì thực phẩm và môi trường, tuy nhiên, việc nghiên cứu chưa được phổ biến nên chỉ dừng lại ở các đề tài nghiên cứu các cấp thạc sĩ, tiến sĩ và chưa có nhiều bài báo đáng chú ý. Việc quan tâm đến sự xuất hiện của Bisphenol A trên các nền môi trường bị thôi nhiễm từ các loại bao bì thực phẩm, dẫn đến gây ô nhiễm môi trường cũng như ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người. Nghiên cứu xác nhận sự hiện diện của BPA trong trầm tích bề mặt tại khu vực tiếp nhận nước thải từ bãi chôn lấp Phước Hiệp, BPA có xu hướng tăng nhẹ theo thời gian do sự tích lũy từ nước thải vào trầm tích đáy, nhưng giảm đột ngột vào tháng 6 do hoạt động nạo vét bùn của Công ty Môi trường đô thị [66].

Nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích Bisphenol A trong các nền mẫu nước đất trên hệ máy GC/MS: Nhiệm vụ này tập trung vào việc xây dựng quy trình phân tích BPA trong mẫu nước và đất bằng máy GC/MS, nhằm đánh giá mức độ ô nhiễm BPA trong môi trường [67].

Nghiên cứu phân tích và đánh giá rủi ro phơi nhiễm một số hợp chất hữu cơ nhóm paraben, bisphenol và phthalate trong môi trường cho thấy BPA đã được phát hiện trong 100% các mẫu bụi $PM_{2.5}$ và SPM [68].

1.3 Phương pháp xác định hàm lượng một số loại bisphenol trong thực phẩm

1.3.1 Giới thiệu về phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) đầu dò huỳnh quang

Đầu dò huỳnh quang có độ nhạy và độ chọn lọc cao đối với các chất phân tích phát huỳnh quang khi bị kích thích bởi bức xạ UV. Các thành phần mẫu không phát huỳnh quang không tạo ra tín hiệu đo, do đó bước làm sạch mẫu có thể được đơn giản hóa. Đầu dò huỳnh quang (FLD) là đầu dò nhạy nhất trong số các đầu dò hiện có của HPLC, có thể phát hiện sự hiện diện của một phân tử chất duy nhất trong buồng đo. Độ nhạy của đầu dò huỳnh quang cao hơn 10 – 1000 lần so với đầu dò UV – Vis [69]. Hiện tượng huỳnh quang hiện tượng quang – phát quang là sự hấp thụ ánh sáng có bước sóng này để phát ra ánh sáng có bước sóng khác thường trong miền ánh sáng nhìn thấy. Định luật Stokes về sự phát quang: ánh sáng phát quang có bước sóng dài hơn bước sóng của ánh sáng kích thích $\lambda_{pq} > \lambda_{kt}$ [58].

1.3.2 Các phương pháp xây dựng đường chuẩn định lượng

Các phương pháp dựa trên sắc ký lỏng kết hợp với phát hiện bằng tử ngoại, huỳnh quang, điện hóa, phổ khối, phổ khối hai lần (MS/MS), sắc ký khí kết hợp với phổ khối, cùng với ELISA đã được phát triển để xác định bisphenol A trong các mẫu thực phẩm và sinh học.

Bisphenol A là hợp chất có khả năng phát huỳnh quang tương đối mạnh – đặc điểm thường được khai thác trong các phương pháp phân tích quang phổ. Trong đó, bước sóng kích thích phổ biến nhất là 275 nm, mặc dù một số nghiên cứu cho thấy BPA có thể được kích thích hiệu quả ở các bước sóng thấp hơn, trong khoảng 224–235 nm, tùy thuộc vào điều kiện phân tích và môi trường mẫu [70]. Ngược lại, bước sóng phát xạ của BPA được sử dụng nhất quán hơn trong các nghiên cứu, thường nằm trong khoảng 300 – 317 nm [71]. Giá trị cụ thể có thể dao động đôi chút tùy theo điều kiện phân tích và cấu hình thiết bị, tuy nhiên vùng bước sóng này đã được xem là đặc trưng cho huỳnh quang phát xạ của BPA.

Kuroda và cộng sự đã nghiên cứu các thông số bước sóng kích thích và phát xạ đối với BPA sau khi dẫn xuất bằng DIB-Cl (4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoyl clorua), lần lượt là 350 nm và 475 nm [72]. Với cặp bước sóng này, giới hạn phát hiện (LOD) thấp, đạt từ 0,04 đến 0,05 ppb, đã được báo cáo bởi

Watanabe và cộng sự [73]. Trong một nghiên cứu khác, Sun và cộng sự ghi nhận LOD lên đến 4,6 ppb [74], cho thấy sự biến thiên đáng kể giữa các phương pháp.

Trong một bài báo khác, Mao và cộng sự sử dụng cặp bước sóng kích thích/phát xạ là 228/316 nm – tương tự như đối với BPA chưa dẫn xuất – khi áp dụng thuốc thử huỳnh quang p-nitrobenzoyl clorua [75]. Tuy nhiên, các bước sóng này có thể chưa được tối ưu hóa cho dạng dẫn xuất, dẫn đến giới hạn phát hiện ở mức 2,7 mg/L, tương đương với mức đặc trưng của BPA chưa dẫn xuất [75].

Phương pháp sắc ký khí kết hợp với phổ khối (GC-MS) cũng được ứng dụng phổ biến để xác định BPA trong cả mẫu thực phẩm và sinh học, nhờ độ phân giải cao và giới hạn phát hiện thấp hơn so với LC-MS. Tuy nhiên, một hạn chế của GC-MS là yêu cầu bước dẫn xuất hóa tương đối phức tạp và tốn thời gian. Mặc dù dẫn xuất hóa không phải là điều kiện bắt buộc trong các phân tích định tính hoặc xác nhận BPA [76], việc định lượng BPA bằng GC-MS mà không dẫn xuất vẫn còn khá hiếm gặp [77].

Trong chế độ ion hóa bằng tác động điện tử (EI), các thuốc thử dẫn xuất phổ biến bao gồm: acetic anhydride (tạo BPA diacetate) [78]; các thuốc thử silyl hóa như BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide), có hoặc không có TMCS (trimethylchlorosilane) [79]; và MtBSTFA (N-(tert-butyl)dimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide) kết hợp với tBDMCS (tert-butyl dimethylchlorosilane) [80].

Trong đa số nghiên cứu, BPA có gắn nhãn đồng vị đã được sử dụng để hiệu chỉnh và đảm bảo độ chính xác cao trong phân tích các mẫu thực phẩm và sinh học bằng GC-MS. Mặc dù một số phương pháp GC-MS ban đầu có giới hạn phát hiện còn khá cao [78], hiện nay hầu hết các phương pháp đều đã đạt độ nhạy tốt, với giới hạn phát hiện dưới mức ppb.

Do BPA hấp thụ ánh sáng UV tương đối yếu nên độ nhạy khi sử dụng phương pháp phát hiện bằng phổ UV không cao, khiến kỹ thuật này ít được áp dụng trong phân tích BPA. So với phát hiện huỳnh quang, giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp UV cao hơn ít nhất 15 lần. Giới hạn định lượng (LOQ) đối với BPA khi sử dụng phát hiện UV ở bước sóng 228 nm dao động từ 5–10 ng/g đến 67 ng/g trong các mẫu thực phẩm [81], trong khi chỉ khoảng 3,7 ng/g khi sử dụng phát hiện huỳnh quang [82]. Đối với mẫu sinh học như huyết thanh người,

LOQ khi sử dụng UV có thể lên tới 150 ng/mL, trong khi với phương pháp huỳnh quang chỉ yêu cầu khoảng 10 ng/mL [83].

1.3.3 So sánh các phương pháp phân tích hàm lượng BPA trong mẫu thực phẩm

Việc lựa chọn phương pháp phân tích phù hợp đóng vai trò then chốt trong việc xác định tình trạng phơi nhiễm BPA trong các mẫu thực phẩm. Các ưu nhược điểm của các phương pháp như HPLC/FLD, HPLC/MS, GC/MS và UV-Vis được trình bày chi tiết trong bảng 1.2. Nhìn chung, với đầu dò MS, cả HPLC và GC đều đưa ra kết quả khá tốt, với độ nhạy cao, có thể xác định được cấu trúc của các chất sản phẩm, tuy nhiên, chi phí vận hành cũng như yêu cầu về mặt kỹ thuật là một vấn đề khác mà cần phải lưu ý đến. Bên cạnh đó, do điều kiện thuận lợi về mặt cơ sở vật chất có sẵn tại nơi làm việc, HPLC/FLD cũng có thể đưa ra kết quả khá tốt, với độ nhạy, độ chính xác cao, việc lựa chọn HPLC/FLD là hoàn toàn phù hợp.

Bảng 1. 2 Bảng so sánh ưu nhược điểm của các phương pháp

Phương pháp	Độ nhạy	Độ chính xác	Thời gian phân tích	Yêu cầu chuẩn bị mẫu	Ưu điểm	Hạn chế
HPLC/FLD	Cao	Cao	Trung bình	Chiết xuất cần thiết	Độ nhạy cao, chọn lọc tốt	Cần thiết bị đắt tiền, cần chuẩn bị mẫu kỹ
HPLC/MS	Rất cao	Rất cao	Nhanh	Chiết xuất cần thiết	Xác định cấu trúc, độ nhạy cực cao	Chi phí cao, yêu cầu kỹ thuật cao
GC/MS	Rất cao	Rất cao	Nhanh	Chiết xuất cần thiết	Độ nhạy cao	Không phù hợp với các mẫu không bay hơi
UV-Vis	Trung bình	Trung bình	Rất nhanh	Chiết xuất cần thiết	Đơn giản, tiết kiệm chi phí	Độ nhạy thấp, chỉ phát hiện khi mẫu đã qua xử lý

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 HÓA CHẤT VÀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1 Đối tượng nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu: Các mẫu cơm, bún, bánh cuốn và cháo được tự chuẩn bị.

Hộp xốp, hộp nhựa đen, hộp nhựa trong được gia công mua ngoài thị trường

- Phạm vi nghiên cứu : Hàm lượng một số hợp chất bisphenol trên thực phẩm có nền tinh bột khi sử dụng các mẫu đồ nhựa, bao bì bảo quản.

Bảng 2. 1: Các loại đồ nhựa, bao bì sử dụng trong nghiên cứu

Tên	Hình ảnh	Nguyên liệu sản xuất chủ yếu
Hộp xốp		Polystyrene (có thể từ Polypropylene, Polyethylene)
Hộp nhựa trong mềm		Polyethylene Terephthalate
Hộp nhựa đen		Polypropylene (đế hộp), Polyethylene Terephthalate (nắp hộp)
Hộp nhựa trong cứng		Polypropylene

2.1.2 Hóa chất và thiết bị

Bảng 2. 2: Danh sách các loại chất chuẩn sử dụng

STT	Tên	Hàm lượng	Xuất xứ
1	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-Isopropylidenediphenol - BPA	99,9%	Sigma, Đức
2	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butane, 4,4'- <i>sec</i> -Butylidenediphenol - BPB	99,9%	Sigma, Đức

3	Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-dichloroethylene - BPC	99,9%	Sigma, Đức
4	4,4'-Ethylidenebisphenol, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethane - BPE	99,9%	Sigma, Đức
5	Bis(4-hydroxyphenyl)methane, 4,4'-Methylenediphenol - BPF	99,9%	Sigma, Đức
6	2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan - BPG	99,9%	Sigma, Đức
7	4,4'-Cyclohexylidenebisphenol - BPZ	99,9%	Sigma, Đức
8	4,4'-Sulfonyldiphenol, BPS, 4-Hydroxyphenyl sulfone, Bis(4-hydroxyphenyl) sulfone - BPS	99,9%	Sigma, Đức
9	4,4'-(1,4-Phenylenediisopropylidene)bisphenol - BPP	99,9%	Sigma, Đức
10	4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane - BPAF	>99%	Sigma, Đức
11	Methanol HPLC	99%	Fisher, Đức
12	Nước HPLC	99%	Fisher, Đức
13	Acetonitrile HPLC	99%	Fisher, Đức
14	Methanol	96%	Trung Quốc
15	Dichlormethane	99%	Trung Quốc
16	Hệ thống HPLC – FLD Thermo Dionex Ultimate 3000		Thermo, Đức
17	Các dụng cụ thủy tinh cốc, bình định mức,...		Trung Quốc
18	Máy ly tâm lạnh		Trung Quốc

2.2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1 Phương pháp mô phỏng phơi nhiễm

Mỗi mẫu thực phẩm có khối lượng cân chính xác 100,00g và được gia nhiệt trước khi tiếp xúc với hai mặt các loại hộp trong các điều kiện khác nhau, nhằm mô phỏng quá trình phơi nhiễm có thể xảy ra trong thực tế. Các yếu tố được thay đổi trong nghiên cứu gồm:

- Thời gian thôi nhiễm: Mẫu thực phẩm được tiếp xúc với hộp ở nhiệt độ ban đầu 100°C trong các khoảng thời gian: 0 phút, 5 phút, 10 phút, 15 phút và 20 phút.
- Loại vật liệu tiếp xúc: Bốn loại hộp nhựa khác nhau được sử dụng để đánh giá mức độ thôi nhiễm.

Sau khi tiếp xúc, mẫu thực phẩm bị thôi nhiễm được thu thập để tiến hành phân tích.



Hình 2. 1 Thí nghiệm mô phỏng thực phẩm tiếp xúc với bao bì nhựa

2.2.2 Phương pháp xử lý mẫu

Quy trình chiết xuất mẫu vật liệu hộp xốp, hộp nhựa và thực phẩm nền tinh bột đã tiếp xúc với các loại bao bì này được thực hiện theo các tiêu chuẩn quy định trong QCVN 12-1:2011/BYT [84]. Cụ thể, Cân 1,0 g mẫu cho vào bình nón 200 ml, thêm 20 ml dicloromethan để hòa tan các chất thôi nhiễm. Khi mẫu hòa tan hoàn toàn, thêm từ từ 100 ml aceton bằng dụng cụ nhỏ giọt, đồng thời lắc đều. Hỗn hợp sau đó được ly tâm 10 phút ở 3000 vòng/phút. Dịch trên thu được đem cô quay đến thể tích khoảng 2 ml. Thêm 10 ml acetonitril, sau đó định mức tiếp bằng nước đến 20 ml. Dịch chiết cuối cùng được lọc qua màng lọc 0,22 μm trước khi phân tích theo điều kiện trong Bảng 2.3.

Đối với các mẫu thực phẩm nền tinh bột đã tiếp xúc với hộp bao bì, quy trình chiết xuất sử dụng dung môi hỗn hợp Dicloromethane: Methanol với tỷ lệ 1:20 (v/v) nhằm mục đích chiết xuất tối đa các hợp chất thôi nhiễm từ bao bì vào thực phẩm. Mẫu thực phẩm được ngâm trong dung môi hỗn hợp này và trải qua quá trình chiết siêu âm để nâng cao hiệu quả chiết xuất. Sau khi quá trình chiết xuất hoàn tất, dịch lỏng thu được được lọc bỏ tạp chất. Phần cặn rắn của mẫu tinh

bột tiếp tục được nghiền nhỏ và ngâm trong dung môi, sau đó lặp lại quá trình chiết xuất thêm ba lần. Tỷ lệ dung môi so với mẫu được duy trì ở mức 20 ml dung môi cho mỗi 1 g chất rắn, nhằm đảm bảo tính đại diện và hiệu quả của quá trình chiết xuất. Dịch lọc thu được sau ba lần chiết xuất được loại bớt dung môi. Sau đó, 10 ml dung dịch chuẩn bisphenol có nồng độ xác định được thêm vào dịch chiết, sau đó điều chỉnh thể tích mẫu lên 100 ml. Cuối cùng, mẫu được lọc qua màng lọc có đường kính lỗ lọc không lớn hơn 0,22 μm trước khi phân tích theo các điều kiện phân tích đã được xác định trong bảng 2.3.

2.2.3 Phương pháp phân tích mẫu bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC)

Bảng 2. 3: Các thông số phân tích

Thông số	Giá trị điều kiện
Pha tĩnh	Cột PerkinElmer, 250x4.6mm, 5 μm
Pha động	Đẳng hệ, ACN/Nước (60/40,v/v)
Tốc độ dòng	1mL/phút
Bước sóng kích thích, bước sóng phát xạ	$\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 313 \text{ nm}$
Nhiệt độ cột	40°C
Nhiệt độ mẫu	25°C
Thể tích tiêm mẫu	1 μL
Thời gian	40 phút
Số lần lặp lại	5

Mẫu sau xử lý được phân tích bằng hệ sắc ký lỏng hiệu năng cao với detector huỳnh quang (HPLC/FLD) nhằm xác định nồng độ một số hợp chất bisphenol bị thôi nhiễm từ các hộp nhựa.

Xác định khoảng tuyến tính và đường chuẩn

Xây dựng đường chuẩn được tiến hành bằng cách chuẩn bị 6 dung dịch chuẩn hỗn hợp bisphenol có nồng độ từ 10 $\mu\text{g/L}$ đến 140 $\mu\text{g/L}$ bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn gốc. Các nồng độ cụ thể được lựa chọn bao gồm 10, 16, 20, 40, 60, 100 và 140 $\mu\text{g/L}$. Mỗi dung dịch được tiêm vào hệ thống HPLC/FLD

để đo tín hiệu huỳnh quang, sau đó dựng đồ thị tương quan giữa tín hiệu thu được và nồng độ các chất bisphenol phân tích [85]. Phương trình hồi quy tuyến tính $y = ax + b$ được xác định với hệ số tương quan tuyến tính R^2 .

Giới hạn phát hiện (LOD), Giới hạn định lượng (LOQ)

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các bisphenol được xác định dựa trên độ lệch chuẩn (SD) của kết quả đo lặp lại 10 lần tại nồng độ chuẩn thấp nhất $10\mu\text{g/L}$ của các bisphenol. LOD có thể xác định dựa vào độ dốc của đường chuẩn và độ lệch chuẩn của tín hiệu đo [85].

$$LOD = 3,3 \times \frac{SD}{a}; LOQ = 10 \times \frac{SD}{a}$$

Trong đó: SD là độ lệch chuẩn của tín hiệu, a là độ dốc của đường chuẩn. Độ lệch chuẩn được tính dựa trên độ lệch chuẩn của mẫu thêm chuẩn ở nồng độ $10\mu\text{g/L}$ LOD, lặp lại thí nghiệm 10 lần.

Độ lặp lại [86]

Để xác định khả năng lặp lại, một mẫu cơm, bún, cháo bất kì được sử dụng làm nền mẫu đại diện với nồng độ thêm chuẩn $10\mu\text{g/L}$, $40\mu\text{g/L}$, $140\mu\text{g/L}$ đo lặp lại 7 lần trong khoảng thời gian ngắn để đảm bảo phân tích sự ổn định của phương pháp. Độ lặp lại (hay độ chụm) thể hiện độ lệch của mỗi kết quả đo riêng lẻ (x_i) so với kết quả trung bình (x_{TB}). Độ lệch chuẩn tương đối (RSD):

$$RSD(\%) = SD \times \frac{100}{x_{TB}}$$

Trong đó: SD là độ lệch chuẩn của tín hiệu, a là độ dốc của đường chuẩn. Độ lệch chuẩn được tính dựa trên độ lệch chuẩn của mẫu thêm chuẩn ở nồng độ $10\mu\text{g/L}$ LOD, lặp lại thí nghiệm 10 lần.

Độ tái lập được tiến hành trên mẫu cơm, bún, cháo bất kì được sử dụng làm nền mẫu đại diện với nồng độ thêm chuẩn $10\mu\text{g/L}$, $40\mu\text{g/L}$, $140\mu\text{g/L}$ đo lặp lại 7 lần với thời gian khác nhau.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Điều kiện chạy phân tích một số bisphenol trên hệ thống HPLC-FLD

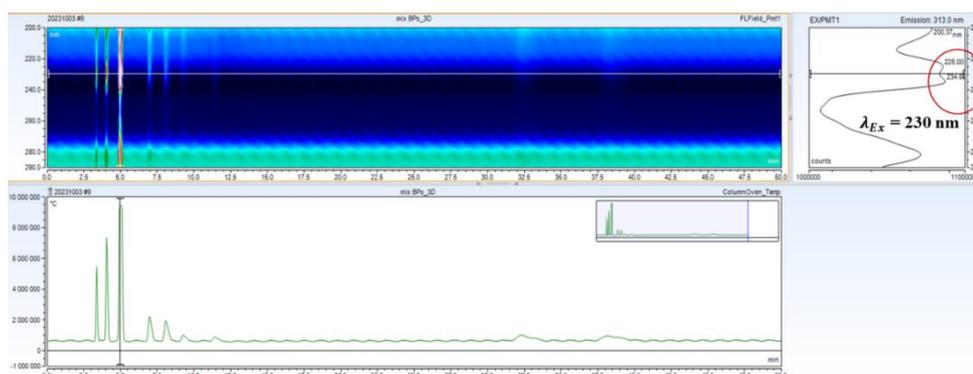
Trước khi tiến hành thử nghiệm trên mẫu, thiết bị cần được tối ưu hóa các điều kiện chuẩn. Mỗi loại thiết bị có các điều kiện tối ưu khác nhau, phụ thuộc vào đặc tính của đối tượng nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, các thiết bị được sử dụng là HPLC-FLD có sẵn trong phòng thí nghiệm.

Các hợp chất được sử dụng trong nghiên cứu đảm bảo độ tinh khiết để làm chất tham chiếu (độ sạch theo HPLC trên 98%). Khảo sát các yếu tố của điều kiện phân tích: hệ dung môi, tỉ lệ phần trăm dung môi dùng làm pha động, tốc độ dòng, thể tích bơm mẫu và bước sóng quan sát và đánh giá dựa trên hình dạng và diện tích tín hiệu để lựa chọn điều kiện phân tích đồng thời các hợp chất.

3.1.1 Xác định bước sóng trên thiết bị HPLC-FLD

Bước sóng kích thích (Excitation Wavelength, λ_{ex}): 230 nm. Bước sóng phát xạ (Emission Wavelength, λ_{em}): Điều chỉnh phù hợp với phổ phát xạ của chất phân tích, thường sử dụng 305–315 nm. Bước sóng phát xạ được chọn là $\lambda_{em} = 313$ nm.

Độ nhạy và cường độ phát hiện: Tối ưu độ khuếch đại tín hiệu để tăng độ nhạy nhưng tránh nhiễu nền.



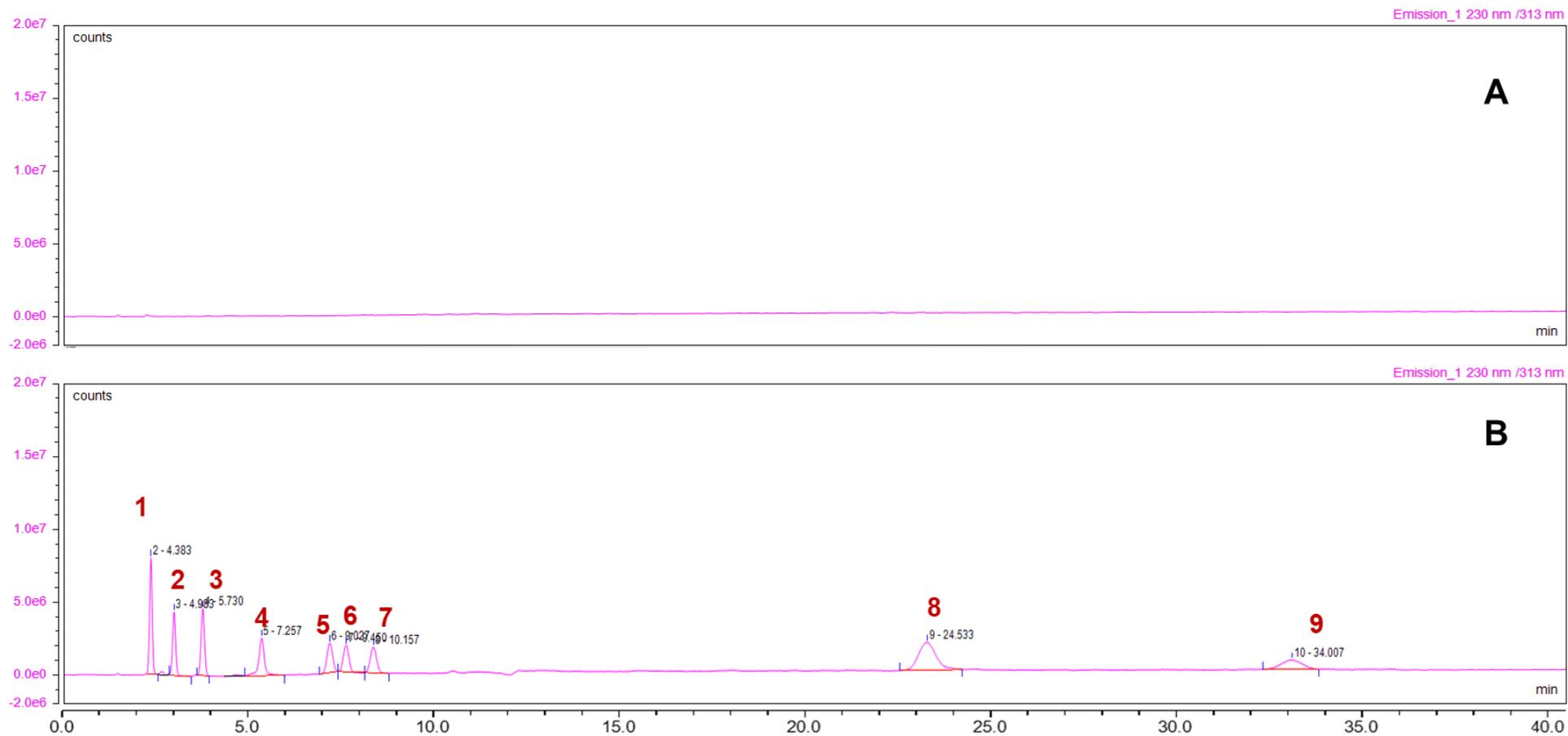
Hình 3. 1: Khảo sát lựa chọn bước sóng kích thích Ex trong dải 200-290 nm, với $\lambda_{Em} = 313$ nm, độ nhạy 7, PMT1

Kết quả phân tích trên hệ thống HPLC-FLD với điều kiện phân tích đã được biểu diễn trên sắc kí đồ trong hình 3.2. Có thể thấy rằng hình dạng và sự phân tách tín hiệu của các chất trên sắc kí đồ tốt, phù hợp để phân tích đồng thời 9 chất tham chiếu. Để xác định ảnh hưởng nhiễu nền lên kết quả phân tích các mẫu com bị

thôi nhiễm, bún bị thối nhiễm, bánh cuốn bị thối nhiễm và cháo bị thối nhiễm các mẫu đối chứng âm được xử lí và phân tích với cùng một điều kiện với các mẫu thực. Sắc kí đồ của các mẫu đối chứng âm được so sánh với sắc kí đồ của mẫu tham chiếu và được biểu diễn trong hình dưới đây. Có thể thấy rằng, trên sắc kí đồ của các mẫu không xuất hiện các tín hiệu khác tại thời gian lưu của các chất tham chiếu như hình 3.3. Vì vậy, điều kiện phân tích đã được tối ưu hóa được đề cập ở bên trên phù hợp để tiến hành phân tích các tinh bột bị thối nhiễm từ các loại hộp khác nhau.

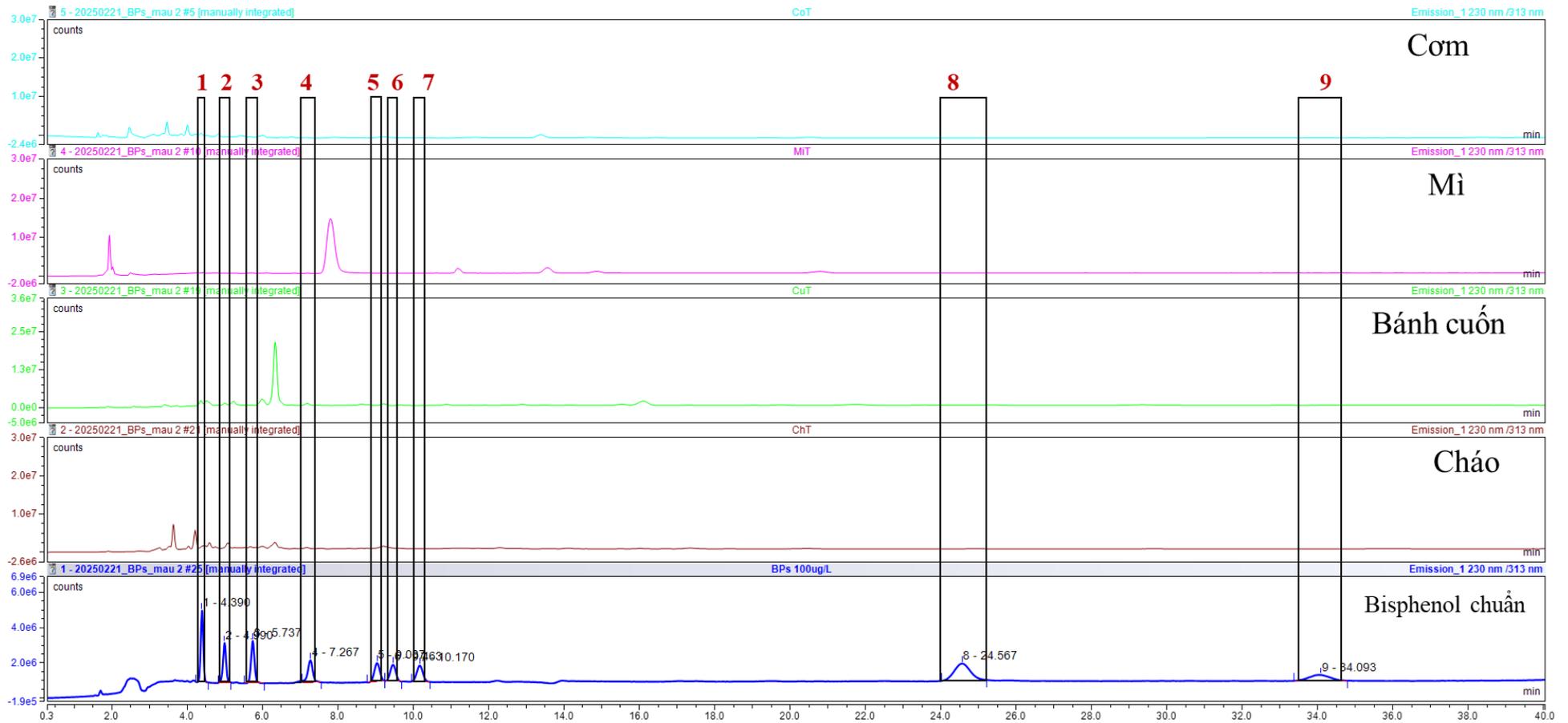
Bảng 3. 1 Thông tin về thời gian lưu, độ sạch theo HPLC-FLD của các chất tham chiếu

Tên chất	Thời gian lưu (phút)
Bisphenol F	4,383
Bisphenol E	4,938
Bisphenol A	5,730
Bisphenol B	7,257
Bisphenol AF	8,990
Bisphenol C	9,450
Bisphenol Z	10,157
Bisphenol P	24,533
Bisphenol G	34,007



Hình 3. 2: Sắc kí đồ các chất chuẩn bisphenol trên HPLC – FLD

Sắc ký đồ của mẫu trắng (A) và mẫu chuẩn BPs (B) với BPF (1), BPE (2), BPA (3), BPB (4), BPAF (5), BPC (6), BPZ (7), BPG (8) và BPP (9)



Hình 3.3 Sắc ký đồ thể hiện ảnh hưởng nhiều nền lên kết quả phân tích

Sắc ký đồ ảnh hưởng của mẫu tinh bột và mẫu chuẩn BPs với BPF (1), BPE (2), BPA (3), BPB (4), BPAF (5), BPC (6), BPZ (7), BPG (8) và BPP (9)

3.1.2. Thẩm định phương pháp định lượng

3.1.2.1. Phương trình đường chuẩn

Đường chuẩn của các bisphenol được xây dựng với 7 điểm có nồng độ trong khoảng 10 – 140 ppm. Các thông số thiết bị được sử dụng theo điều kiện đã lựa chọn trong bảng 2.3. Kết quả thu được cho thấy phương trình đường chuẩn được trình bày trong Bảng và biểu diễn trong Phụ lục. Hệ số tương quan tuyến tính R^2 của các phương trình nằm trong khoảng $0,99 < R^2 \leq 1,00$, cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ tín hiệu và nồng độ chất chuẩn, đảm bảo độ tin cậy của phép đo mẫu.

Bảng 3. 2: Phương trình đường chuẩn của các chất

STT	Tên	Phương trình	R^2	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
1	Bisphenol A	$y = 2700,9x - 9533,5$	0,9954	0,943	3,009
2	Bisphenol B	$y = 1962,5x - 3557,1$	0,9943	1,001	3,193
3	Bisphenol C	$y = 1566,9x + 6185,3$	0,9941	1,080	3,445
4	Bisphenol E	$y = 2310,3x - 4260,9$	0,9962	1,092	3,485
5	Bisphenol F	$y = 3648,4x - 5378,9$	0,9951	0,966	3,083
6	Bisphenol G	$y = 2404,4x - 854,37$	0,9987	0,969	3,091
7	Bisphenol AF	$y = 1694,5x + 4963,6$	0,9964	0,269	0,859
8	Bisphenol Z	$y = 1706,5x + 5020,9$	0,9984	0,476	1,518
9	Bisphenol P	$y = 6014,7x - 14319$	0,9948	0,753	2,401

3.1.2.2. Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của các bisphenol được xác định dựa trên độ lệch chuẩn (SD) của kết quả đo lặp lại 10 lần tại nồng độ chuẩn thấp nhất của các bisphenol. Kết quả được trình bày trong bảng 3.2. Giá trị LOD của các bisphenol dao động trong khoảng 0,269 - 1,092 $\mu\text{g/L}$, tương ứng

với LOQ từ 0,859 - 3,485 μ g/L. Những giá trị này cho thấy phương pháp HPLC-FLD có độ nhạy cao, cho phép phân tích bisphenol ở nồng độ rất thấp.

3.1.2.3. Độ lặp lại và độ tái lặp

Để xác định khả năng lặp lại, một mẫu cơm, bún, cháo bất kì được sử dụng làm nền mẫu đại diện với nồng độ thêm chuẩn 10,0 μ g/mL để đảm bảo phân tích được tất cả các bisphenol lựa chọn. Kết quả trình bày trong bảng 3.4. Giá trị RSD% thể hiện khả năng lặp lại của phép đo. Với RSD% < 2,20% cho thấy phương pháp có độ lặp lại cao, phù hợp với tiêu chuẩn quốc gia TCVN 10643:2014 (dựa trên AOAC 999.11) đã quy định.

Theo tiêu chuẩn quốc gia TCVN 10643:2014, được xây dựng dựa trên phương pháp AOAC 999.11, yêu cầu về độ lặp lại được quy định nghiêm ngặt nhằm đảm bảo tính chính xác và độ tin cậy trong phân tích dư lượng hóa chất hoặc chất gây ô nhiễm trong thực phẩm. Việc đạt được giá trị RSD% nhỏ hơn 2,20% chứng tỏ phương pháp phân tích bisphenol áp dụng trong nghiên cứu này đáp ứng đầy đủ các tiêu chí kỹ thuật đã đề ra, đảm bảo chất lượng và tính chặt chẽ trong kiểm nghiệm thực phẩm.

Mặc dù tiêu chuẩn này không đề cập trực tiếp đến bisphenol, nhưng vẫn thể hiện việc áp dụng các phương pháp phân tích hóa học trong kiểm tra an toàn thực phẩm. Trong phân tích bisphenol, các phòng thí nghiệm thường sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp với đầu dò huỳnh quang (HPLC-FLD) hoặc đầu dò khối phổ (HPLC-MS/MS) nhằm đạt được độ nhạy và độ chính xác cao.

Tương tự, độ tái lặp được tiến hành trên mẫu cơm với nồng độ thêm chuẩn 10 μ g/mL với thời gian phân tích khác nhau (từ ngày 1 đến ngày 6). Giá trị RSD% thể hiện khả năng tái lặp phép đo được tính toán và hiển thị trong bảng 3.2. Các giá trị RSD% dao động từ 0,852 – 3,473%. Mặc dù giá trị này cao hơn độ lặp lại nhưng vẫn nằm trong giới hạn cho phép theo quy định của tiêu chuẩn quốc gia TCVN 10643:2014 (dựa trên AOAC 999.11).

Bảng 3. 3: Kết quả độ đánh giá độ lặp lại trên nền mẫu com

Đơn vị: µg/L

TN	BPA			BPB			BPC			BPE			BPF		
	10	60	140	10	60	140	10	60	140	10	60	140	10	60	140
1	10,13	60,17	140,87	9,53	60,1	140,21	10,94	59,41	140,5	9,54	59,85	140,75	10,05	59,9	140,33
2	10,32	59,78	140,18	9,57	60,23	140,37	9,61	59,26	140,07	9,98	59,69	140,01	9,66	59,9	141,67
3	9,94	59,93	141,17	9,9	60,07	140,62	9,40	59,35	138,06	9,91	60,03	140,28	9,99	59,81	139,94
4	10,13	60,1	140,53	9,91	60,96	140,32	9,16	60,29	139,25	10,02	59,85	140,99	9,96	59,89	140,66
5	10,07	59,85	139,36	9,97	59,21	139,71	9,38	60,27	140,81	10,04	60,43	139,94	10,00	59,53	140,28
6	10,19	59,85	139,81	10,07	59,96	140,58	9,27	59,93	141,36	9,82	61,67	140,66	9,96	60,22	140,99
TB	10,130	59,947	140,320	9,825	60,088	139,960	9,627	59,752	140,008	9,885	60,253	140,438	9,937	59,875	140,645
SD	0,126	0,155	0,674	0,222	0,560	0,354	0,661	0,471	1,190	0,187	0,739	0,426	0,140	0,221	0,616
RSD%	1,244	0,259	0,480	2,257	0,932	0,253	6,863	0,789	0,850	1,893	1,227	0,303	1,404	0,369	0,438
TN	BPG			BPAF			BPZ			BPP					
	10	60	140	10	60	140	10	60	140	10	60	140			
1	9,62	59,81	140,49	10,05	60,38	140,40	9,52	59,85	140,76	10,03	59,82	140,27			
2	10,29	60,12	140,94	10,15	60,2	140,30	10,01	59,89	140,1	9,89	60,26	140,54			
3	9,99	59,83	140,56	10,25	60,52	140,46	9,89	59,87	140,85	9,97	59,99	140,87			
4	9,87	60,00	139,44	10,38	60,96	139,03	9,88	60,5	139,93	9,91	59,91	140,82			
5	9,89	60,35	139,5	10,02	60,31	139,54	9,81	60,87	139,94	9,96	58,16	140,45			
6	9,82	60,44	140,81	10,38	60,16	140,27	9,93	59,54	141,37	10,02	57,01	141,54			
TB	9,913	60,092	140,290	10,205	60,422	140,000	9,840	60,087	140,492	9,963	59,192	140,748			
SD	0,221	0,263	0,656	0,158	0,294	0,581	0,170	0,495	0,591	0,056	1,305	0,449			
RSD%	2,233	0,437	0,468	1,547	0,486	0,415	1,727	0,824	0,421	0,567	2,204	0,319			

Bảng 3. 4 Kết quả độ đánh giá độ tái lập trên nền mẫu com

Đơn vị: $\mu\text{g/L}$

STT	BPA	BPB	BPC	BPE	BPF	BPG	BPAF	BPZ	BPP
1	10,49	9,68	10,83	9,72	9,8	9,53	10,17	10,22	10,17
2	9,96	10,2	11,62	10,24	9,38	10,04	10,08	10,29	9,84
3	10,01	10,33	11,42	10,21	10,08	10,29	10,16	9,88	9,86
4	9,67	9,64	10,9	10,27	10,25	9,64	10,14	10,1	10,43
5	10,46	9,54	11,71	10,42	10,2	9,4	10,07	10,08	9,78
6	9,93	9,56	11,26	9,45	9,69	9,79	10,02	10,2	10,2
TB	10,09	9,83	11,29	10,05	9,90	9,78	10,11	10,13	10,05
SD	0,300	0,319	0,345	0,348	0,308	0,309	0,086	0,152	0,240
RSD%	2,990	3,250	3,274	3,473	3,112	3,153	0,852	1,503	2,394

3.2 Kết quả phân tích hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu nhựa

Hàm lượng của 9 chất tham chiếu trong các mẫu hộp nhựa được định lượng và biểu diễn trong bảng 3.5 và bảng 3.6.

Các mẫu hộp xốp trắng có sự hiện diện của nhiều loại bisphenol, đặc biệt là BPA, với hàm lượng dao động từ $25,166 \pm 2,155 \mu\text{g/cm}^2$ đến $29,203 \pm 4,975 \mu\text{g/cm}^2$. Các loại bisphenol khác như BPF, BPE, BPAF, BPC, BPZ và BPG cũng được phát hiện với mức độ khá đồng đều trong các mẫu, mặc dù một số hợp chất không được phát hiện ở tất cả các mẫu. Hộp nhựa trong mềm có hàm lượng bisphenol cao hơn đáng kể so với hộp xốp trắng, đặc biệt là BPA, với mức độ rất cao, từ $375,742 \pm 37,266 \mu\text{g/cm}^2$ đến $436,443 \pm 52,367 \mu\text{g/cm}^2$. Ngoài BPA, các loại bisphenol khác như BPF, BPE và BPAF cũng được phát hiện với mức độ cao, với giá trị dao động từ $0,329 \pm 0,026 \mu\text{g/cm}^2$ đến $0,571 \pm 0,050 \mu\text{g/cm}^2$ đối với BPF và từ $2,276 \pm 0,302 \mu\text{g/cm}^2$ đến $2,788 \pm 0,319 \mu\text{g/cm}^2$ đối với BPE.

Bảng 3. 5 Hàm lượng một số bisphenol trong hộp xốp trắng và hộp nhựa trong mềm

Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Mẫu	Kí hiệu	BPF	BPE	BPA	BPB	BPAF	BPC	BPZ	BPG	BPP
Hộp xốp trắng	HXT1	$0,380 \pm 0,045$	$0,305 \pm 0,026$	$25,166 \pm 2,155$	-	$1,294 \pm 0,060$	$0,785 \pm 0,052$	$19,668 \pm 2,857$	-	$3,163 \pm 0,077$
	HXT2	$0,421 \pm 0,034$	$0,302 \pm 0,029$	$25,361 \pm 3,192$	-	$1,367 \pm 0,051$	$0,831 \pm 0,086$	$19,529 \pm 2,250$	-	$3,327 \pm 0,153$
	HXT3	$0,425 \pm 0,037$	$0,314 \pm 0,026$	$28,685 \pm 0,604$	-	$1,595 \pm 0,199$	$0,841 \pm 0,085$	$21,898 \pm 1,965$	-	$3,471 \pm 0,293$
	HXT4	$0,407 \pm 0,060$	$0,298 \pm 0,014$	$27,110 \pm 1,932$	-	$1,462 \pm 0,185$	$0,810 \pm 0,020$	$19,074 \pm 1,349$	-	$3,334 \pm 0,276$
	HXT5	$0,449 \pm 0,042$	$0,329 \pm 0,037$	$29,203 \pm 4,975$	-	$1,647 \pm 0,159$	$0,822 \pm 0,120$	$18,338 \pm 0,342$	-	$3,004 \pm 0,149$
Hộp nhựa trong mềm	HNT1	$0,411 \pm 0,046$	$2,443 \pm 0,241$	$423,257 \pm 11,216$	-	$4,290 \pm 0,821$	$27,587 \pm 1,459$	-	$4,121 \pm 0,352$	$46,480 \pm 5,873$
	HNT2	$0,401 \pm 0,016$	$2,788 \pm 0,319$	$391,371 \pm 15,448$	-	$4,088 \pm 0,396$	$27,042 \pm 2,931$	-	$4,121 \pm 0,352$	$32,870 \pm 0,625$
	HNT3	$0,453 \pm 0,049$	$2,538 \pm 0,214$	$406,972 \pm 58,636$	-	$3,934 \pm 0,065$	$27,498 \pm 3,374$	-	$3,552 \pm 0,452$	$32,105 \pm 2,572$
	HNT4	$0,329 \pm 0,026$	$2,276 \pm 0,302$	$375,742 \pm 37,266$	-	$3,751 \pm 0,309$	$27,212 \pm 3,157$	-	$4,743 \pm 0,393$	$33,506 \pm 2,565$
	HNT5	$0,571 \pm 0,050$	$2,629 \pm 0,399$	$436,443 \pm 52,367$	-	$4,411 \pm 0,616$	$27,949 \pm 1,407$	-	$3,828 \pm 0,477$	$31,721 \pm 1,569$

Bảng 3. 6 Hàm lượng một số bisphenol trong hộp nhựa trong cứng và hộp nhựa đen

Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Mẫu	Kí hiệu	BPF	BPE	BPA	BPB	BPAF	BPC	BPZ	BPG	BPP
Hộp nhựa trong cứng	HNC1	$0,447 \pm 0,025$	$1,495 \pm 0,235$	$313,873 \pm 27,523$	-	$4,092 \pm 0,341$	$26,453 \pm 1,165$	-	$1,894 \pm 0,105$	$4,914 \pm 0,714$
	HNC2	$0,501 \pm 0,051$	$1,132 \pm 0,095$	$342,325 \pm 13,048$	-	$4,362 \pm 0,460$	$25,610 \pm 1,896$	-	$1,510 \pm 0,095$	$4,449 \pm 0,173$
	HNC3	$0,694 \pm 0,067$	$1,530 \pm 0,144$	$321,529 \pm 33,444$	-	$4,443 \pm 0,215$	$27,788 \pm 1,183$	-	$2,088 \pm 0,185$	$4,289 \pm 0,364$
	HNC4	$0,403 \pm 0,044$	$0,967 \pm 0,065$	$300,215 \pm 53,354$	-	$3,999 \pm 0,462$	$26,849 \pm 3,538$	-	$1,595 \pm 0,042$	$3,725 \pm 0,147$
	HNC5	$0,622 \pm 0,067$	$1,316 \pm 0,033$	$322,600 \pm 16,160$	-	$4,229 \pm 0,627$	$25,244 \pm 2,507$	-	$2,298 \pm 0,214$	$4,549 \pm 0,388$
Hộp nhựa đen	HND1	$0,093 \pm 0,004$	$0,965 \pm 0,091$	$47,941 \pm 2,623$	-	$4,322 \pm 0,349$	-	-	-	-
	HND2	$0,098 \pm 0,007$	$0,702 \pm 0,062$	$47,405 \pm 3,944$	-	$4,191 \pm 0,691$	-	-	-	-
	HND3	$0,112 \pm 0,012$	$0,838 \pm 0,085$	$46,416 \pm 5,254$	-	$3,962 \pm 0,221$	-	-	-	-
	HND4	$0,084 \pm 0,015$	$0,589 \pm 0,098$	$48,694 \pm 2,546$	-	$3,861 \pm 0,242$	-	-	-	-
	HND5	$0,075 \pm 0,004$	$0,785 \pm 0,058$	$47,777 \pm 4,975$	-	$4,085 \pm 0,239$	-	-	-	-

Bảng 3.6 cho thấy rằng hộp nhựa trong mềm có xu hướng giải phóng nhiều bisphenol hơn, đặc biệt là BPA, so với hộp xốp trắng.

Trong các mẫu hộp nhựa trong cứng, hàm lượng BPA dao động từ $300,215 \pm 53,354 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $342,325 \pm 13,048 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, thấp hơn so với hộp nhựa trong mềm nhưng vẫn khá cao. Các hợp chất khác như BPF và BPE cũng có mặt, với hàm lượng dao động từ $0,403 \pm 0,044 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $0,694 \pm 0,067 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đối với BPF và từ $0,967 \pm 0,065 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $1,530 \pm 0,144 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đối với BPE. Sự hiện diện của các bisphenol này cho thấy rằng hộp nhựa trong cứng cũng có thể góp phần vào sự phơi nhiễm các hợp chất bisphenol vào thực phẩm.

Hộp nhựa đen có hàm lượng bisphenol thấp nhất trong các loại hộp, với mức độ của BPA dao động từ $46,416 \pm 5,254 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $48,694 \pm 2,546 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Các bisphenol khác như BPF và BPE có hàm lượng thấp hơn nhiều, từ $0,075 \pm 0,004 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $0,112 \pm 0,012 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đối với BPF và từ $0,589 \pm 0,098 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đến $0,965 \pm 0,091 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ đối với BPE. Sự hiện diện của bisphenol trong hộp nhựa đen mặc dù thấp nhưng vẫn đáng chú ý.

Kĩ thuật phân tích thành phần chính (Principal Components Analysis - PCA) là một thuật toán thống kê được sử dụng rộng rãi nhất trong việc giảm kích thước của một tập dữ liệu. Phương pháp PCA được giới thiệu lần đầu tiên bởi Karl Pearson vào năm 1901, được Harold Hotelling phát triển độc lập và đặt tên vào những năm 1930. Ý tưởng chính của phương pháp PCA là giảm kích thước của một tập dữ liệu gồm số lượng biến lớn, nhưng đồng thời cũng giữ lại càng nhiều càng tốt thông tin trong tập dữ liệu. Sự giảm thiểu này đạt được bằng cách chuyển đổi thành một tập hợp các biến mới, các thành phần chính (PC) được xác định bằng sự kết hợp tuyến tính các biến ban đầu trong dữ liệu. Các PC được chọn sao cho chúng không có mối liên hệ với nhau và chúng được sắp xếp sao cho thành phần đầu tiên biểu diễn được nhiều thông tin nhất có thể trong dữ liệu và tỉ lệ này giảm dần ở các PC tiếp theo. Phương pháp PCA sử dụng phép biến đổi trực giao để biến đổi một tập hợp dữ liệu từ một không gian nhiều chiều sang một không gian mới ít chiều hơn (2 hoặc 3 chiều) nhằm tối ưu hóa việc thể hiện sự biến thiên của dữ liệu [87]. Trong nghiên cứu này, PCA được sử dụng để tìm ra mối quan hệ giữa thành phần hóa học chính của các loại hộp xốp, nhựa và xu

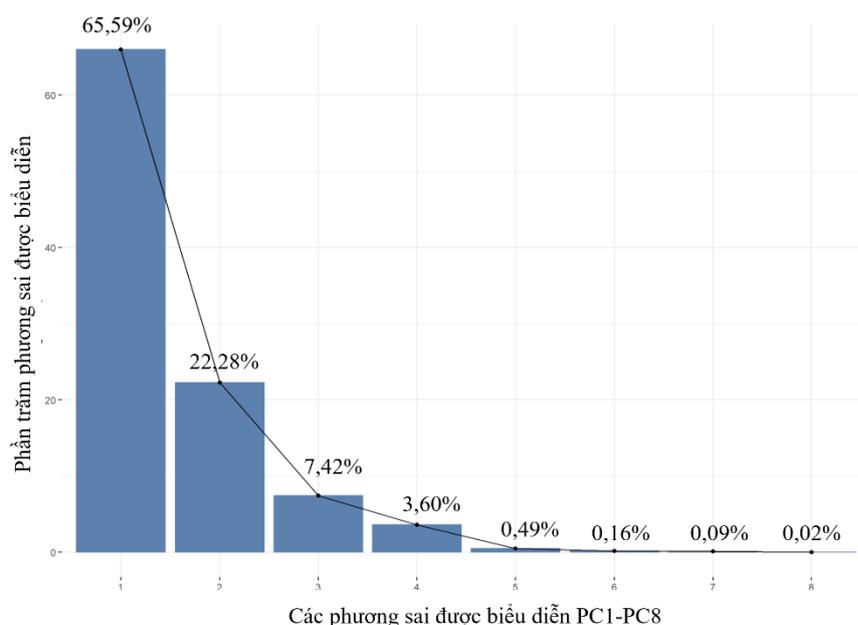
hướng thổi nhiễm các hợp chất bisphenol vào mẫu tinh bột, phân loại dữ liệu và chỉ ra những thành phần đặc trưng cho từng nhóm.

Biểu đồ sụt giảm phương sai (scree plot) là một công cụ quan trọng trong phân tích thành phần chính (PCA) để nhận biết được mức độ quan trọng của mỗi thành phần chính (Principal Component - PC) trong việc giải thích phương sai của dữ liệu. Biểu đồ sụt giảm phương sai (scree plot) cho thấy tỉ lệ phương sai mà mỗi PC được giải thích giảm dần theo thứ tự dữ liệu từ PC đầu tiên đến PC cuối cùng (PC). Khuỷu tay (elbow) trong scree plot là điểm mà sau đó, tỷ lệ phương sai giải thích của các PC giảm đáng kể và nhanh chóng trở nên gần như phẳng. Điểm này thường là dấu hiệu cho thấy số lượng các thành phần chính cần thiết để giải thích một phần lớn phương sai trong dữ liệu [88].

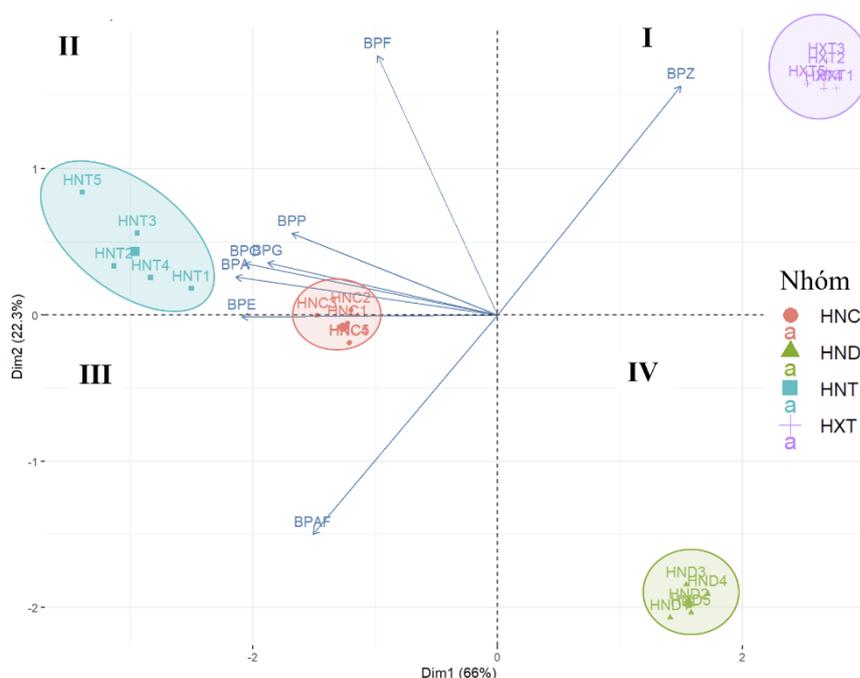
Khuỷu tay đánh dấu vị trí mà các PC tiếp theo không còn đóng góp nhiều vào việc giải thích phương sai. Trong biểu đồ hình 3.3, thấy khoảng 65% phương sai được giải thích ở PC1, theo sau là PC2 và PC3 với tỉ lệ phương sai được biểu diễn giảm nhanh chóng xuống lần lượt hơn 22% và 7%. Khi nhìn vào biểu đồ, bạn sẽ nhận thấy sự giảm dần mạnh mẽ của tỷ lệ phương sai giải thích từ PC1 đến PC3, và sau đó các giá trị tiếp theo trở nên không đáng kể. Khuỷu tay xuất hiện ở đây sau PC2, vì từ PC3 trở đi, tỷ lệ phương sai giảm dần mà không có sự đóng góp đáng kể.

Khuỷu tay thường là điểm quyết định số lượng các PC cần thiết cho phân tích. Tổng tỷ lệ phương sai giải thích của PC1 và PC2 đạt hơn 87%, ta có thể lựa chọn chỉ sử dụng hai thành phần chính này để biểu diễn và phân tích dữ liệu mà không mất quá nhiều thông tin quan trọng. Vậy có thể sử dụng hai PC này để biểu diễn và phân tích toàn bộ dữ liệu.

Trong khi biểu đồ phân tán hai chiều cho phép trực quan hóa sự phân bố và sự phân nhóm mẫu trong không gian hai chiều mới theo kỹ thuật giảm chiều dữ liệu thì biểu đồ tải cho thấy cường độ ảnh hưởng của từng yếu tố khảo sát lên các PC dưới dạng vector. Tuy nhiên, biểu đồ kép có thể được sử dụng để thể hiện trực quan cả hai dữ liệu trên cùng lúc trên một biểu đồ. Theo biểu đồ ở hình dưới đây, PC1 (trục hoành) biểu diễn ảnh hưởng dương đáng kể đối với tất cả chín yếu tố (tương ứng với 9 hợp chất tham chiếu) trong khi có sự khác biệt đáng chú ý về ảnh hưởng của các tham số này đối với PC2 (trục tung).



Hình 3. 3 Biểu đồ sụt giảm phương sai của các thành phần chính (PC1 đến PC8)



Hình 3. 4 Biểu đồ kép PCA của các mẫu hộp với các chất tham chiếu

Từ hình trên có thể thấy, nhóm hộp nhựa đen (HND) nằm ở góc phần tư IV, đối diện với góc phần tư II nơi tập trung nhóm hộp nhựa trong mềm (HNT) và vector đại diện cho BPA. Do đó, BPA được coi đồng thời là chất chỉ thị dương của nhóm HNT và chất chỉ thị âm của nhóm HND. Điều này có thể được minh chứng bằng dữ liệu hàm lượng trong bảng số liệu. Hàm lượng BPA ở nhóm HNT

dao động trong khoảng từ 375,742 đến 436,443 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, cao nhất so với các nhóm khác và khác biệt rõ rệt so với nhóm HND, trong đó BPA chỉ dao động từ 46,416 đến 48,694 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Trong khi đó, nhóm hộp xốp trắng (HXT) có thể được đặc trưng bởi sự hiện diện đồng thời của hai chất BPZ và BPAF. Hàm lượng BPZ ở nhóm HXT dao động từ 18,338 đến 21,898 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, cao hơn đáng kể so với hàm lượng ở các nhóm còn lại, cho thấy vai trò đại diện của hợp chất này đối với nhóm HXT. Tương tự, nhóm hộp nhựa trong cứng (HNC) được đặc trưng bởi sự hiện diện của BPC và BPG, với hàm lượng BPC trung bình 26,389 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ và BPG trung bình 1,877 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Ngoài ra, tất cả các chỉ số bisphenol, đặc biệt là BPA, BPZ và BPAF, có thể được coi là chỉ thị âm của nhóm HND, do nhóm này được xác định ở vị trí xa nhất về phía âm của trục hoành (Dim1), tách biệt với các nhóm còn lại. Biểu đồ cũng cho thấy sự khác biệt rõ rệt về hàm lượng BPA và các hợp chất liên quan giữa bốn nhóm mẫu, từ đó khẳng định vai trò phân biệt của các chất này đối với từng nhóm vật liệu.

Nhìn chung, hàm lượng của phần lớn các bisphenol cao hơn rõ rệt ở các nhóm hộp nhựa trong mềm và nhựa trong cứng, cho thấy mối liên quan giữa tính chất vật liệu và khả năng phát thải hóa chất. Phát hiện này phù hợp với các nghiên cứu trước đây cho thấy các sản phẩm nhựa trong, đặc biệt là khi tiếp xúc nhiệt hoặc lâu dài, có xu hướng giải phóng BPA và các bisphenol khác với nồng độ cao hơn. Kết quả này cho thấy sự cần thiết phải kiểm soát chất lượng và giám sát hóa chất trong bao bì thực phẩm, đặc biệt là hộp nhựa trong mềm và cứng, nhằm đảm bảo an toàn cho sức khỏe người tiêu dùng. Phát hiện này khẳng định khả năng phân biệt và kiểm soát chất lượng của các nhóm mẫu nghiên cứu. Kết hợp với các dữ liệu sinh học và hóa học liên quan đã được công bố, kết quả nghiên cứu góp phần làm sáng tỏ vai trò của các chỉ số BPZ, BPF, BPAF và BPE trong việc đặc trưng, phân loại và đánh giá chất lượng các nhóm mẫu.

Dựa trên biểu đồ PCA, có thể thấy vector BPA hướng về phía bên trái đồ thị, gần với nhóm HNT, cho thấy BPA là một biến có ảnh hưởng tích cực đối với nhóm mẫu này. Hàm lượng BPA trong nhóm HNT cao hơn rõ rệt so với các nhóm khác, và sự khác biệt này được minh họa rõ qua biểu đồ hộp sau đây. Điều này

xác nhận rằng BPA là yếu tố quan trọng trong việc đặc trưng hóa nhóm HNT. Ảnh hưởng của BPA đối với sự phân tách nhóm mẫu cũng phản ánh sự liên kết giữa biến này và các hợp chất đặc trưng có trong nhóm HNT. Sự hiện diện và hàm lượng cao của BPA trong nhóm HNT có thể liên quan đến các đặc điểm sinh hóa, nguồn gốc hoặc quy trình xử lý đặc thù của nhóm này. Ngược lại, các nhóm HNC, HND và HXT nằm ở phía đối diện, xa khỏi hướng vector BPA, cho thấy BPA có ảnh hưởng tiêu cực đối với các nhóm này. Đặc biệt, nhóm HND và HXT có hàm lượng BPA thấp nhất, điều này càng làm rõ vai trò phân loại của BPA trong việc phân biệt nhóm HNT với các nhóm còn lại. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giả thuyết rằng các hợp chất đại diện của nhóm HNT bị ảnh hưởng bởi BPA và có xu hướng thay đổi đồng bộ với biến này. Vì vậy, BPA không chỉ là một biến quan trọng trong mô hình PCA mà còn có thể được sử dụng như một chỉ thị hóa học để nhận diện và kiểm soát chất lượng các mẫu thuộc nhóm HNT.

3.3 Phân tích mẫu nền tinh bột

Hàm lượng một số bisphenol được phát hiện trong các mẫu bún, cơm, bánh cuốn, cháo khi tiếp xúc với hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thể hiện ở bảng 3.7.

Kết quả phân tích cho thấy BPA là chất thôi nhiễm phổ biến nhất trong cả hai loại bao bì thực phẩm được khảo sát, gồm hộp xốp và hộp nhựa trong cứng. BPA xuất hiện trong hầu hết các mẫu thực phẩm, với nồng độ trong hộp xốp cao hơn đáng kể so với hộp nhựa. Đặc biệt, ở mẫu cơm và cháo, hàm lượng BPA trong hộp xốp dao động từ khoảng 38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến hơn 79 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cao vượt trội so với các loại thực phẩm khác. Trong khi đó, đối với hộp nhựa, hàm lượng BPA trong các mẫu cơm và cháo cũng ghi nhận xu hướng tăng theo thời gian nhưng ở mức thấp hơn, từ khoảng 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Riêng mẫu bún, hàm lượng BPA ổn định quanh mức 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và không biến động đáng kể theo thời gian, cho thấy mức thôi nhiễm thấp và ổn định. Ngoài BPA, các hợp chất khác như BPZ và BPE cũng được phát hiện nhưng xuất hiện có chọn lọc và tùy thuộc vào loại bao bì cũng như đặc tính của thực phẩm. BPZ chỉ được tìm thấy trong hộp xốp đựng bánh cuốn và cháo, với nồng độ cao đáng kể, đặc biệt là trong bánh cuốn (lên đến gần 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sau 20 phút). Điều này cho thấy BPZ có khả năng thôi nhiễm mạnh trong môi trường có độ ẩm cao và có thể chứa chất béo. Trong khi đó, BPE chỉ xuất hiện

trong hộp nhựa đựng cơm và cháo, với nồng độ tăng dần theo thời gian tiếp xúc, từ khoảng 0,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ đến hơn 7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sau 20 phút.

Xu hướng thôi nhiễm theo thời gian cũng được ghi nhận rõ nét trong hầu hết các mẫu. Các hợp chất có xu hướng thôi nhiễm mạnh hơn khi thời gian tiếp xúc kéo dài, đặc biệt ở các mẫu thực phẩm nóng hoặc chứa nhiều nước như cháo và cơm. Điều này phù hợp với cơ chế khuếch tán chất thôi nhiễm từ vật liệu bao bì vào thực phẩm dưới tác động của nhiệt độ và thời gian. Ngược lại, những thực phẩm có nhiệt độ thấp hơn hoặc ít ẩm, như bún, cho thấy mức thôi nhiễm thấp và không biến đổi nhiều.

Bảng 3. 7: Hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu thức ăn đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng

Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu

Mẫu tinh bột	Thời gian (phút)	Hộp xốp		Hộp nhựa trong cứng	
		BPA	BPZ	BPA	BPE
Bún	5	5,154 \pm 1,019	-	1,027 \pm 0,001	-
	10	5,141 \pm 1,046	-	1,024 \pm 0,001	-
	15	5,180 \pm 1,025	-	1,045 \pm 0,004	-
	20	5,159 \pm 1,012	-	1,029 \pm 0,001	-
Cơm	5	65,476 \pm 1,029	-	7,835 \pm 0,086	0,630 \pm 0,056
	10	65,448 \pm 3,058	-	7,728 \pm 0,062	0,589 \pm 0,076
	15	65,479 \pm 4,044	-	8,819 \pm 0,084	1,018 \pm 0,095
	20	65,522 \pm 2,022	-	8,775 \pm 0,065	1,3433 \pm 0,056
Bánh cuốn	5	6,367 \pm 0,502	21,054 \pm 1,511	2,281 \pm 0,138	-
	10	6,595 \pm 0,834	29,924 \pm 1,601	3,410 \pm 0,197	-
	15	6,752 \pm 0,559	29,945 \pm 1,504	3,916 \pm 0,146	-
	20	6,740 \pm 0,671	29,999 \pm 1,655	3,939 \pm 0,065	-
Cháo	5	38,304 \pm 1,119	6,613 \pm 1,021	5,119 \pm 1,360	3,163 \pm 0,635
	10	59,861 \pm 1,14	12,689 \pm 2,088	10,874 \pm 0,904	5,326 \pm 0,665
	15	79,217 \pm 1,908	13,600 \pm 1,569	10,889 \pm 1,291	6,471 \pm 0,379
	20	78,340 \pm 1,984	15,577 \pm 1,060	10,849 \pm 2,761	7,334 \pm 0,442

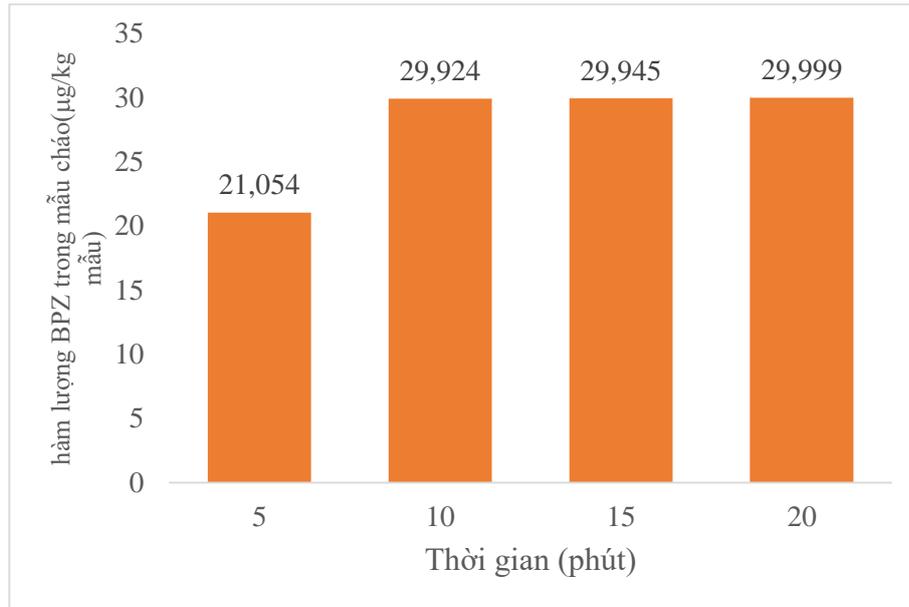
Bảng 3. 8: Hàm lượng một số bisphenol trong các mẫu thức ăn đựng trong hộp nhựa đen, hộp nhựa trong mềm

Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu

Mẫu tinh bột	Thời gian (phút)	Hộp nhựa đen	Hộp nhựa trong mềm		
		BPA	BPA	BPE	BPC
Bún	5	1,037 \pm 0,905	3,399 \pm 0,065	0,511 \pm 0,035	-
	10	1,039 \pm 0,083	3,422 \pm 0,083	0,477 \pm 0,023	-
	15	1,051 \pm 0,464	3,721 \pm 0,540	0,824 \pm 0,123	-
	20	1,029 \pm 0,002	3,631 \pm 0,264	1,088 \pm 0,073	-
Com	5	2,858 \pm 0,080	13,167 \pm 1,504	1,096 \pm 0,076	5,154 \pm 0,710
	10	2,935 \pm 0,053	15,150 \pm 2,010	1,669 \pm 0,175	5,150 \pm 0,950
	15	2,929 \pm 0,094	15,028 \pm 2,701	1,644 \pm 0,061	5,154 \pm 1,013
	20	1,839 \pm 0,103	15,025 \pm 1,811	2,066 \pm 0,057	5,157 \pm 0,812
Bánh cuốn	5	1,883 \pm 0,047	8,843 \pm 0,188	-	-
	10	1,920 \pm 0,103	9,649 \pm 0,124	-	-
	15	1,977 \pm 0,089	9,819 \pm 0,296	-	-
	20	1,980 \pm 0,057	10,521 \pm 0,167	-	-
Cháo	5	19,926 \pm 1,085	7,969 \pm 1,053	2,037 \pm 0,405	7,554 \pm 0,910
	10	20,817 \pm 2,327	17,147 \pm 1,453	7,039 \pm 0,583	8,205 \pm 0,850
	15	20,333 \pm 1,567	22,556 \pm 1,046	9,051 \pm 0,464	9,954 \pm 1,011
	20	20,889 \pm 1,625	28,175 \pm 1,489	9,229 \pm 0,502	9,967 \pm 0,922

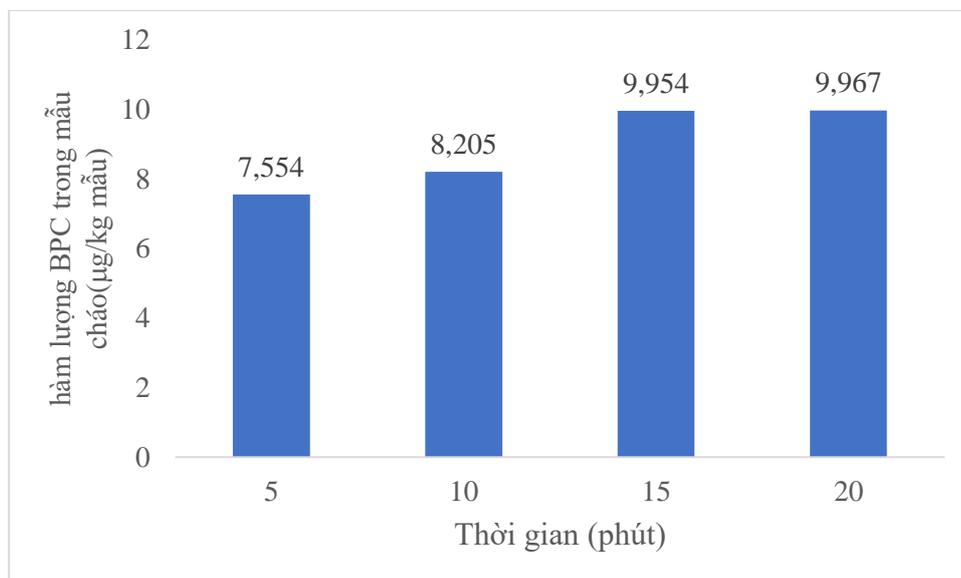
3.3.1 Hàm lượng các bisphenol trong mẫu cháo đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian.

Mẫu nóng (ở nhiệt độ bắt đầu 100°C) tiếp xúc với các loại hộp khác nhau theo từng khoảng thời gian (5, 10, 15, 20 phút), được chiết theo quy trình ở mục 2.2.1. Kết quả phân tích cho thấy chủ yếu bisphenol A bị thôi nhiễm. Ngoài ra còn xuất hiện thêm các bisphenol E, Z, C.



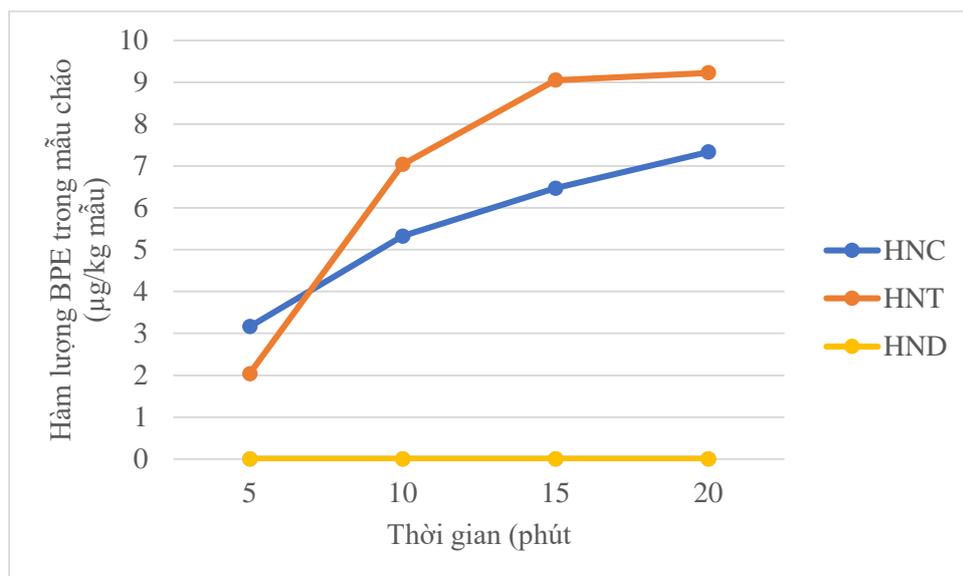
Hình 3. 5: Biểu đồ hàm lượng bisphenol Z trong mẫu cháo bị thôi nhiễm hộp xốp

BPZ chỉ xuất hiện ở mẫu cháo từ hộp xốp với giá trị tăng dần theo thời gian tiếp xúc từ 6,613 đến 15,577 µg/kg. Sau 15 phút không có sự biến động đáng kể.



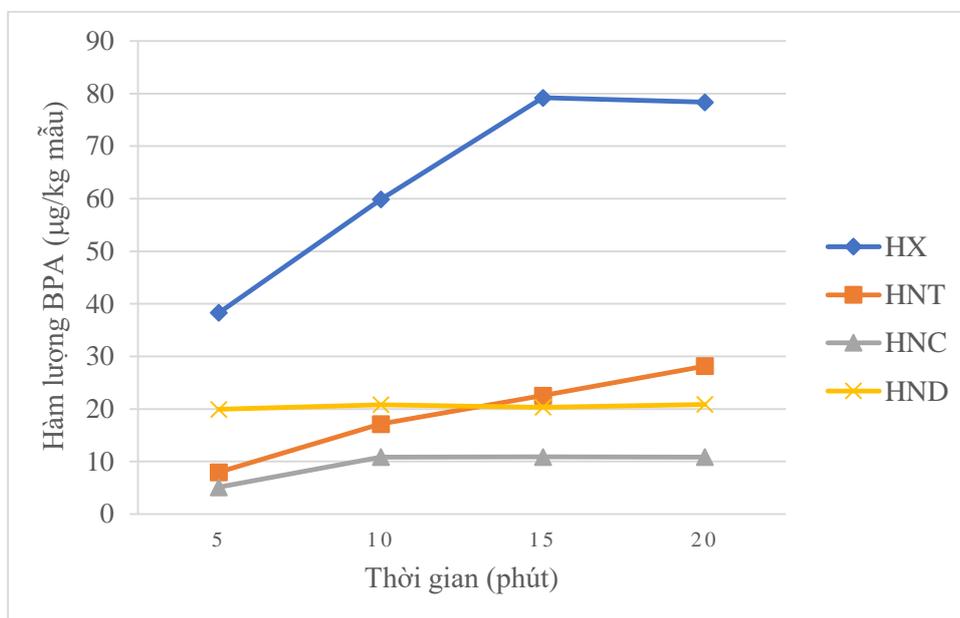
Hình 3. 6 Biểu đồ hàm lượng bisphenol C trong mẫu cháo bị thôi nhiễm hộp nhựa trong mềm

Qua biểu đồ 3.6 thấy BPC trong mẫu cháo bị thôi nhiễm hộp nhựa trong mềm có giá trị tăng dần theo thời gian từ 7,544 đến 9,967 µg/kg, đến sau phút 15 lượng thôi nhiễm tăng không đáng kể.



Hình 3. 7 Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu cháo bị thôi nhiễm

Trong mẫu cháo ở biểu đồ hình 3.7, BPE có sự thôi nhiễm từ hộp nhựa trong. Ở thời điểm 5 phút đầu, hàm lượng BPE thôi nhiễm từ HNC cao hơn HNT. Tuy nhiên, ở các khoảng thời gian sau, hàm lượng BPE từ HNT vượt lên và cao hơn HNC. Quá trình thôi nhiễm BPE tăng nhanh trong 10 phút đầu tiên và có xu hướng chững lại từ 15 đến 20 phút.



Hình 3. 8 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu cháo

Qua biểu đồ hình 3.8, hàm lượng BPA trong mẫu cháo tiếp xúc với hộp xốp thay đổi rõ rệt theo thời gian và tùy thuộc vào loại vật liệu:

Ở mẫu HNT, hàm lượng BPA ban đầu thấp hơn so với HX nhưng tăng dần theo thời gian, từ 7,969 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 phút) lên 28,175 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (20 phút). Xu hướng này phản ánh khả năng giải phóng BPA ổn định nhưng đáng kể của hộp HNT trong suốt quá trình tiếp xúc.

Đối với mẫu HNC, hàm lượng BPA thấp nhất trong tất cả các loại hộp, chỉ dao động từ 5,119 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 phút) đến 10,889 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (15 phút) và gần như không thay đổi ở 20 phút (10,849 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Điều này cho thấy hộp HNC có mức độ phơi nhiễm BPA thấp và ổn định theo thời gian.

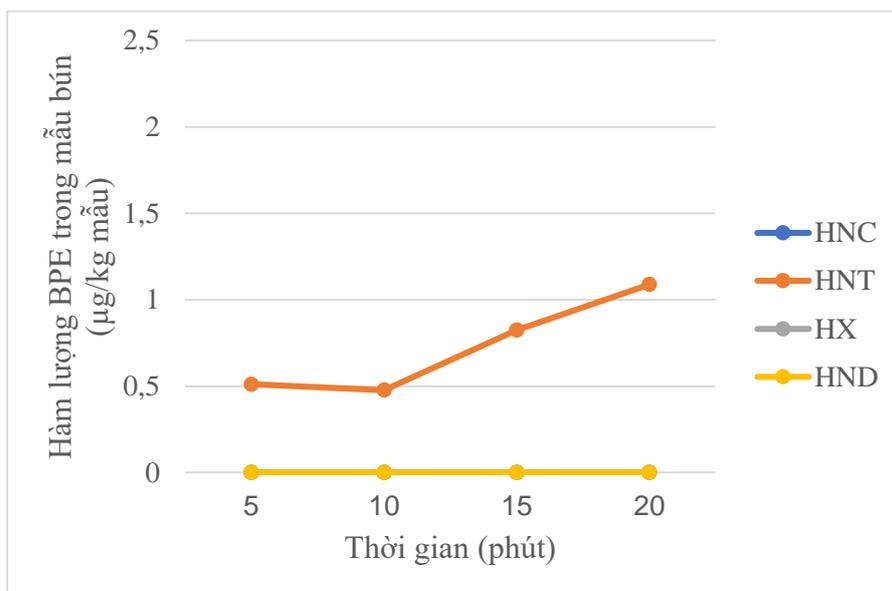
Mẫu HND ghi nhận hàm lượng BPA trong mẫu cháo dao động nhẹ từ 19,926 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 phút) đến 20,889 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (20 phút). Không giống như HX và HNT, hàm lượng BPA ở HND không tăng đáng kể theo thời gian, cho thấy hiện tượng phơi nhiễm chủ yếu xảy ra trong giai đoạn đầu tiếp xúc.

Tổng thể, hàm lượng BPA trong các mẫu cháo có xu hướng tăng theo thời gian tiếp xúc đối với hầu hết các loại hộp, phản ánh sự phơi nhiễm BPA từ bao bì vào thực phẩm. Hộp HX thể hiện nguy cơ phơi nhiễm cao nhất, đặc biệt trong 15 phút đầu. Hộp HNT có mức phơi nhiễm trung bình và tăng dần theo thời gian. Hộp HNC có mức phơi nhiễm thấp nhất và ổn định sau 10 phút, trong khi hộp HND chỉ ghi nhận phơi nhiễm ban đầu với sự thay đổi không đáng kể sau đó.

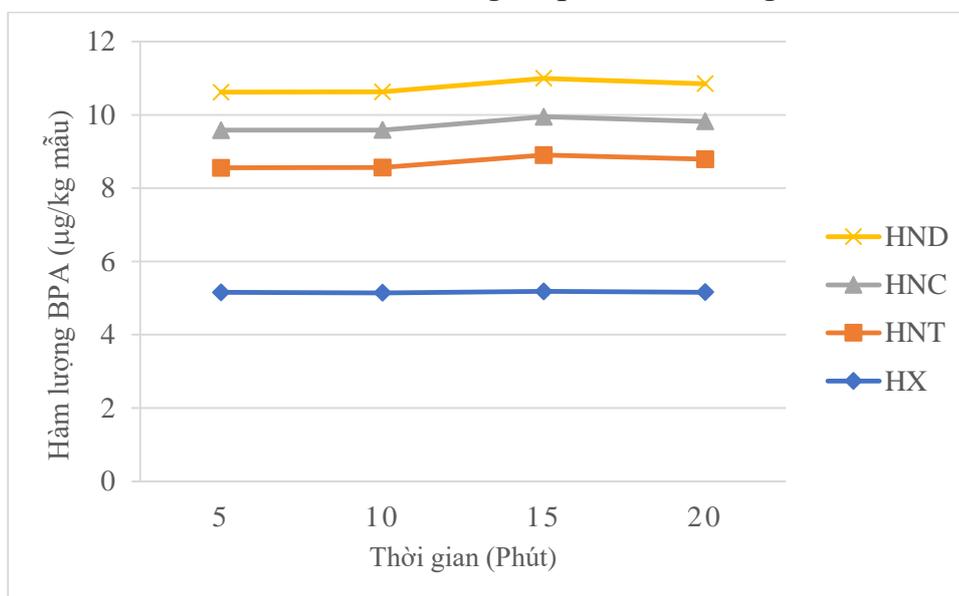
3.3.2 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu bún đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian

Mẫu nóng (ở nhiệt độ bắt đầu 100°C) tiếp xúc với các loại hộp khác nhau theo từng khoảng thời gian (5, 10, 15, 20 phút), được chiết theo quy trình ở mục 2.2.1. Kết quả phân tích cho thấy chủ yếu bisphenol A bị phơi nhiễm.

Trong biểu đồ hình 3.9: Hàm lượng BPE xuất hiện ở mẫu bún tiếp xúc hộp nhựa trong mềm. Lượng BPE bắt đầu ở mức 0,630 $\mu\text{g}/\text{g}$ và tăng dần lên 1,343 $\mu\text{g}/\text{g}$ sau 20 phút. Hàm lượng BPE có xu hướng tăng theo thời gian.



Hình 3. 9 Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu bún



Hình 3. 10 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu bún

Từ biểu đồ hình 3.10:

Dữ liệu về hàm lượng bisphenol A (BPA) trong mẫu bún sau khi tiếp xúc với bốn loại hộp (HX, HNT, HNC, HND) cho thấy không có sự thay đổi đáng kể theo thời gian. Hộp HND ghi nhận mức BPA cao nhất, dao động từ 10,037 đến 10,051 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và ổn định trong suốt quá trình thử nghiệm, cho thấy hiện tượng thôi nhiễm xảy ra ngay từ đầu mà không tiếp tục tăng theo thời gian.

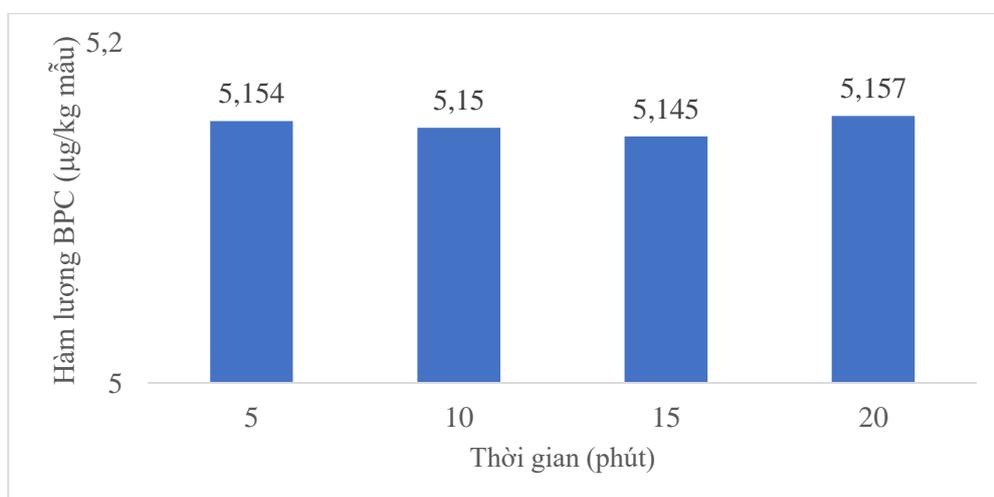
Tương tự, hộp HNC cũng có mức thôi nhiễm BPA cao nhưng thấp hơn so với HND, dao động từ 8,027 đến 8,045 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và không có sự gia tăng theo thời

gian. Trong khi đó, hộp HNT ghi nhận hàm lượng BPA thấp hơn (7,399–7,631 $\mu\text{g}/\text{kg}$) và có xu hướng tăng nhẹ, phản ánh hiện tượng thôi nhiễm chậm nhưng liên tục. Đáng chú ý, hộp HX có mức BPA thấp nhất và ổn định nhất (5,141–5,180 $\mu\text{g}/\text{kg}$), cho thấy khả năng thôi nhiễm BPA thấp khi tiếp xúc với bún.

Nhìn chung, hàm lượng BPA trong mẫu bún không tăng đáng kể theo thời gian, khác biệt so với mẫu cháo. Hộp HND có mức thôi nhiễm cao nhất nhưng ổn định, trong khi HNC có mức thôi nhiễm thấp hơn HND nhưng cao hơn các nhóm còn lại. Hộp HNT cho thấy xu hướng thôi nhiễm chậm, còn hộp HX có mức BPA thấp và ổn định nhất. So với mẫu cháo, hàm lượng BPA trong mẫu bún thấp hơn đáng kể và ít biến động, có thể do đặc tính vật lý của thực phẩm: cháo có nhiệt độ cao và trạng thái lỏng nên dễ thúc đẩy quá trình thôi nhiễm BPA mạnh hơn so với bún.

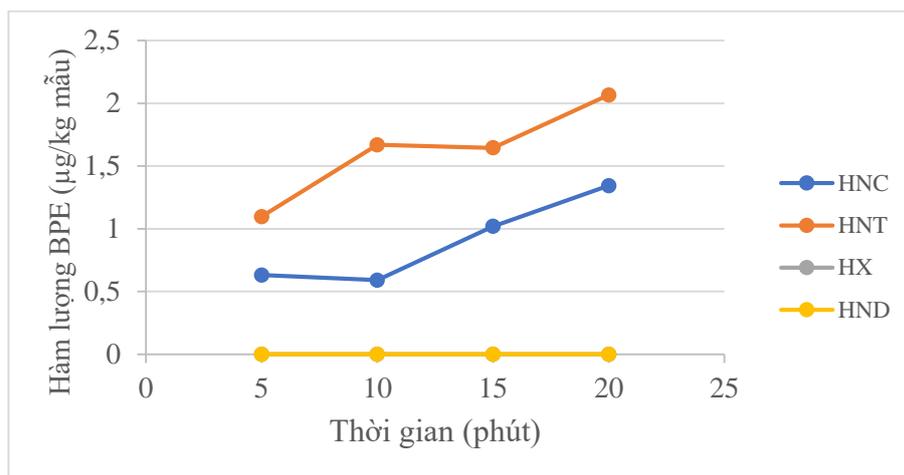
3.3.3 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu cơm đựng trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian

Mẫu nóng (ở nhiệt độ bắt đầu 100°C) tiếp xúc với các loại hộp khác nhau theo từng khoảng thời gian được chiết theo quy trình ở mục 2.2.1.



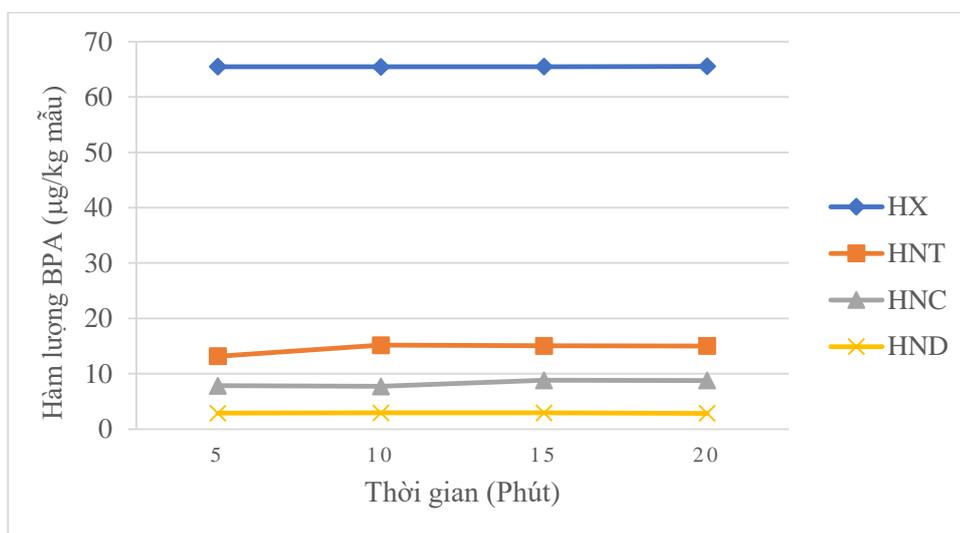
Hình 3. 11 Biểu đồ hàm lượng bisphenol C trong mẫu cơm bị thôi nhiễm từ hộp nhựa trong mềm

Khác với BPC bị thôi nhiễm ở mẫu cháo, hàm lượng BPC bị thôi nhiễm trong cơm duy trì ổn định trong khoảng 5,145 – 5,157 $\mu\text{g}/\text{g}$ từ 5 đến 20 phút. Lượng BPC bị thôi nhiễm gần như ngay lập tức khi cơm tiếp xúc với hộp nhựa trong mềm. Sau thời điểm 5 phút tiếp xúc, hàm lượng BPC duy trì ổn định, không có thêm quá trình thôi nhiễm đáng kể.



Hình 3. 12: Biểu đồ hàm lượng bisphenol E trong mẫu cơm ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu)

Từ biểu đồ hình 3.12 trong mẫu cơm, BPE chủ yếu thôi nhiễm từ hộp nhựa trong và hộp nhựa cứng. Hàm lượng BPE trong mẫu sử dụng hộp nhựa trong (HNT) luôn cao hơn so với hộp nhựa cứng (HNC) trong suốt quá trình khảo sát. Đặc biệt, sự thôi nhiễm BPE từ HNT tăng nhanh trong 10 phút đầu, sau đó tiếp tục tăng nhưng với tốc độ chậm hơn. Hàm lượng BPE có xu hướng tăng theo thời gian, cho thấy quá trình thôi nhiễm BPE có thể diễn ra từ từ thay vì ngay lập tức như BPC.



Hình 3. 13 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu cơm

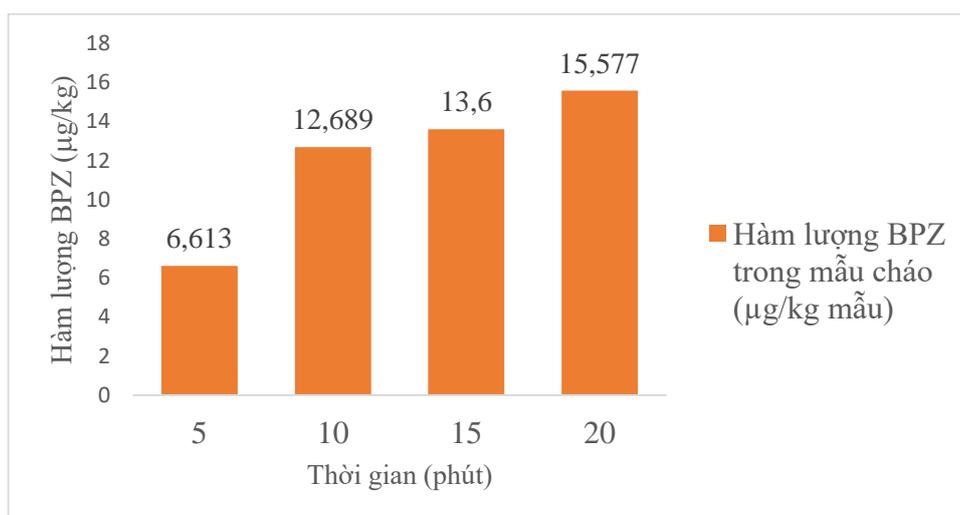
Từ biểu đồ hình 3.13, sự thay đổi hàm lượng bisphenol A (BPA) thôi nhiễm trong mẫu cơm tiếp xúc với các loại hộp khác nhau theo thời gian và theo vật liệu cho thấy những xu hướng đặc trưng. Hộp HX ghi nhận mức BPA cao nhất, dao động từ 65,476 đến 65,522 $\mu\text{g}/\text{kg}$ và gần như không thay đổi theo thời gian. Điều này cho thấy BPA đã thôi nhiễm vào cơm ngay từ giai đoạn đầu tiếp xúc và đạt

trạng thái bão hòa, không tiếp tục gia tăng. Hộp HNT có mức thôi nhiễm trung bình, tăng từ 13,167 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 phút) lên 15,150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (10 phút), sau đó ổn định quanh mức 15,025 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Hộp HNC có hàm lượng BPA thấp hơn (7,728–8,819 $\mu\text{g}/\text{kg}$) với sự gia tăng nhẹ theo thời gian. Đáng chú ý, hộp HND ghi nhận mức thôi nhiễm BPA thấp nhất, chỉ dao động từ 2,858 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (5 phút) đến 2,839 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (20 phút), cho thấy mức độ thôi nhiễm rất thấp và ổn định.

Nhìn chung, hộp HX có hàm lượng BPA thôi nhiễm vào cơm cao nhất nhưng ổn định theo thời gian; hộp HNT có xu hướng tăng nhẹ và đạt trạng thái cân bằng sau 10 phút; hộp HNC ghi nhận sự dao động lớn nhất, có thể do cơ chế giải phóng BPA đặc biệt; trong khi đó hộp HND cho thấy mức thôi nhiễm thấp và ổn định nhất. So với các thực phẩm khác như cháo, bún và bánh cuốn, mẩu cơm có mức BPA cao hơn đáng kể, đặc biệt khi tiếp xúc với hộp HX. Nguyên nhân có thể do đặc tính vật lý của cơm – ít nước nhưng giữ nhiệt lâu – tạo điều kiện thuận lợi cho BPA thôi nhiễm nhanh chóng ngay từ đầu.

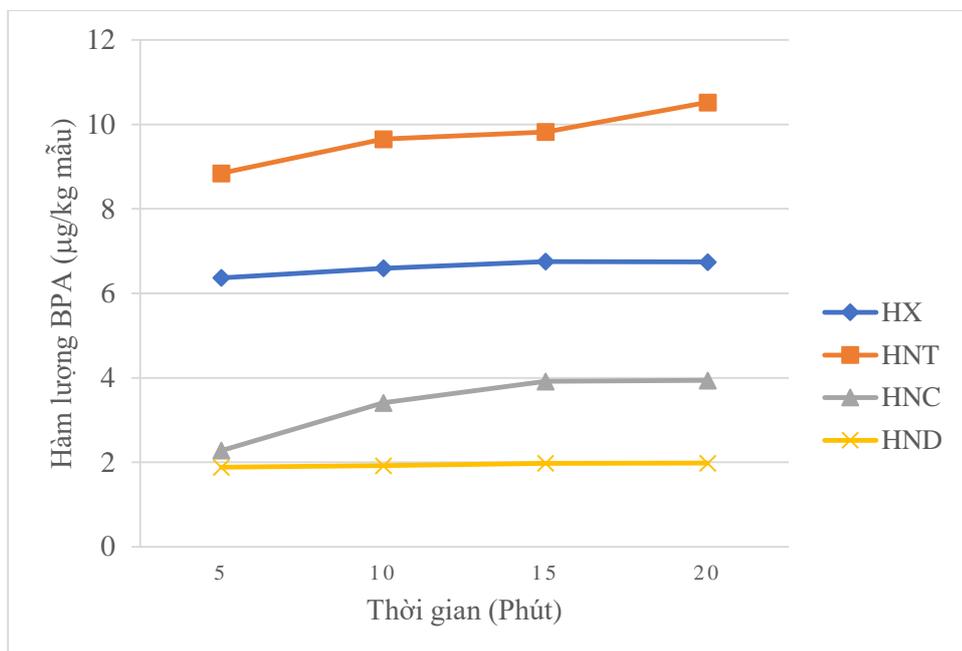
3.3.4 Hàm lượng một số bisphenol trong mẫu bánh cuốn tiếp xúc trong hộp xốp, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa đen thay đổi theo thời gian

Mẫu nóng (ở nhiệt độ bắt đầu 100°C) tiếp xúc với các loại hộp khác nhau theo từng khoảng thời gian (5, 10, 15, 20 phút), được chiết theo quy trình ở mục 2.2.1. Kết quả phân tích cho thấy chủ yếu bisphenol A bị thôi nhiễm.



Hình 3. 14: Biểu đồ hàm lượng BPZ trong mẫu bánh cuốn bị thôi nhiễm từ hộp xốp ($\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu)

Từ biểu đồ hình 3.14, sự thôi nhiễm BPZ chủ yếu diễn ra trong 5–10 phút đầu, sau đó ổn định dù thời gian tiếp xúc kéo dài thêm.



Hình 3. 15 Biểu đồ hàm lượng BPA trong mẫu bánh cuốn

Biểu đồ hình 3.15, hộp HNT có mức BPA cao nhất, từ 8,843 µg/kg (5 phút) lên 10,521 µg/kg (20 phút), cho thấy có sự thôi nhiễm BPA liên tục và mạnh theo thời gian. Hộp HX có mức BPA trung bình, dao động từ 6,367 µg/kg lên 6,74 µg/kg, với sự gia tăng nhẹ nhưng không quá lớn. Trong khi đó, hộp HNC có mức thôi nhiễm thấp hơn, ban đầu chỉ 2,281 µg/kg (5 phút) và tăng dần lên 3,939 µg/kg (20 phút), nhưng vẫn thấp hơn nhiều so với HX và HNT. Đặc biệt, hộp HND có mức BPA thấp nhất và ổn định nhất, chỉ dao động nhẹ từ 1,883 µg/kg đến 1,98 µg/kg, cho thấy ít thôi nhiễm BPA vào thực phẩm.

So với mẫu cháo và bún trước đó, hàm lượng BPA trong mẫu bánh cuốn có xu hướng thấp hơn so với cháo nhưng cao hơn so với bún. Điều này có thể do đặc tính của bánh cuốn – có độ ẩm cao nhưng không giữ nhiệt lâu như cháo, khiến quá trình thôi nhiễm BPA diễn ra chậm hơn nhưng vẫn xảy ra.

3.3.5 Đánh giá chung các bisphenol bị thôi nhiễm

Nhìn chung, mẫu cháo cho thấy mức độ thôi nhiễm BPA và BPZ cao nhất trong tất cả các loại thực phẩm khảo sát, đặc biệt rõ rệt trong hộp nhựa đen và hộp

xốp. Điều này cho thấy thực phẩm có dạng lỏng và nhiệt độ cao có thể thúc đẩy quá trình thôi nhiễm các hợp chất này. Mẫu cơm có mức thôi nhiễm BPA ở mức trung bình, tuy nhiên, hàm lượng BPA có xu hướng tăng đáng kể sau 5 phút tiếp xúc với hộp, cho thấy thời gian tiếp xúc cũng là yếu tố ảnh hưởng quan trọng. Trong khi đó, mẫu bún và bánh cuốn ghi nhận mức độ thôi nhiễm BPA thấp nhất, với sự dao động tương đối nhỏ giữa các loại hộp, có thể do đặc tính thực phẩm nguội nhanh và ít giữ nhiệt hơn.

Hợp chất BPE có sự hiện diện rõ rệt trong cơm, cháo, và bún nhưng không xuất hiện trong bánh cuốn. Các mẫu thực phẩm đóng trong hộp nhựa cứng thường có mức độ BPE cao hơn, đặc biệt là khi thời gian tiếp xúc với bao bì lâu hơn. Cháo có mức độ BPE cao nhất trong mọi thời gian và hộp.

Cơm bị thôi nhiễm lượng BPC đáng chú ý, chủ yếu khi được đựng trong hộp nhựa trong. BPZ chỉ xuất hiện ở mẫu cháo, bánh cuốn từ hộp xốp với giá trị tăng dần theo thời gian tiếp xúc, điều này cho thấy hộp xốp có thể là nguồn đặc trưng thôi nhiễm BPZ.

Bảng 3. 9 Bảng so sánh giữa các loại bao bì đựng thực phẩm

Loại hộp	Hàm lượng BPA bị thôi nhiễm (cao nhất) $\mu\text{g}/\text{kg}$	Các bisphenol khác
Hộp xốp	$79,217 \pm 1,908 \mu\text{g}/\text{kg}$ (cháo, 15 phút)	Xuất hiện BPZ; thôi nhiễm kép BPA và BPZ.
Hộp nhựa trong mềm	$28,175 \pm 1,489 \mu\text{g}/\text{kg}$ (cháo, 20 phút)	Thôi nhiễm BPE và BPC đáng kể, đặc biệt khi đựng cơm, cháo.
Hộp nhựa trong cứng	$10,849 \pm 2,761 \mu\text{g}/\text{kg}$ (cháo, 20 phút)	Thôi nhiễm BPE rõ rệt, đặc biệt với thực phẩm nóng.
Hộp nhựa đen	$20,889 \pm 1,625 \mu\text{g}/\text{kg}$ (cháo, 20 phút)	

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

1. Đã thẩm định thành công phương pháp định lượng các bisphenol bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp đầu dò huỳnh quang (HPLC-FLD) với độ tuyến tính cao ($0,99 < R^2 \leq 1$), giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) thấp, chứng tỏ phương pháp có độ nhạy cao và độ tin cậy tốt. Độ lặp lại và độ tái lặp của phương pháp đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn quốc gia TCVN 10643:2014 với RSD% đều nằm trong giới hạn cho phép.

2. Kết quả phân tích thực tế trên các mẫu hộp nhựa cho thấy hàm lượng bisphenol, đặc biệt là BPA, xuất hiện phổ biến với nồng độ cao nhất ở các mẫu hộp nhựa trong mềm và hộp nhựa trong cứng, thấp hơn ở hộp xốp trắng và hộp nhựa đen. Ngoài ra, một số bisphenol khác như BPF, BPZ, BPAF và BPP cũng được phát hiện ở nồng độ đáng kể tùy vào từng loại vật liệu.

3. Từ quá trình phân tích một số hợp chất bisphenol thôi nhiễm từ bao bì nhựa lên các mẫu thực phẩm nền tinh bột (cơm, bún, bánh cuốn, cháo), nghiên cứu đã đưa ra các kết luận như sau:

Mức độ thôi nhiễm bisphenol phụ thuộc vào loại bao bì và loại thực phẩm

- Hộp nhựa cứng và hộp nhựa đen có nguy cơ giải phóng BPA cao nhất
- Cháo có mức thôi nhiễm bisphenol cao hơn so với bún, cơm và bánh cuốn

Bisphenol A (BPA) là hợp chất dễ có khả năng thôi nhiễm

Nhiệt độ và thời gian tiếp xúc ảnh hưởng đến mức thôi nhiễm bisphenol

- Mẫu thực phẩm có nhiệt độ cao hơn hoặc tiếp xúc lâu hơn với bao bì nhựa có xu hướng hấp thụ bisphenol nhiều hơn.
- Thực phẩm nóng làm gia tăng quá trình thôi nhiễm bisphenol.

KIẾN NGHỊ

Đối với người tiêu dùng

- Hạn chế dùng bao bì nhựa để đựng thực phẩm nóng, đặc biệt là cháo, bún, vì nhiệt độ cao có thể làm tăng mức thôi nhiễm bisphenol.
- Ưu tiên sử dụng bao bì an toàn như thủy tinh, inox hoặc giấy thực phẩm

thay vì hộp xốp trắng trong hoặc nhựa đen.

- Tránh sử dụng hộp nhựa nhiều lần, đặc biệt khi đã bị trầy xước hoặc tiếp xúc với nhiệt độ cao.

Đối với nhà sản xuất thực phẩm và bao bì

- Nghiên cứu và phát triển các loại bao bì nhựa an toàn hơn, không chứa bisphenol hoặc có khả năng thôi nhiễm thấp.
- Ghi nhãn rõ ràng trên bao bì về khả năng chịu nhiệt và hướng dẫn sử dụng an toàn cho người tiêu dùng.

Đối với cơ quan quản lý

- Ban hành quy định chặt chẽ hơn về giới hạn thôi nhiễm bisphenol trong bao bì thực phẩm, đặc biệt đối với thực phẩm nóng và thực phẩm có độ ẩm cao.
- Tăng cường kiểm tra và giám sát chất lượng bao bì nhựa trên thị trường, đảm bảo sản phẩm đáp ứng tiêu chuẩn an toàn.

Đối với phát triển đề tài

- Khảo sát so sánh mức độ thôi nhiễm Bisphenol từ các loại bao bì nhựa trên các loại thực phẩm khác như nền béo, nền lỏng.
- Tiếp tục nghiên cứu thêm các hợp chất khác có nguy cơ thôi nhiễm từ bao bì nhựa trên nền thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tsumura Y., Ishimitsu S., Saito I., Sakai H., Kobayashi Y., Tonogai Y., *Eleven phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate in oneweek duplicate diet samples obtained from hospitals and their estimated daily intake*, Food Additives and Contaminants, 2001, 18, 5, 449-460.
2. Dickson-Spillmann M., Siegrist M., Keller C., Wormuth M., *Phthalate exposure through food and consumers' risk perception of chemicals in food*, Risk Analysis, 2009, 29, 1170-1181.
3. Bathory E., Tomopoulos S., *Sleep Regulation, Physiology and Development, Sleep Duration and Patterns, and Sleep Hygiene in Infants, Toddlers, and Preschool-Age Children*, Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care, 2017, 47, 29-42.
4. Kueseng P., Thavarungkul P., Kanatharana P., *Trace phthalate and adipate esters contaminated in packaged food*, Journal of Environmental Science and Health, 2007, 29, 569-576.
5. Martino-Andrade A.J., Chahoud I., *Reproductive toxicity of phthalate esters*, Molecular Nutrition and Food Research, 2010, 54, 148-157.
6. Wormuth M., Scheringer M., Vollenweider M., Hungerbühler K., *What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans?*, Risk Analysis, 2006, 26, 3, 803-824.
7. Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M., *Lead isotopes in environmental sciences: A review*, Environment International, 2008, 34, 562-577.
8. Wagner M., Oehlmann J., *Endocrine disruptors in bottled mineral water: Total estrogenic burden and migration from plastic bottles*, Environmental Science and Pollution Research, 2009, 16, 3, 278–286.
9. Itoh H., Yoshida K., Masunaga S., *Evaluation of the effect of governmental control of human exposure to two phthalates in Japan using a urinary biomarker approach*, International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2005, 208, 237-245.
10. Ghisari M., Bonfeld-Jorgensen E.C., *Effects of plasticizers and their mixtures on estrogen receptor and thyroid hormone functions*, Toxicology Letters, 2009, 189, 67-77.

11. M Monti M.F., L Palandri, E Righi, *A review of European and international phthalates regulation: focus on daily use products*, The European Journal of Public Health, 2022, 32, 131-226.
12. F. Aguilar H.A., S. Barlow, L. Castle, R. Crebelli, W. Dekant, K.-H. Engel, N. Gontard, D. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J.-C. Larsen, C. Leclercq, J.-C. Leblanc, F.-X. Malcata, W. Mennes, M.-R. Milana, I. Pratt, I. Rietjens, P. Tobback, F. Toldrá., *Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to the 12th list of substances for food contact materials*, The EFSA Journal, 2006, 4.
13. Korkmaz A., Ahabab M.A., Kolankaya D., Barlas N., *Influence of vitamin C on bisphenol A, nonylphenol and octylphenol induced oxidative damages in liver of male rats*, Food and Chemical Toxicology, 2010, 48, 2865-2871.
14. Loyo-Rosales J.E., Rosales-Rivera G.C., Lynch A.M., Rice C.P., Torrents A., *Migration of Nonylphenol from Plastic Containers to Water and a Milk Surrogate*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52, 2016–2020.
15. Inoue K., Kondo S., Yoshie Y., Kato K., Yoshimura Y., Horie M., Nakazawa H., *Migration of 4-nonylphenol from polyvinyl chloride food packaging films into food simulants and foods*, Food Additives and Contaminants, 2001, 18, 2, 157-164.
16. McNeal T.P., Biles J.E., Begley T.H., Craun J.C., Hopper M.L., Sack C.A., *Determination of suspected endocrine disruptors in foods and food packaging*, ACS Symposium Series, 2000, 747, 33-52.
17. Fasano E., Bono-Blay F., Cirillo T., Montuori P., Lacorte S., *Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging*, Food Control, 2012, 27, 132-138.
18. Ademollo N., Ferrara F., Delise M., Fabietti F., Funari E., *Nonylphenol and octylphenol in human breast milk*, Environment International, 2008, 34, 984-987.
19. Casajuana N., Lacorte S., *New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and*

- nonylphenol in commercial whole milk samples*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52, 12, 3702–3707.
20. Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M., *Biological effects of essential oils - A review*, Food and Chemical Toxicology. 2008. p. 446-475.
 21. Gallart-Ayala H., Moyano E., Galceran M.T., *Fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their derivatives in canned food and beverages*, Journal of Chromatography A, 2011, 1218, 1603-1610.
 22. vom Saal F.S., Hughes C., *An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment*, Environmental Health Perspectives, 2005, 113, 926 - 933.
 23. Vandenberg L.N., Hauser R., Marcus M., Olea N., Welshons W.V., *Human exposure to bisphenol A (BPA)*, Reproductive Toxicology. 2007. p. 139-177.
 24. Goulas A.E., Zygoura P., Karatapanis A., Georgantelis D., Kontominas M.G., *Migration of di(2-ethylhexyl) adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into sweetened sesame paste (halawa tehineh): Kinetic and penetration study*, Food and Chemical Toxicology, 2007, 45, 585-591.
 25. Dalgaard M., Hass U., Vinggaard A.M., Jarfelt K., Lam H.R., Sørensen I.K., Sommer H.M., Ladefoged O., *Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) induced developmental toxicity but not antiandrogenic effects in pre- and postnatally exposed Wistar rats*, Reproductive Toxicology, 2003, 17, 163-170.
 26. Temin S.C., *Polymers from Bisphenols. Steric Inhibition of Condensation Polymerization*, Journal of Organic Chemistry, 1961, 26, 2518.
 27. Kitamura S., Suzuki T., Sanoh S., Kohta R., Jinno N., Sugihara K., Yoshihara S.i., Fujimoto N., Watanabe H., Ohta S., *Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds*, Toxicological Sciences, 2005, 84, 249–259.
 28. Yoshihara S.i., Mizutare T., Makishima M., Suzuki N., Fujimoto N., Igarashi K., Ohta S., *Potent estrogenic metabolites of bisphenol A and*

- bisphenol B* formed by rat liver S9 fraction: Their structures and estrogenic potency, *Toxicological Sciences*, 2004, 78, 50–59.
29. Rivas A., Lacroix M., Olea-Serrano F., Laos I., Leclercq G., Olea N., *Estrogenic effect of a series of bisphenol analogues on gene and protein expression in MCF-7 breast cancer cells*, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2002, 82, 45-53.
 30. Perez P., Pulgar R., Olea-Serrano F., Villalobos M., Rivas A., Metzler M., Pedraza V., Olea N., *The estrogenicity of bisphenol A-related diphenylalkanes with various substituents at the central carbon and the hydroxy groups*, *Environmental Health Perspectives*, 1998, 106, 167-174.
 31. Liao C., Kannan K., *High levels of bisphenol A in paper currencies from several countries, and implications for dermal exposure*, *Environmental Science and Technology*, 2011, 45, 6761–6768.
 32. Liao C., Liu F., Guo Y., Moon H.B., Nakata H., Wu Q., Kannan K., *Occurrence of eight bisphenol analogues in indoor dust from the United States and several Asian countries: implications for human exposure*, 2012.
 33. Liao C., Kannan K., *Widespread occurrence of bisphenol A in paper and paper products: Implications for human exposure*, *Environmental Science and Technology*, 2011, 45, 9372–9379.
 34. Schechter A., Malik N., Haffner D., Smith S., Harris T.R., Paepke O., Birnbaum L., *Bisphenol A (BPA) in U.S. food*, *Environmental Science and Technology*, 2010, 44, 9425–9430.
 35. Shanghai H., Kong A.H., *For enquiries*, *Early Chinese Revolutionaries*, 2000, 67, 656-666.
 36. Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Müller J., Wenzel A., *Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment*, *Water Research*, 2002, 36, 1429-1438.
 37. Elsevier BV., *Editorial Board*, *Journal of Chromatography A*, 2020, 1625, 461410-461410.
 38. Grumetto L., Montesano D., Seccia S., Albrizio S., Barbato F., *Determination of bisphenol A and bisphenol B residues in canned peeled tomatoes by reversed-phase liquid chromatography*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 10633–10637.

39. Cunha S.C., Almeida C., Mendes E., Fernandes J.O., *Simultaneous determination of bisphenol A and bisphenol B in beverages and powdered infant formula by dispersive liquid-liquid micro-extraction and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry*, Food Additives and Contaminants - Part A, 2011, 28, 4, 513-526.
40. Cunha S.C., Fernandes J.O., *Quantification of free and total bisphenol A and bisphenol B in human urine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry (MD-GC/MS)*, Talanta, 2010, 83, 117-125.
41. Liao C., Liu F., Alomirah H., Loi V.D., Mohd M.A., Moon H.B., Nakata H., Kannan K., *Bisphenol S in urine from the United States and seven Asian countries: Occurrence and human exposures*, Environmental Science and Technology, 2012, 46, 6860–6866.
42. Liao C., Liu F., Kannan K., *Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol a residues*, Environmental Science and Technology, 2012, 46, 6515–6522.
43. Tominaga T., Negishi T., Hirooka H., Miyachi A., Inoue A., Hayasaka I., Yoshikawa Y., *Toxicokinetics of bisphenol A in rats, monkeys and chimpanzees by the LC-MS/MS method*, Toxicology, 2006, 226, 208-217.
44. Völkel W., Colnot T., Csanády G.A., Filser J.G., Dekant W., *Metabolism and kinetics of bisphenol a in humans at low doses following oral administration*, Chemical Research in Toxicology, 2002, 15, 1281–1287.
45. vom Saal F.S., Akingbemi B.T., Belcher S.M., Birnbaum L.S., Crain D.A., Eriksen M., Farabollini F., Guillette L.J., Hauser R., Heindel J.J., Ho S.M., Hunt P.A., Iguchi T., Jobling S., Kanno J., Keri R.A., Knudsen K.E., Laufer H., LeBlanc G.A., Marcus M., McLachlan J.A., Myers J.P., Nadal A., Newbold R.R., Olea N., Prins G.S., Richter C.A., Rubin B.S., Sonnenschein C., Soto A.M., Talsness C.E., Vandenberg J.G., Vandenberg L.N., Walser-Kuntz D.R., Watson C.S., Welshons W.V., Wetherill Y., Zoeller R.T., *Chapel Hill bisphenol A expert panel consensus statement: Integration of mechanisms, effects in animals and potential to impact human health at current levels of exposure*, Reproductive Toxicology. 2007. p. 131-138.

46. Shelby M.D., *NTP-CERHR monograph on the potential human reproductive and developmental effects of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)*, National Toxicology Program, U.S. Department of Health and Human Services, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction, 2006, 18, V-VI.
47. Lang I.A., Galloway T.S., Scarlett A., Henley W.E., Depledge M., Wallace R.B., Melzer D., *Association of Urinary Bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults*, JAMA, 2008, 300, 1303-1310.
48. Kubwabo C., Kosarac I., Stewart B., Gauthier B., Lalonde K., Lalonde P.J.F.A., *Contaminants, Migration of bisphenol A from plastic baby bottles, baby bottle liners and reusable polycarbonate drinking bottles*, 2009, 26, 928-937.
49. Hoàng N.T.B., Nguyễn Thị Lan *Khảo sát thói quen sử dụng nhựa và đánh giá độ an toàn của các vật dụng nhựa sử dụng ở một số hộ gia đình tại quận Gò Vấp, thành phố Hồ Chí Minh*, Journal of Science Technology, 2021, 49, 224-234.
50. Escrivá L., Hanberg A., Zilliacus J., Beronius A., *Assessment of the endocrine disrupting properties of Bisphenol AF according to the EU criteria and ECHA/EFSA guidance*, EFSA Journal, 2019, 17.
51. Raloff J., *Molecules: Plastics ingredient raises concern: Bisphenol A's 'twin' may have more potent hormone effects*, Science News, 2010, 177, 14-14.
52. Usman A., Ikhlas S., Ahmad M., *Occurrence, toxicity and endocrine disrupting potential of Bisphenol-B and Bisphenol-F: A mini-review*, Toxicology Letters, 2019, 312, 222-227.
53. Rochester J.R., Bolden A.L., *Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes*, Environmental Health Perspectives, 2015, 123, 643 - 650.
54. Cabaton N., Chagnon M.C., Lhuguenot J.C., Cravedi J.P., Zalko D., *Disposition and metabolic profiling of bisphenol F in pregnant and nonpregnant rats*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54, 26, 10307–10314.

55. Wylie A.C., Short S.J., Fry R.C., Mills-Koonce W.R., Propper C.B., *Maternal prenatal lead levels and neonatal brain volumes: Testing moderations by maternal depressive symptoms and family income*, *Neurotoxicology and Teratology*, 2024, 102.
56. Eladak S., Grisin T., Moison D., Guerquin M.J., N'Tumba-Byn T., Pozzi-Gaudin S., Benachi A., Livera G., Rouiller-Fabre V., Habert R., *A new chapter in the bisphenol a story: Bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound*, *Fertility and Sterility*, 2015, 103, 11-21.
57. Chen D., Kannan K., Tan H., Zheng Z., Feng Y.L., Wu Y., Widelka M., *Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity - A Review*, in *Environmental Science and Technology*. 2016. p. 5438–5453.
58. Higashihara N., Shiraishi K., Miyata K., Oshima Y., Minobe Y., Yamasaki K., *Subacute oral toxicity study of bisphenol F based on the draft protocol for the "Enhanced OECD Test Guideline no. 407"*, 2007.
59. Lide D.R., *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, 2004.
60. Cunha S.C., C. A., E. M., and Fernandes J.O., *Simultaneous determination of bisphenol A and bisphenol B in beverages and powdered infant formula by dispersive liquid–liquid micro-extraction and heart-cutting multidimensional gas chromatography-mass spectrometry*, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2011, 28, 513-526.
61. Hoover E., Renauld M., Edelstein Michael R., Brown P., *Social Science Collaboration with Environmental Health*, *Environmental Health Perspectives*, 2015, 123, 1100-1106.
62. Rochester J.R., *Bisphenol A and human health: A review of the literature*, *Reproductive Toxicology*, 2013, 42, 132-155.
63. Laine M., & Raju, P., *Bisphenol analogs: Emerging endocrine disruptors*, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12, 14561-14576.
64. Lucarini F., Gasco R., Staedler D., *Simultaneous Quantification of 16 Bisphenol Analogues in Food Matrices*, 2023, 11, 665.
65. Vandenberg L.N., Colborn T., Hayes T.B., Heindel J.J., Jacobs D.R., Jr., Lee D.H., Shioda T., Soto A.M., vom Saal F.S., Welshons W.V., Zoeller

- R.T., Myers J.P., *Hormones and endocrine-disrupting chemicals: low-dose effects and nonmonotonic dose responses*, *Endocr Rev*, 2012, 33, 378-455.
66. Thảo T.T.N., *Sự hiện diện và tính nguy hại của “các chất ô nhiễm đáng quan ngại mới CECs” trong môi trường nước mặt, nước cấp cho sinh hoạt ở Việt Nam*, *Môi trường*, 2023, 3, 45-48.
67. Quỳnh T.T.T., Quang N.H., Lê Văn Thanh T., Vũ T.X., *Hiện trạng ô nhiễm Di-n-butyl phthalate ở các cơ sở chế biến cao su khu vực miền Trung*, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Duy Tân*, 2023, 4, 75-85.
68. Dinh N.T., *Nghiên cứu hiện trạng ô nhiễm và đánh giá tác động đến sức khỏe con người của các nhóm chất ppcps, paes trong bụi pm2.5 tại một số khu vực đô thị hà nội*, *Học viện Khoa học Công nghệ*, 2024.
69. Lingeman H., Underberg W., Takadate A., Hulshoff A.J.J.o.l.c., *Fluorescence detection in high performance liquid chromatography*, 1985, 8, 789-874.
70. Yan W., Li Y., Zhao L., Lin J.-M.J.J.o.C.A., *Determination of estrogens and bisphenol A in bovine milk by automated on-line C30 solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography–mass spectrometry*, 2009, 1216, 7539-7545.
71. Lee Y.J., Ryu H.-Y., Kim H.-K., Min C.S., Lee J.H., Kim E., Nam B.H., Park J.H., Jung J.Y., Jang D.D.J.R.T., *Maternal and fetal exposure to bisphenol A in Korea*, 2008, 25, 413-419.
72. Kuroda N., Kinoshita Y., Sun Y., Wada M., Kishikawa N., Nakashima K., Makino T., Nakazawa H.J.J.o.p., analysis b., *Measurement of bisphenol A levels in human blood serum and ascitic fluid by HPLC using a fluorescent labeling reagent*, 2003, 30, 1743-1749.
73. Watanabe T., Yamamoto H., Inoue K., Yamaguchi A., Yoshimura Y., Kato K., Nakazawa H., Kuroda N., Nakashima K.J.J.o.c.B.B.s., applications, *Development of sensitive high-performance liquid chromatography with fluorescence detection using 4-(4, 5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl) benzoyl chloride as a labeling reagent for determination of bisphenol A in plasma samples*, 2001, 762, 1-7.
74. Sun Y., Nakashima M.N., Takahashi M., Kuroda N., Nakashima K.J.B.C., *Determination of bisphenol A in rat brain by microdialysis and column*

- switching high-performance liquid chromatography with fluorescence detection*, 2002, 16, 319-326.
75. Mao L., Sun C., Zhang H., Li Y., Wu D.J.A.c.a., *Determination of environmental estrogens in human urine by high performance liquid chromatography after fluorescent derivatization with p-nitrobenzoyl chloride*, 2004, 522, 241-246.
76. Biles J., McNeal T., Begley T.J.J.o.A., Chemistry F., *Determination of bisphenol A migrating from epoxy can coatings to infant formula liquid concentrates*, 1997, 45, 4697-4700.
77. Casajuana N., Lacorte S.J.J.o.A., Chemistry F., *New methodology for the determination of phthalate esters, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, and nonylphenol in commercial whole milk samples*, 2004, 52, 3702-3707.
78. Goodson A., Summerfield W., Cooper I.J.F.A., Contaminants, *Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods*, 2002, 19, 796-802.
79. Kuo H.-W., Ding W.-H.J.J.o.C.A., *Trace determination of bisphenol A and phytoestrogens in infant formula powders by gas chromatography–mass spectrometry*, 2004, 1027, 67-74.
80. Moors S., Blaszkewicz M., Bolt H.M., Degen G.H.J.M.n., research f., *Simultaneous determination of daidzein, equol, genistein and bisphenol A in human urine by a fast and simple method using SPE and GC-MS*, 2007, 51, 787-798.
81. Grumetto L., Montesano D., Seccia S., Albrizio S., Barbato F.J.J.o.a., chemistry f., *Determination of bisphenol A and bisphenol B residues in canned peeled tomatoes by reversed-phase liquid chromatography*, 2008, 56, 10633-10637.
82. Yoshida T., Horie M., Hoshino Y., Nakazawa H., Horie M., Nakazawa H.J.F.A., Contaminants, *Determination of bisphenol A in canned vegetables and fruit by high performance liquid chromatography*, 2001, 18, 69-75.
83. Inoue K., Kato K., Yoshimura Y., Makino T., Nakazawa H.J.J.o.C.B.B.S., Applications, *Determination of bisphenol A in human serum by high-*

performance liquid chromatography with multi-electrode electrochemical detection, 2000, 749, 17-23.

84. Hoàng N.T., Bình N.T.L.J.J.o.S., Technology-IUH, *Khảo sát thói quen sử dụng nhựa và đánh giá độ an toàn của các vật dụng nhựa sử dụng ở một số hộ gia đình tại quận Gò Vấp, thành phố Hồ Chí Minh*, 2021, 49.
85. Indrayanto G., *Chapter Five - Validation of Chromatographic Methods of Analysis: Application for Drugs That Derived From Herbs*, in *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, H.G. Brittain, Editor. 2018, Academic Press. p. 359-392.
86. Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R., *The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report)*, 2006, 78, 145-196.
87. Ben Salem K., Ben Abdelaziz A., *Principal Component Analysis (PCA)*, *La Tunisie medicale*, 2021, 99, 383-389.
88. Spencer N.H., *Essentials of multivariate data analysis*, CRC press, 2013, 46.

Phụ lục

Theo bảng thành phần thực phẩm của Việt Nam của Viện dinh dưỡng – Bộ y tế xuất bản năm 2007

Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)	Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)
Nước (Water)	g	14.0	1	Tổng số isoflavon (Total isoflavone)	mg	-	
Năng lượng (Energy)	KCal	344		Daidzein	mg	-	
	KJ	1439		Genistein	mg	-	
Protein	g	7.9	1	Glycetin	mg	-	
Lipid (Fat)	g	1.0	1	Tổng số acid béo no	g	0.160	3
Glucid (Carbohydrate)	g	75.9	1	(Total saturated fatty acid)			
Celluloza (Fiber)	g	0.4	1	Palmitic (C16:0)	g	0.140	3
Tro (Ash)	g	0.8	1	Margaric (C17:0)	g	0.000	3
Đường tổng số (Sugar)	g	-		Stearic (C18:0)	g	0.010	3
Galactosa (Galactose)	g	-		Arachidic (C20:0)	g	0.000	3
Maltoza (Maltose)	g	-		Behenic (22:0)	g	0.000	3
Lactoza (Lactose)	g	-		Lignoceric (C24:0)	g	0.000	3
Fructoza (Fructose)	g	-		TS acid béo không no 1 nối đôi	g	0.180	3
Glucoza (Glucose)	g	-		(Total monounsaturated fatty acid)			
Sacaroza (Sucrose)	g	-		Myristoleic (C14:1)	g	0.000	3
Calci (Calcium)	mg	30	1	Palmitoleic (C16:1)	g	0.000	3
Sắt (Iron)	mg	1.30	1	Oleic (C18:1)	g	0.180	3
Magiê (Magnesium)	mg	14	1	TS acid béo không no nhiều nối đôi	g	0.160	3
Mangan (Manganese)	mg	0.900	1	(Total polyunsaturated fatty acid)			
Phospho (Phosphorous)	mg	104	1	Linoleic (C18:2 n6)	g	0.130	3
Kali (Potassium)	mg	241	1	Linolenic (C18:2 n3)	g	0.030	3
Natri (Sodium)	mg	5	1	Arachidonic (C20:4)	g	0.000	3
Kẽm (Zinc)	mg	1.50	1	Eicosapentaenoic (C20:5 n3)	g	0.000	3
Đồng (Copper)	µg	230	1	Docosahexaenoic (C22:6 n3)	g	0.000	3
Selen (Selenium)	µg	31.8	1	TS acid béo trans (Total trans fatty acid)	g	-	
Vitamin C (Ascorbic acid)	mg	0	1	Cholesterol	mg	0	3
Vitamin B1 (Thiamine)	mg	0.10	1	Phytosterol	mg	-	
Vitamin B2 (Riboflavin)	mg	0.03	1	Lysin	mg	239	3
Vitamin PP (Niacin)	mg	1.6	1	Methionin	mg	155	3
Vitamin B5 (Pantothenic acid)	mg	1.342	3	Tryptophan	mg	77	3
Vitamin B6 (Pyridoxine)	mg	0.145	3	Phenylalanin	mg	353	3
Folat (Folate)	µg	9	3	Threonin	mg	236	3
Vitamin B9 (Folic acid)	µg	0	3	Valin	mg	403	3
Vitamin H (Biotin)	µg	3	5	Leucin	mg	546	3
Vitamin B12 (Cyanocobalamine)	µg	0	3	Isoleucin	mg	285	3
Vitamin A (Retinol)	µg	0	1	Arginin	mg	551	3
Vitamin D (Calciferol)	µg	-		Histidin	mg	155	3
Vitamin E (Alpha-tocopherol)	mg	-		Cystin	mg	135	3
Vitamin K (Phylloquinone)	µg	-		Tyrosin	mg	221	3
Beta-caroten	µg	0	3	Alanin	mg	383	3
Alpha-caroten	µg	0	3	Acid aspartic	mg	621	3
Beta-cryptoxanthin	µg	0	3	Acid glutamic	mg	1288	3
Lycopen	µg	0	3	Glycin	mg	301	3
Lutein + Zeaxanthin	µg	0	3	Prolin	mg	311	3
Purin	mg	-		Serin	mg	347	3

Phụ lục hình 1: Bảng thành phần dinh dưỡng của gạo tẻ máy trong 100g phần ăn được

Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)	Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)
Nước (Water)	g	13.9	2	Tổng số isoflavon (Total isoflavone)	mg	-	
Năng lượng (Energy)	KCal	346		Daidzein	mg	-	
	KJ	1447		Genistein	mg	-	
Protein	g	8.4	2	Glycetin	mg	-	
Lipid (Fat)	g	1.6	2	Tổng số acid béo no	g	0.110	3
Glucid (Carbohydrate)	g	74.9	2	(Total saturated fatty acid)			
Celluloza (Fiber)	g	0.5	2	Palmitic (C16:0)	g	0.090	3
Tro (Ash)	g	0.7	2	Margaric (C17:0)	g	0.000	3
Đường tổng số (Sugar)	g	-		Stearic (C18:0)	g	0.010	3
Galactosa (Galactose)	g	-		Arachidic (C20:0)	g	0.000	3
Maltoza (Maltose)	g	-		Behenic (22:0)	g	0.000	3
Lactoza (Lactose)	g	-		Lignoceric (C24:0)	g	0.000	3
Fructoza (Fructose)	g	-		TS acid béo không no 1 nối đôi	g	0.200	3
Glucoza (Glucose)	g	-		(Total monounsaturated fatty acid)			
Sacaroza (Sucrose)	g	-		Myristoleic (C14:1)	g	0.000	3
Calci (Calcium)	mg	16	2	Palmitoleic (C16:1)	g	0.000	3
Sắt (Iron)	mg	1.20	2	Oleic (C18:1)	g	0.200	3
Magiê (Magnesium)	mg	17	2	TS acid béo không no nhiều nối đôi	g	0.200	3
Mangan (Manganese)	mg	1.100	2	(Total polyunsaturated fatty acid)			
Phospho (Phosphorous)	mg	130	2	Linoleic (C18:2 n6)	g	0.190	3
Kali (Potassium)	mg	282	2	Linolenic (C18:2 n3)	g	0.010	3
Natri (Sodium)	mg	3	2	Arachidonic (C20:4)	g	0.000	3
Kẽm (Zinc)	mg	2.20	2	Eicosapentaenoic (C20:5 n3)	g	0.000	3
Đồng (Copper)	µg	280	2	Docosahexaenoic (C22:6 n3)	g	0.000	3
Selen (Selenium)	µg	15.1	3	TS acid béo trans (Total trans fatty acid)	g	-	
Vitamin C (Ascorbic acid)	mg	0	3	Cholesterol	mg	0	3
Vitamin B1 (Thiamine)	mg	0.16	2	Phytosterol	mg	-	
Vitamin B2 (Riboflavin)	mg	0.06	2	Lysin	mg	246	3
Vitamin PP (Niacin)	mg	2.4	2	Methionin	mg	160	3
Vitamin B5 (Pantothenic acid)	mg	0.284	3	Tryptophan	mg	79	3
Vitamin B6 (Pyridoxine)	mg	0.107	3	Phenylalanin	mg	364	3
Folat (Folate)	µg	7	3	Threonin	mg	244	3
Vitamin B9 (Folic acid)	µg	0	3	Valin	mg	416	3
Vitamin H (Biotin)	µg	-		Leucin	mg	563	3
Vitamin B12 (Cyanocobalamine)	µg	0	3	Isoleucin	mg	294	3
Vitamin A (Retinol)	µg	0	3	Arginin	mg	568	3
Vitamin D (Calciferol)	µg	-		Histidin	mg	160	3
Vitamin E (Alpha-tocopherol)	mg	-		Cystin	mg	140	3
Vitamin K (Phylloquinone)	µg	-		Tyrosin	mg	228	3
Beta-caroten	µg	0	3	Alanin	mg	395	3
Alpha-caroten	µg	0	3	Acid aspartic	mg	640	3
Beta-cryptoxanthin	µg	0	3	Acid glutamic	mg	1328	3
Lycopen	µg	0	3	Glycin	mg	310	3
Lutein + Zeaxanthin	µg	0	3	Prolin	mg	321	3
Purin	mg	-		Serin	mg	358	3

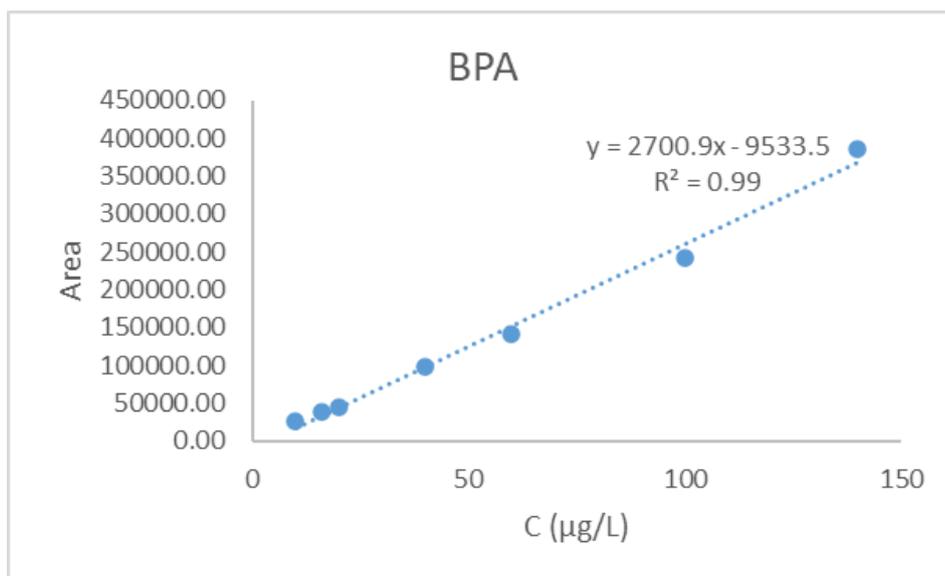
Phụ lục hình 2: Bảng thành phần dinh dưỡng của gạo nếp máy trong 100g phần ăn được

Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)	Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)
Nước (Water)	g	72.0	1	Tổng số isoflavon (Total isoflavone)	mg	-	
Năng lượng (Energy)	KCal	110		Daidzein	mg	-	
	KJ	459		Genistein	mg	-	
Protein	g	1.7	1	Glycetin	mg	-	
Lipid (Fat)	g	-		Tổng số acid béo no	g	-	
Glucid (Carbohydrate)	g	25.7	1	(Total saturated fatty acid)			
Celluloza (Fiber)	g	0.5	1	Palmitic (C16:0)	g	-	
Tro (Ash)	g	0.1	1	Margaric (C17:0)	g	-	
Đường tổng số (Sugar)	g	-		Stearic (C18:0)	g	-	
Galactoza (Galactose)	g	-		Arachidic (C20:0)	g	-	
Maltoza (Maltose)	g	-		Behenic (22:0)	g	-	
Lactoza (Lactose)	g	-		Lignoceric (C24:0)	g	-	
Fructoza (Fructose)	g	-		TS acid béo không no 1 nối đôi	g	-	
Glucoza (Glucose)	g	-		(Total monounsaturated fatty acid)			
Sacaroza (Sucrose)	g	-		Myristoleic (C14:1)	g	-	
Calci (Calcium)	mg	12	1	Palmitoleic (C16:1)	g	-	
Sắt (Iron)	mg	0.20	1	Oleic (C18:1)	g	-	
Magiê (Magnesium)	mg	-		TS acid béo không no nhiều nối đôi	g	-	
Mangan (Manganese)	mg	-		(Total polyunsaturated fatty acid)			
Phospho (Phosphorous)	mg	32	1	Linoleic (C18:2 n6)	g	-	
Kali (Potassium)	mg	-		Linolenic (C18:2 n3)	g	-	
Natri (Sodium)	mg	-		Arachidonic (C20:4)	g	-	
Kẽm (Zinc)	mg	-		Eicosapentaenoic (C20:5 n3)	g	-	
Đồng (Copper)	µg	-		Docosahexaenoic (C22:6 n3)	g	-	
Selen (Selenium)	µg	-		TS acid béo trans (Total trans fatty acid)	g	-	
Vitamin C (Ascorbic acid)	mg	0	1	Cholesterol	mg	0	1
Vitamin B1 (Thiamine)	mg	0.04	1	Phytosterol	mg	-	
Vitamin B2 (Riboflavin)	mg	0.01	1	Lysin	mg	-	
Vitamin PP (Niacin)	mg	1.3	1	Methionin	mg	-	
Vitamin B5 (Pantothenic acid)	mg	-		Tryptophan	mg	-	
Vitamin B6 (Pyridoxine)	mg	-		Phenylalanin	mg	-	
Folat (Folate)	µg	-		Threonin	mg	-	
Vitamin B9 (Folic acid)	µg	-		Valin	mg	-	
Vitamin H (Biotin)	µg	-		Leucin	mg	-	
Vitamin B12 (Cyanocobalamine)	µg	-		Isoleucin	mg	-	
Vitamin A (Retinol)	µg	0	1	Arginin	mg	-	
Vitamin D (Calciferol)	µg	-		Histidin	mg	-	
Vitamin E (Alpha-tocopherol)	mg	-		Cystin	mg	-	
Vitamin K (Phylloquinone)	µg	-		Tyrosin	mg	-	
Beta-caroten	µg	0	3	Alanin	mg	-	
Alpha-caroten	µg	0	3	Acid aspartic	mg	-	
Beta-cryptoxanthin	µg	0	3	Acid glutamic	mg	-	
Lycopene	µg	0	3	Glycin	mg	-	
Lutein + Zeaxanthin	µg	0	3	Prolin	mg	-	
Purin	mg	-		Serin	mg	-	

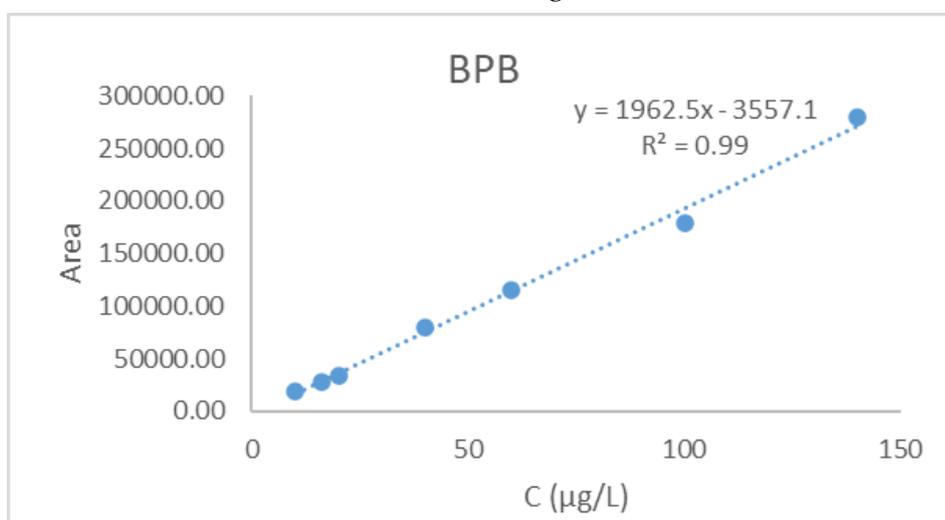
Phụ lục hình 3: Bảng thành phần dinh dưỡng của bún trong 100g phần ăn được

Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)	Thành phần dinh dưỡng (Nutrients)	ĐV (Unit)	Hàm lượng (Value)	TLTK (Source)
Nước (<i>Water</i>)	g	13.0	1	Tổng số isoflavon (<i>Total isoflavone</i>)	mg	-	
Năng lượng (<i>Energy</i>)	KCal	349		Daidzein	mg	-	
	KJ	1460		Genistein	mg	-	
Protein	g	11.0	1	Glycetin	mg	-	
Lipid (<i>Fat</i>)	g	0.9	1	Tổng số acid béo no	g	-	
Glucid (<i>Carbohydrate</i>)	g	74.2	1	(<i>Total saturated fatty acid</i>)			
Celluloza (<i>Fiber</i>)	g	0.3	1	Palmitic (C16:0)	g	-	
Tro (<i>Ash</i>)	g	0.6	1	Margaric (C17:0)	g	-	
Đường tổng số (<i>Sugar</i>)	g	-		Stearic (C18:0)	g	-	
Galactoza (<i>Galactose</i>)	g	-		Arachidic (C20:0)	g	-	
Maltoza (<i>Maltose</i>)	g	-		Behenic (22:0)	g	-	
Lactoza (<i>Lactose</i>)	g	-		Lignoceric (C24:0)	g	-	
Fructoza (<i>Fructose</i>)	g	-		TS acid béo không no 1 nối đôi	g	-	
Glucoza (<i>Glucose</i>)	g	-		(<i>Total monounsaturated fatty acid</i>)			
Sacaroza (<i>Sucrose</i>)	g	-		Myristoleic (C14:1)	g	-	
Calci (<i>Calcium</i>)	mg	34	1	Palmitoleic (C16:1)	g	-	
Sắt (<i>Iron</i>)	mg	1.50	1	Oleic (C18:1)	g	-	
Magiê (<i>Magnesium</i>)	mg	-		TS acid béo không no nhiều nối đôi	g	-	
Mangan (<i>Manganese</i>)	mg	-		(<i>Total polyunsaturated fatty acid</i>)			
Phospho (<i>Phosphorous</i>)	mg	97	1	Linoleic (C18:2 n6)	g	-	
Kali (<i>Potassium</i>)	mg	-		Linolenic (C18:2 n3)	g	-	
Natri (<i>Sodium</i>)	mg	-		Arachidonic (C20:4)	g	-	
Kẽm (<i>Zinc</i>)	mg	-		Eicosapentaenoic (C20:5 n3)	g	-	
Đồng (<i>Copper</i>)	µg	-		Docosahexaenoic (C22:6 n3)	g	-	
Selen (<i>Selenium</i>)	µg	-		TS acid béo trans (<i>Total trans fatty acid</i>)	g	-	
Vitamin C (<i>Ascorbic acid</i>)	mg	0	1	Cholesterol	mg	0	1
Vitamin B1 (<i>Thiamine</i>)	mg	0.10	1	Phytosterol	mg	-	
Vitamin B2 (<i>Riboflavin</i>)	mg	0.04	1	Lysin	mg	432	1
Vitamin PP (<i>Niacin</i>)	mg	1.1	1	Methionin	mg	320	1
Vitamin B5 (<i>Pantothenic acid</i>)	mg	-		Tryptophan	mg	150	1
Vitamin B6 (<i>Pyridoxine</i>)	mg	-		Phenylalanin	mg	702	1
Folat (<i>Folate</i>)	µg	-		Threonin	mg	490	1
Vitamin B9 (<i>Folic acid</i>)	µg	-		Valin	mg	808	1
Vitamin H (<i>Biotin</i>)	µg	-		Leucin	mg	1036	1
Vitamin B12 (<i>Cyanocobalamine</i>)	µg	-		Isoleucin	mg	667	1
Vitamin A (<i>Retinol</i>)	µg	0	1	Arginin	mg	679	1
Vitamin D (<i>Calciferol</i>)	µg	-		Histidin	mg	300	1
Vitamin E (<i>Alpha-tocopherol</i>)	mg	-		Cystin	mg	-	
Vitamin K (<i>Phylloquinone</i>)	µg	-		Tyrosin	mg	-	
Beta-caroten	µg	0	3	Alanin	mg	-	
Alpha-caroten	µg	0	3	Acid aspartic	mg	-	
Beta-cryptoxanthin	µg	0	3	Acid glutamic	mg	-	
Lycopen	µg	0	3	Glycin	mg	-	
Lutein + Zeaxanthin	µg	0	3	Prolin	mg	-	
Purin	mg	-		Serin	mg	-	

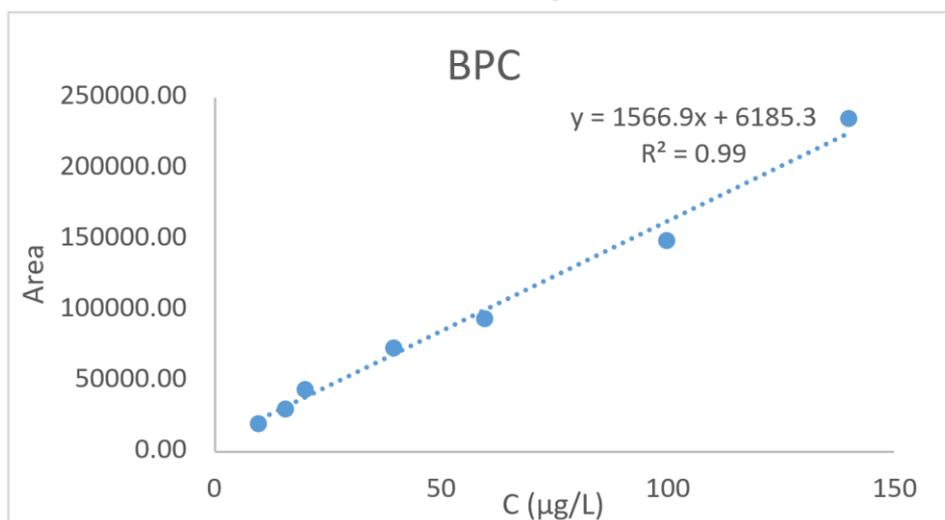
Phụ lục hình 4: Bảng thành phần dinh dưỡng của bún sợi trong 100g phần ăn được



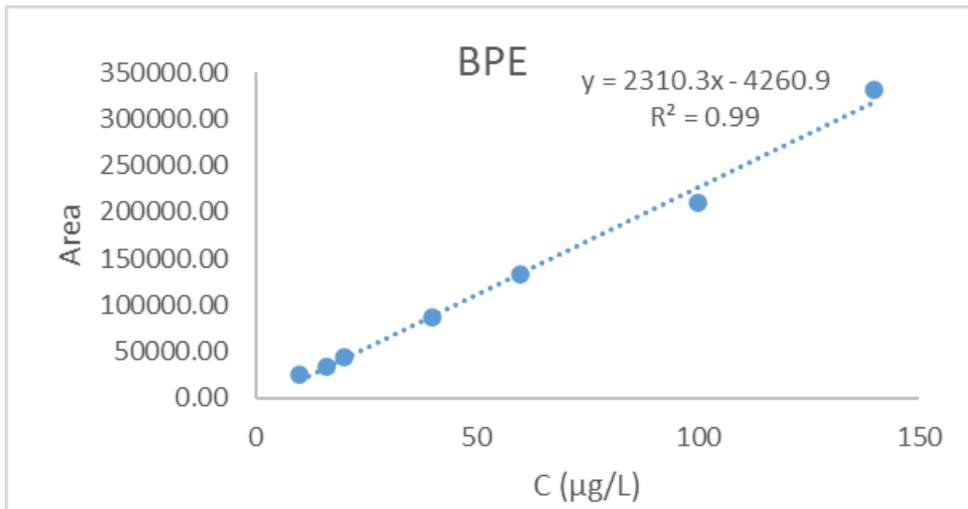
Phụ lục hình 5: Đường chuẩn BPA



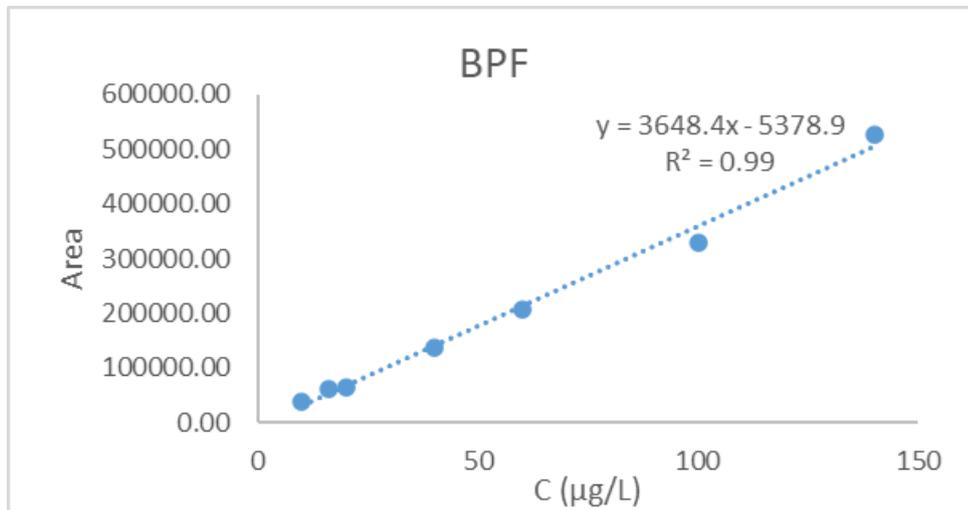
Phụ lục hình 6: Đường chuẩn BPB



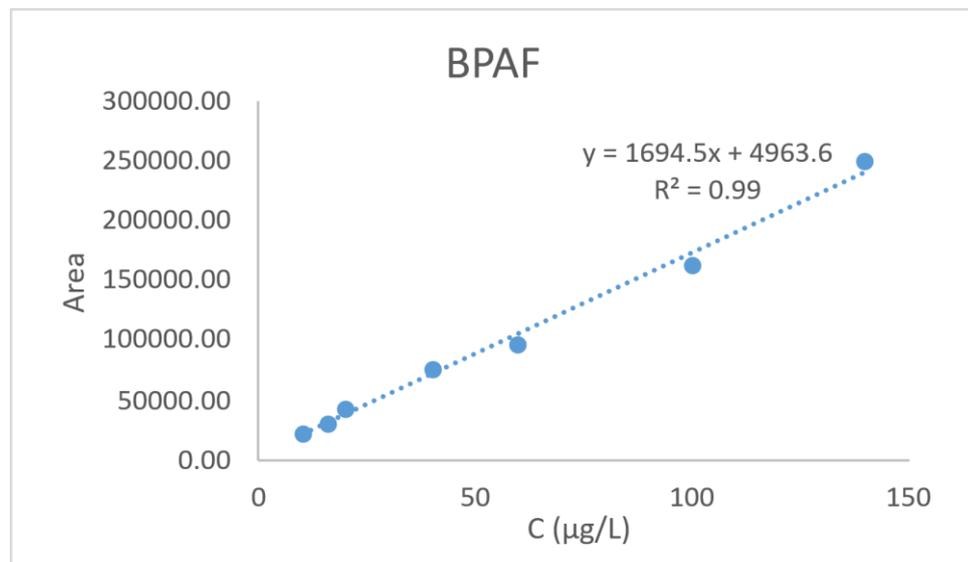
Phụ lục hình 7: Đường chuẩn BPC



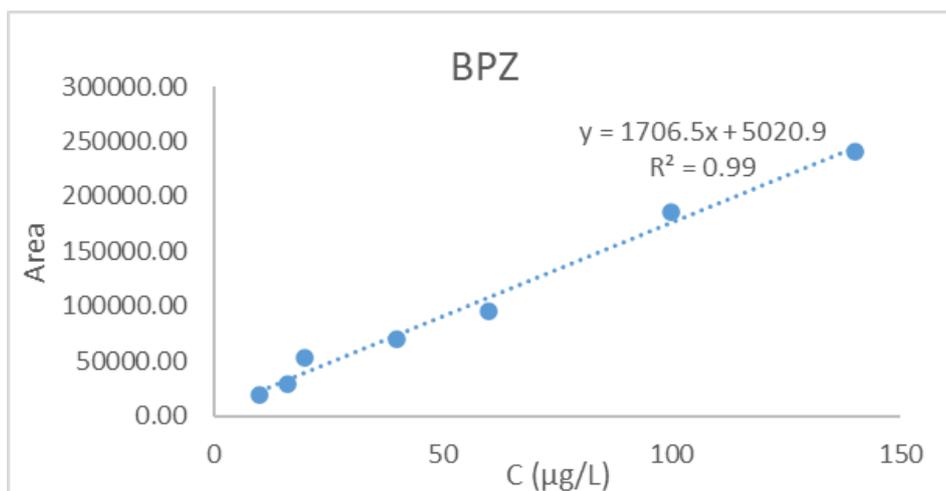
Phụ lục hình 8: Đường chuẩn BPE



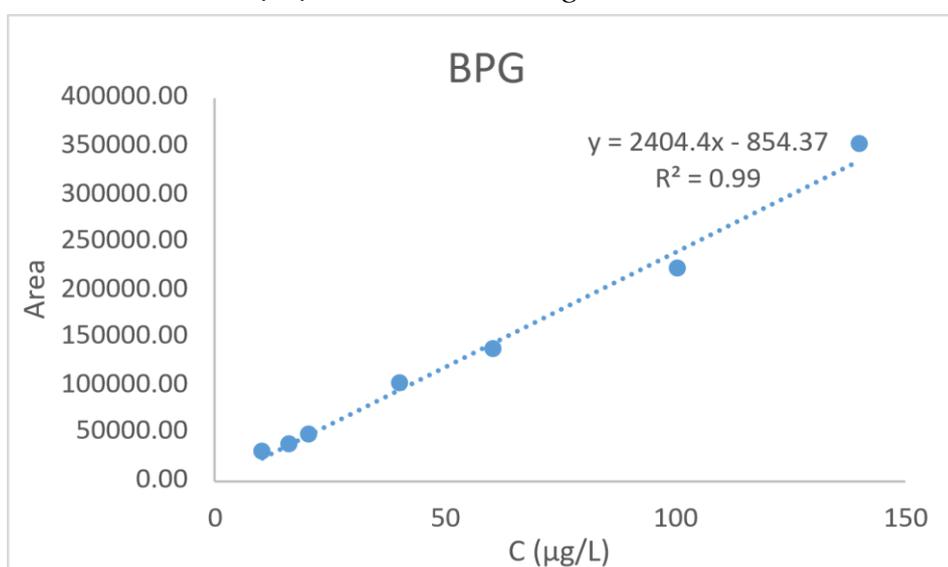
Phụ lục hình 9: Đường chuẩn BPF



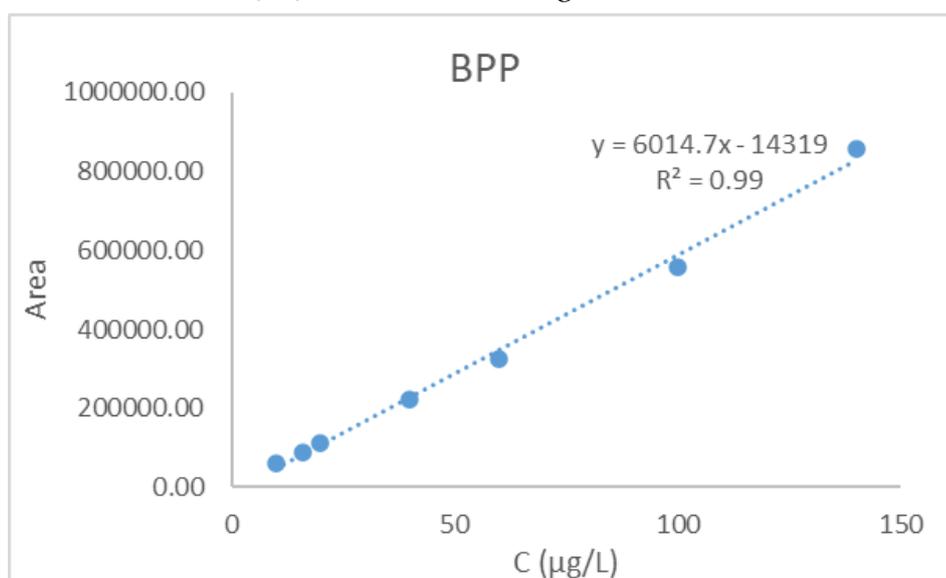
Phụ lục hình 10: Đường chuẩn BPAF



Phụ lục hình 11: Đường chuẩn BPZ



Phụ lục hình 12: Đường chuẩn BPG



Phụ lục hình 13: Đường chuẩn BPP

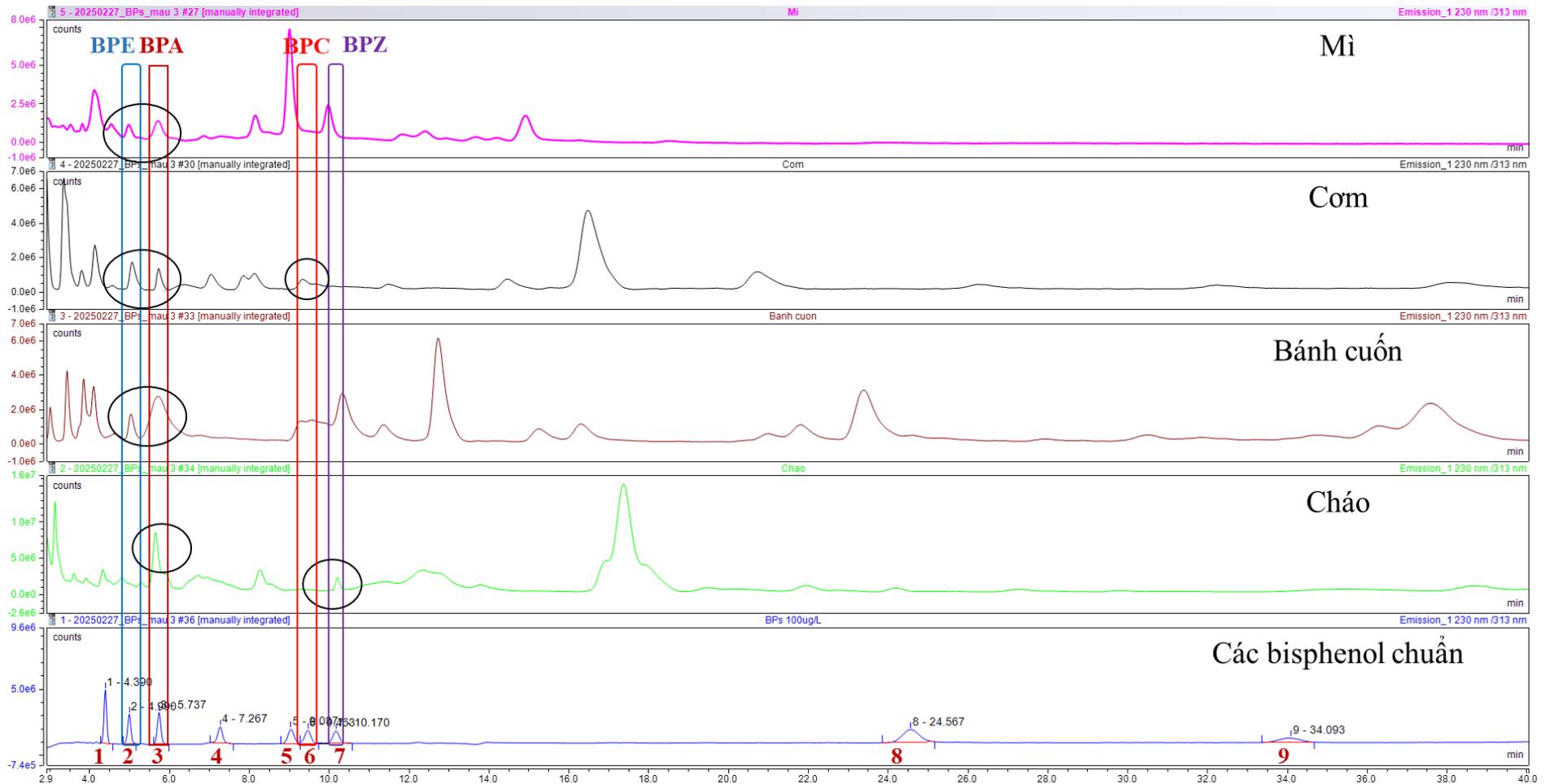
Phụ lục bảng 1: Hàm lượng một số bisphenol được phát hiện trong hộp xốp, hộp nhựa trắng, hộp nhựa mềm, hộp nhựa cứng tính theo khối lượng

Mẫu	Kí hiệu	Đơn vị: µg/L								
		BPF	BPE	BPA	BPB	BPAF	BPC	BPZ	BPG	BPP
Hộp xốp trắng	HXT1	0,38±0,024	0,305±0,02	25,166±4,458	-	1,294±0,062	0,785±0,04	19,668±2,081	-	3,163±0,288
	HXT2	0,421±0,023	0,302±0,018	25,361±3,175	-	1,367±0,235	0,831±0,084	19,529±2,312	-	3,327±0,148
	HXT3	0,425±0,023	0,314±0,023	28,685±4,405	-	1,595±0,117	0,841±0,108	21,898±3,026	-	3,471±0,275
	HXT4	0,407±0,012	0,298±0,043	27,11±0,564	-	1,462±0,168	0,81±0,019	19,074±1,854	-	3,334±0,336
	HXT5	0,449±0,048	0,329±0,017	29,203±0,600	-	1,647±0,122	0,822±0,056	18,338±1,739	-	3,004±0,443
Hộp nhựa trong mềm	HNT1	0,411±0,039	2,443±0,263	423,257±28,078	-	4,29±0,472	27,587±2,162	-	-	46,48±7,285
	HNT2	0,401±0,023	2,788±0,341	391,371±36,693	-	4,088±0,408	27,042±2,731	-	4,121±0,347	32,87±3,29
	HNT3	0,453±0,065	2,538±0,168	406,972±26,067	-	3,934±0,537	27,498±1,349	-	3,552±0,551	32,105±3,022
	HNT4	0,329±0,021	2,276±0,274	375,742±24,834	-	3,751±0,45	27,212±3,173	-	4,743±0,341	33,506±4,04
	HNT5	0,571±0,049	2,629±0,379	436,443±50,505	-	4,411±0,381	27,949±2,752	-	3,828±0,123	31,721±3,102
Hộp nhựa trong cứng	HNC1	0,447±0,049	1,495±0,123	313,873±30,78	-	4,092±0,313	26,453±3,416	-	1,894±0,153	4,914±0,694
	HNC2	0,501±0,07	1,132±0,094	342,325±25,259	-	4,362±0,393	25,61±1,621	-	1,51±0,181	4,449±0,828
	HNC3	0,694±0,065	1,53±0,043	321,529±33,401	-	4,443±0,578	27,788±3,014	-	2,088±0,108	4,289±0,36
	HNC4	0,403±0,058	0,967±0,137	300,215±29,325	-	3,999±0,497	26,849±0,74	-	1,595±0,157	3,725±0,35
	HNC5	0,622±0,068	1,316±0,06	322,6±34,495	-	4,229±0,415	25,244±2,713	-	2,298±0,129	4,549±0,347
Hộp nhựa đen	HND1	0,093±0,002	0,965±0,064	47,941±5,0137	-	4,322±0,107	-	-	-	-
	HND2	0,098±0,01	0,702±0,097	47,405±7,736	-	4,191±0,31	-	-	-	-
	HND3	0,112±0,009	0,838±0,078	46,416±3,442	-	3,962±0,298	-	-	-	-
	HND4	0,084±0,003	0,589±0,058	48,694±1,544	-	3,861±0,398	-	-	-	-
	HND5	0,075±0,008	0,785±0,058	47,777±3,142	-	4,085±0,313	-	-	-	-

Phụ lục bảng 2: Hàm lượng một số bisphenol được phát hiện trong mẫu tinh bột đựng trong hộp nhựa thay đổi theo thời gian

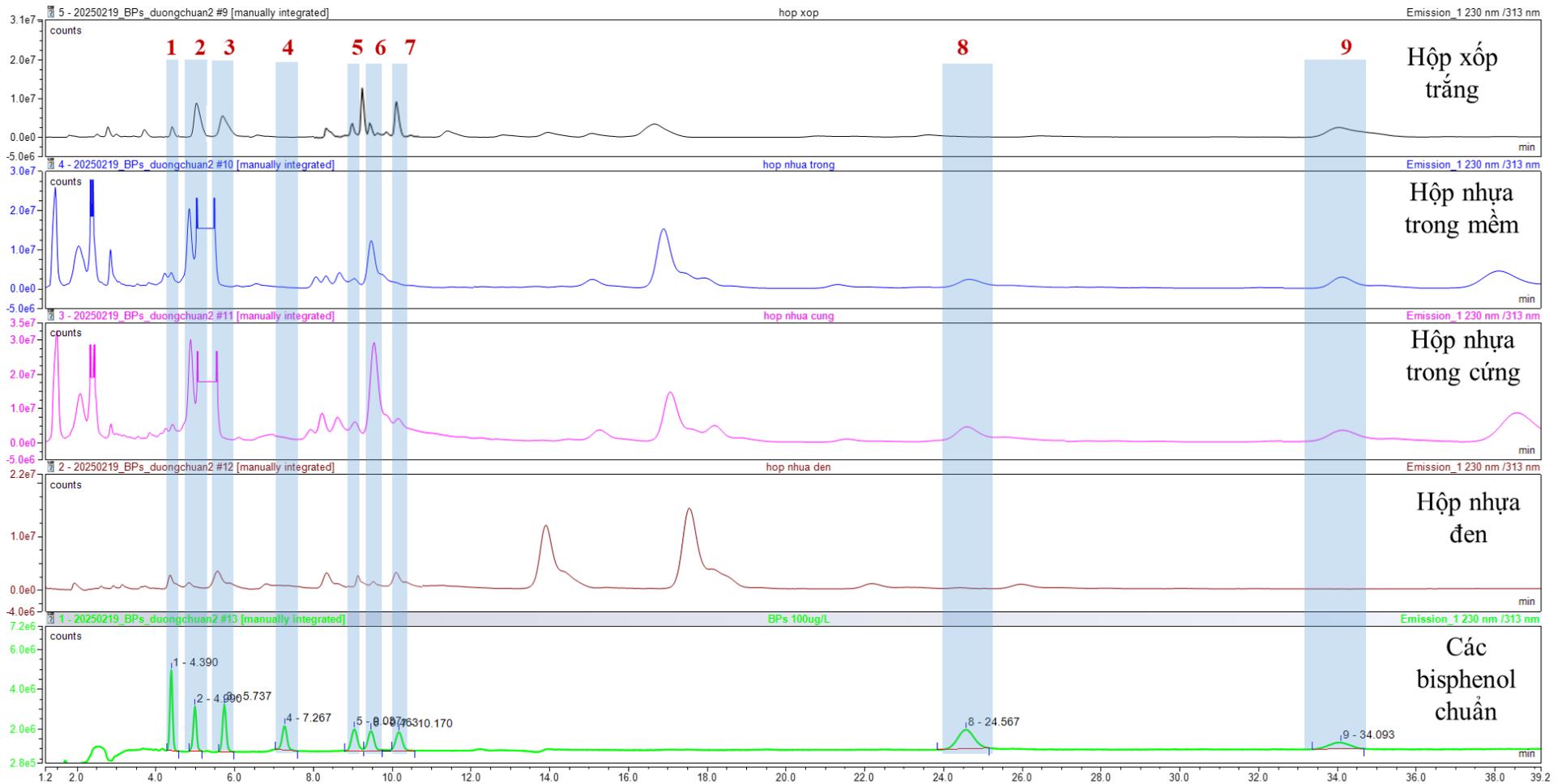
Đơn vị: $\mu\text{g}/\text{kg}$ mẫu

Mẫu tinh bột	Thời gian (phút)	Hộp xốp		Hộp nhựa trong mềm			Hộp nhựa trong cứng		Hộp nhựa đen
		BPA	BPZ	BPA	BPE	BPC	BPA	BPE	BPA
Bún	5	5,154 \pm 1,019	-	3,399 \pm 0,065	0,511 \pm 0,035	-	1,027 \pm 0,001	-	1,037 \pm 0,905
	10	5,141 \pm 1,046	-	3,422 \pm 0,083	0,477 \pm 0,023	-	1,024 \pm 0,001	-	1,039 \pm 0,083
	15	5,180 \pm 1,025	-	3,721 \pm 0,540	0,824 \pm 0,123	-	1,045 \pm 0,004	-	1,051 \pm 0,464
	20	5,159 \pm 1,012	-	3,631 \pm 0,264	1,088 \pm 0,073	-	1,029 \pm 0,001	-	1,029 \pm 0,002
Com	5	65,476 \pm 1,029	-	13,167 \pm 1,504	1,096 \pm 0,076	5,154 \pm 0,710	7,835 \pm 0,086	0,630 \pm 0,056	2,858 \pm 0,080
	10	65,448 \pm 3,058	-	15,150 \pm 2,010	1,669 \pm 0,175	5,150 \pm 0,950	7,728 \pm 0,062	0,589 \pm 0,076	2,935 \pm 0,053
	15	65,479 \pm 4,044	-	15,028 \pm 2,701	1,644 \pm 0,061	5,154 \pm 1,013	8,819 \pm 0,084	1,018 \pm 0,095	2,929 \pm 0,094
	20	65,522 \pm 2,022	-	15,025 \pm 1,811	2,066 \pm 0,057	5,157 \pm 0,812	8,775 \pm 0,065	1,3433 \pm 0,056	1,839 \pm 0,103
Bánh cuốn	5	6,367 \pm 0,502	21,054 \pm 1,511	8,843 \pm 0,188	-	-	2,281 \pm 0,138	-	1,883 \pm 0,047
	10	6,595 \pm 0,834	29,924 \pm 1,601	9,649 \pm 0,124	-	-	3,410 \pm 0,197	-	1,920 \pm 0,103
	15	6,752 \pm 0,559	29,945 \pm 1,504	9,819 \pm 0,296	-	-	3,916 \pm 0,146	-	1,977 \pm 0,089
	20	6,740 \pm 0,671	29,999 \pm 1,655	10,521 \pm 0,167	-	-	3,939 \pm 0,065	-	1,980 \pm 0,057
Cháo	5	38,304 \pm 1,119	6,613 \pm 1,021	7,969 \pm 1,053	2,037 \pm 0,405	7,554 \pm 0,910	5,119 \pm 1,360	3,163 \pm 0,635	19,926 \pm 1,085
	10	59,861 \pm 1,14	12,689 \pm 2,088	17,147 \pm 1,453	7,039 \pm 0,583	8,205 \pm 0,850	10,874 \pm 0,904	5,326 \pm 0,665	20,817 \pm 2,327
	15	79,217 \pm 1,908	13,600 \pm 1,569	22,556 \pm 1,046	9,051 \pm 0,464	9,954 \pm 1,011	10,889 \pm 1,291	6,471 \pm 0,379	20,333 \pm 1,567
	20	78,340 \pm 1,984	15,577 \pm 1,060	28,175 \pm 1,489	9,229 \pm 0,502	9,967 \pm 0,922	10,849 \pm 2,761	7,334 \pm 0,442	20,889 \pm 1,625



Sắc ký đồ emission 230/313 nm của mẫu tinh bột và mẫu chuẩn BPs với BPF (1), BPE (2), BPA (3), BPB (4), BPAF (5), BPC (6), BPZ (7), BPG (8) và BPP (9)

Phụ lục hình 14: Một số sắc ký đồ các mẫu cháo, com, bún, bánh cuốn tiếp xúc với các hộp



Sắc ký đồ emission 230/313 nm của mẫu hộp và mẫu chuẩn BPs với BPF (1), BPE (2), BPA (3), BPB (4), BPAF (5), BPC (6), BPZ (7), BPG (8) và BPP (9)

Phụ lục hình 15: Sắc ký đồ các mẫu hộp xốp trắng, hộp nhựa trong mềm, hộp nhựa trong cứng, hộp nhựa đen