

# XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI TRONG BAO BÌ NHỰA POLYSTYRENE CÓ TIẾP XÚC VỚI THỰC PHẨM BẰNG KỸ THUẬT TD-GC/MS

NGUYỄN VĂN TRỌNG\*, HỒ VĂN TÀI, TRẦN THỊ THANH THÚY  
Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh

\*Tác giả liên hệ: nguyenvantrong@iuh.edu.vn

DOIs: <https://doi.org/10.46242/jstiuh.v68i02.5083>

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này tổng thành phần các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được định danh thành phần dựa trên kỹ thuật giải hấp nhiệt kết hợp sắc ký khí ghép khối phổ (TD-GC/MS), tổng thành phần này được định lượng dựa trên tỉ lệ diện tích với styrene. Phương pháp GC-MS được thẩm định với 5 hoạt chất đại diện của nền mẫu nhựa polystyrene bao gồm toluene, styrene, isopropylbenzene, ethylbenzene, n-propylbenzene. Kết quả thẩm định cho thấy phương pháp có độ nhạy, độ lặp và độ tái lập cao với MDL và MQL lần lượt ethylbenzene (2,07 mg/kg và 6,89 mg/kg), isopropylbenzene (2,33 mg/kg và 7,76 mg/kg), n-propylbenzene (2,50 mg/kg và 8,33 mg/kg), styrene (2,26 mg/kg và 7,53 mg/kg), toluene (2,41 mg/kg và 8,03 mg/kg), độ đúng nằm trong khoảng 90,17 – 106,67 %. Phương pháp được sử dụng định lượng 30 mẫu nhựa có trên thị trường kết quả cho thấy hầu hết các mẫu đều phát hiện có thành phần VOCs nhưng không vượt ngưỡng cho phép theo quy chuẩn Việt Nam (QCVN 12-1:2017/BYT). Nghiên cứu này mong muốn đóng góp một phương pháp phân tích nhằm kiểm soát đánh giá chất lượng bao bì nhựa polystyrene có tiếp xúc với thực phẩm, kết quả phân tích khuyến cáo về các chất hữu cơ dễ bay hơi trong bao bì thời nhiễm vào thực phẩm có thể ảnh hưởng sức khỏe cho người sử dụng.

**Từ khóa.** Polystyrene, VOCs, TD-GC/MS, bao bì nhựa PS.

## 1. MỞ ĐẦU

Trong xã hội hiện đại, bao bì thực phẩm đóng vai trò quan trọng trong đời sống vì tính tiện lợi, bền, nhẹ và an toàn khi vận chuyển. Tuy nhiên, ngoài những tính hữu dụng trên thì sự tồn dư của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe của người sử dụng cũng như ô nhiễm môi trường [1-4]. Các hợp chất VOCs này hiện diện trong bao bì đến từ nhiều nguồn khác nhau như nguyên liệu đầu vào, quá trình nghiền, ép và đùn hoặc chúng được thêm vào với vai trò là chất phụ gia như tăng tính mài mòn, tính dẻo, chống tia UV, chống dính, chống lão hóa, chất bôi trơn ... [5-7].

Tại Việt Nam, bao bì thực phẩm được sản xuất từ nhựa polystyrene (PS) được sử dụng phổ biến để đựng thực phẩm ăn sẵn trong cửa hàng tiện lợi hoặc vỉa hè vì tính tiện lợi của chúng. Các bao bì này được sử dụng cả trong điều kiện nhiệt độ thấp như các khay đựng cá, thịt sống, rau quả trong siêu thị đến cả nhiệt độ cao như các tô đựng cháo, mì, nui... hay các đồ dùng một lần như đĩa, chén, tô... Các sản phẩm bao bì này có thể dùng trong thời gian dài để bảo quản thực phẩm, cũng như trong các điều kiện nhiệt độ khác nhau là điều kiện lý tưởng để các hợp chất VOCs thời nhiễm vào thực phẩm, điều này sẽ ảnh hưởng tới sức khỏe của người sử dụng [8-10].

Trong những năm gần đây có nhiều nghiên cứu xác định VOCs trong bao bì nhựa bằng nhiều kỹ thuật khác nhau. Năm 2022, Formela đã thực hiện nghiên cứu xác định VOCs phát thải từ lốp xe đã qua sử dụng bằng phương pháp GC-MS, kết quả cho thấy rằng hàm lượng VOCs phát thải ra môi trường là đáng báo động [11]. Ngoài ra, có nhiều nghiên cứu sử dụng các kỹ thuật hiện đại kết hợp với thiết bị GC-MS, điển hình như Martinez và các cộng sự đã sử dụng kỹ thuật HS-HPME kết hợp với GC-MS để xác định các hợp chất VOCs phát thải từ mẫu trái táo bị hỏng, kết quả nghiên cứu đã xác định được 83 hợp chất trong đó có 41 hợp chất VOCs khác nhau [12-16]. Kỹ thuật giải hấp nhiệt kết hợp với GC-MS là một kỹ thuật hiện đại được sử dụng để định danh cũng như định lượng các hợp chất dễ bay hơi nhờ vào khả năng bay hơi làm giàu của hệ TD sau đó mẫu được nén, gia nhiệt và giải hấp đẩy vào hệ thống GC-MS, với kỹ thuật này khả năng phân tích nhanh, nhạy và ít tốn kém, chúng được liệt kê là một trong phương pháp phân tích xanh. Điển hình cho lĩnh vực này, năm 2012 Rodríguez-Navas và Gallego đã sử dụng hệ thống TD-GC/MS để định tính và định lượng VOCs [17, 18], kết quả đều cho thấy tính ưu việt của hệ thống này. Trong bao bì

nhựa PS thường tồn dư các hợp chất VOCs như styrene, toluene, ethylbenzene, isopropylbenzene, n-propylbenzene...[19, 20] Theo IARC, styrene được xếp vào nhóm 2A (có khả năng cao gây ung thư cho người), ethylbenzene và isopropylbenzene được xếp vào nhóm 2B (có khả năng gây ung thư cho người), toluene được xếp vào nhóm 3 (không phân loại được về khả năng gây ung thư ở người) [21]. Các hợp chất này cũng đã được quy định nghiêm ngặt về dư lượng theo QCVN 12-01:2011/BYT [22].

Mục tiêu của nghiên cứu này là sử dụng kỹ thuật TD-GC/MS để định danh các hợp chất VOCs trong mẫu nhựa PS và thẩm định phương pháp GC/MS để định lượng tổng các hợp chất VOCs (styrene, toluene, ethylbenzene, isopropylbenzene, n-propylbenzene). Từ đó, khảo sát tồn dư hàm lượng tổng số chất bay hơi trong một số mẫu nhựa PS được sử dụng nhiều trên thị trường tại Thành phố Hồ Chí Minh, kết quả cảnh báo cho người tiêu dùng về tính an toàn của sản phẩm.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1 Hóa chất và chất chuẩn

- Chất chuẩn ethylbenzene (EB, 99 %), isopropylbenzene (i-PB, 99 %), n-propylbenzene (n-PB, 99 %), toluene (TOL, 99 %), styrene (STY, 99 %) được mua từ Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), chất nội chuẩn 1,2-diethylbenzene (1,2-DEB) và dung môi isooctane (i-OT) dichloromethane, n-hexane được mua từ Merck Chemicals (Darmstadt, Germany).
- Dung dịch chuẩn hỗn hợp gốc (EB, i-PB, n-PB, TOL và STY) được pha với nồng độ 1000 mg/L cho mỗi chất bằng dung môi n-hexane. Dung dịch chuẩn hỗn hợp trung gian 100 mg/L được pha loãng từ dung dịch chuẩn hỗn hợp gốc với hỗn hợp dung môi dichloromethane/i-OT (1/4).
- Dung dịch nội chuẩn 1,2-DEB (1000 mg/L) được chuẩn bị bằng cách pha loãng với dung môi n-hexane.
- Tất cả các dung dịch chuẩn và nội chuẩn được bảo quản ở nhiệt độ -18 °C và được đánh siêu âm 5 phút trước khi sử dụng.

### 2.2 Thiết bị

Hệ thống phân tích bao gồm thiết bị giải hấp nhiệt (Markes TD100-xr) kết nối với thiết bị sắc ký khí (Thermo Scientific™ TRACE™ 1310) ghép khối phổ (Thermo Scientific™ ISQ™ 7000) được sử dụng với các thông số tối ưu được thiết lập trong **Bảng 1**.

Bảng 1. Thông số phân tích trên thiết bị TD-GC/MS

Parameter	Retained Conditions		
<i>TD100-xr system parameters</i>			
Focusing trap	General purpose (Graphitised Carbon) Markes P/N U-T11GPC-2S		
Flow path temperature	100 °C		
Desorption time and temperature	15 min at 100 °C		
Trap low temperature	-10 °C		
Trap high temperature	245 °C		
<i>TRACE 1310 GC system parameters</i>			
Carrier gas; flow rate; mode	He; 1,5 mL/min; constant flow		
Inlet type/temperature	SSL/200 °C		
Purge flow	5 mL/min		
Column	DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25µm)		
Oven temperature program			
	Rate (°C/min)	Target temperature (°C)	Hold time (min)
Initial	-	60	3,00
Stage 1	6	100	0,00

## XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐỂ BAY HƠI ...

Final	30	280	2,00
<b>ISQ 7000 MS conditions</b>			
Transfer line temperature			250 °C
Ionization mode			EI
Ion source temperature			200 °C
Electron energy			70 eV
Emission current			50 µA
Scan time			0,2 s
Acquisition mode			Full scan (m/z 29–550)

### 2.3 Chuẩn bị mẫu

Thu thập mẫu: Ba mươi mẫu đĩa, tô, hộp, khay... sản xuất từ nhựa PS chưa qua sử dụng được thu thập tại các chợ trên địa bàn TP.HCM, rửa sạch, để khô và cắt thành miếng nhỏ có kích thước 2 × 2 cm.

Chuẩn bị mẫu thử định danh bằng kỹ thuật TD-GC/MS: Cân chính xác khoảng 0,1g mẫu nhựa cho vào ống giải hấp bằng thép không rỉ, đậy kín bằng nắp chuyên dụng của ống, cho vào khay mẫu hệ TD100-xr kết nối với hệ GC-MS.

Chuẩn bị mẫu thử định lượng bằng kỹ thuật GC/MS: Cân chính xác khoảng 0,1 g mẫu nhựa PS cho vào vial có dung tích 20 mL, thêm 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lắc trong 5 phút đến khi thấy nhựa tan hoàn toàn. Thêm 50 µL của nội chuẩn 1,2-DEB có nồng độ 1000 mg/L và thêm dung môi i-OT đến 10 mL. Lắc trong 10 phút, sau đó lấy ra ly tâm 10 phút ở 4000 vòng/phút. Lấy 1 mL dung dịch này tiến hành phân tích trên thiết bị GC-MS.

Chuẩn bị mẫu trắng: Cân chính xác khoảng 1 g nhựa PS vào ống ly tâm có dung tích 50 mL, thêm 2 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, lắc trong 5 phút cho mẫu tan hoàn toàn. Thêm 8 mL i-OT, lắc trong 15 phút cho các polymer kết tủa hoàn toàn, ly tâm trong 20 phút ở 7000 vòng/phút. Loại bỏ lớp dịch chiết, lặp lại quy trình 3 lần để đảm bảo chiết hoàn toàn tồn dư monomer trong nhựa PS. Thực hiện lặp lại 10 lần mẫu trắng như trên. Tập trung tất cả lượng nhựa kết tủa cho vào becher 50 mL, đem đi sấy khô ở 60 °C trong 2 giờ, tiến hành phân tích lại mẫu trắng, trong sắc ký đồ tại vị trí thời gian lưu của các chất phân tích không xuất hiện mũi sắc ký.

Chuẩn bị mẫu thêm chuẩn: Mẫu trắng được thêm chuẩn ở các nồng độ 20, 50, 150, 300 mg/kg, sau đó tiến hành thử nghiệm theo quy trình phân tích mẫu thực.

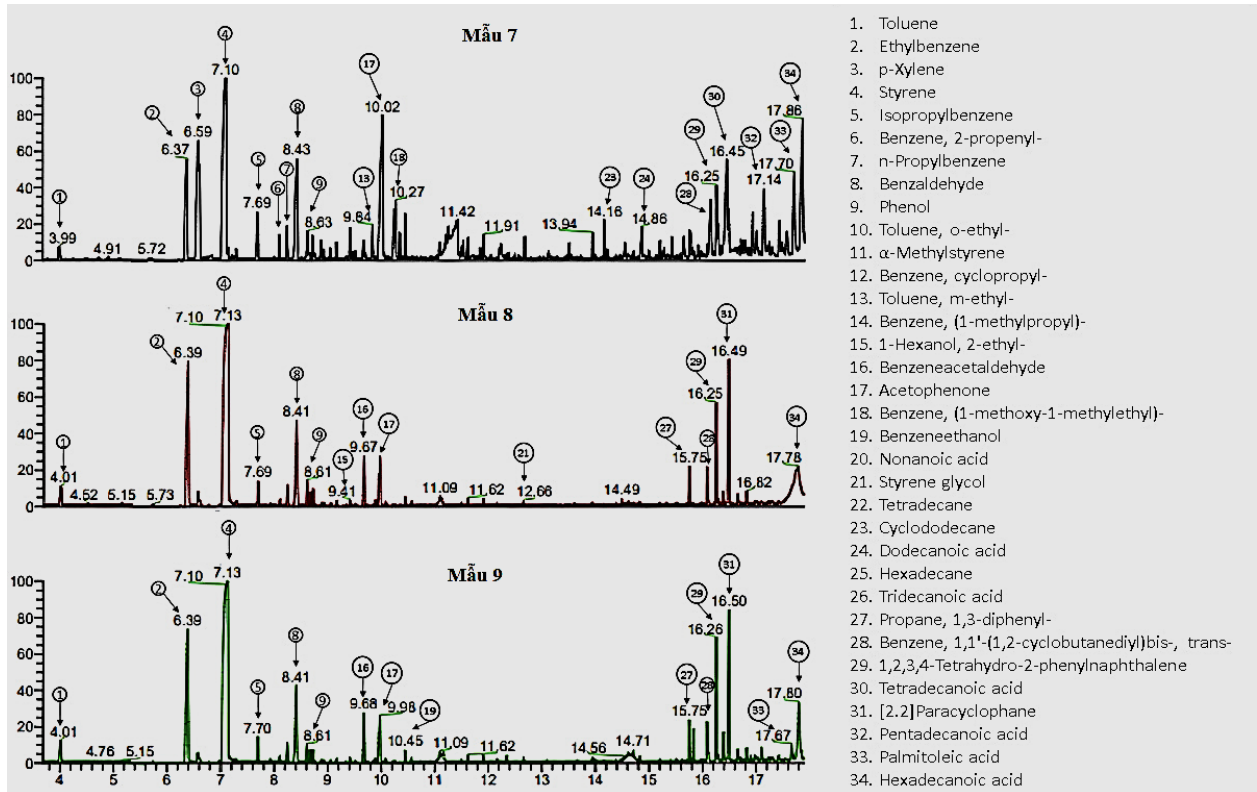
### 2.4 Thẩm định phương pháp

Thẩm định phương pháp được thực hiện theo tài liệu hướng dẫn SANTE/11312/2021 [23] của Ủy Ban Châu Âu. Các thông số thẩm định được thực hiện bằng cách thêm chuẩn vào mẫu trắng ở 3 mức nồng độ khác nhau, các thông số được thẩm định bao gồm độ chọn lọc, khoảng tuyến tính, MDL, MQL, độ lặp, độ tái lập, hiệu suất thu hồi và độ không đảm bảo đo của phương pháp GC/MS.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1 Định danh tổng thành phần VOCs trong mẫu nhựa PS

Ba mẫu thử (M7, M8 và M9) được lựa chọn ngẫu nhiên để khảo sát thành phần tồn dư VOCs trong sản phẩm bằng kỹ thuật TD-GC/MS bằng cách sử dụng ngân hàng phổ MS NIST 2017, các hoạt chất được tìm thấy trong **Hình 1**.



Hình 1. Sắc ký đồ định danh các mẫu nhựa bằng kỹ thuật TD-GC/MS

Kết quả khảo sát các VOCs của ba mẫu nhựa PS trên cho thấy tổng cộng có 34 chất được xác định trong đó có sự xuất hiện của các hợp chất hydrocarbon vòng thơm như toluene, styrene, isopropylbenzene, ethylbenzene, n-propylbenzene ... là các sản phẩm phụ đặc trưng trong quá trình trùng hợp nhựa PS, chúng tồn tại trong sản phẩm dưới dạng dư lượng monomer [24]. Ngoài ra các acid béo cũng được tìm thấy như nonanoic acid, dodecanoic acid, tetradecanoic acid..., các hợp chất này thường được sử dụng làm chất bôi trơn chống dính khuôn trong quá trình gia công nhựa. Tùy vào mỗi loại sản phẩm mà có các thành phần VOCs khác nhau, các hợp chất này thôi nhiễm vào thực phẩm nhiều hay ít tùy thuộc vào nhiệt độ và tính chất của thực phẩm điều này có thể gây hại cho người sử dụng, đặc biệt là các hợp chất thuộc nhóm 2A và 2B là nhóm có khả năng cao và nhóm có nguy cơ gây ung thư cho người.

Tại Việt Nam, bao bì được sản xuất từ nhựa PS được sử dụng rất phổ biến, trung bình mỗi hộ gia đình sử dụng từ 2 đến 4 hộp xốp mỗi ngày [25, 26]. Hộp xốp được sử dụng phổ biến nhất cho thực phẩm mang đi ở rất nhiều cửa hàng thức ăn nhanh, các hàng quán rong và các cửa hàng ăn uống vì sự tiện lợi của nó, thực phẩm được chứa đựng thường là các thức ăn lỏng, nóng hoặc đã được đun sôi. Tồn dư của tổng số chất bay hơi có trong nhựa PS, khi thôi nhiễm vào thực phẩm sẽ là nguồn gây nguy hại về an toàn vệ sinh thực phẩm và có thể ảnh hưởng đến sức khỏe người tiêu dùng.

### 3.2 Thẩm định phương pháp GC/MS

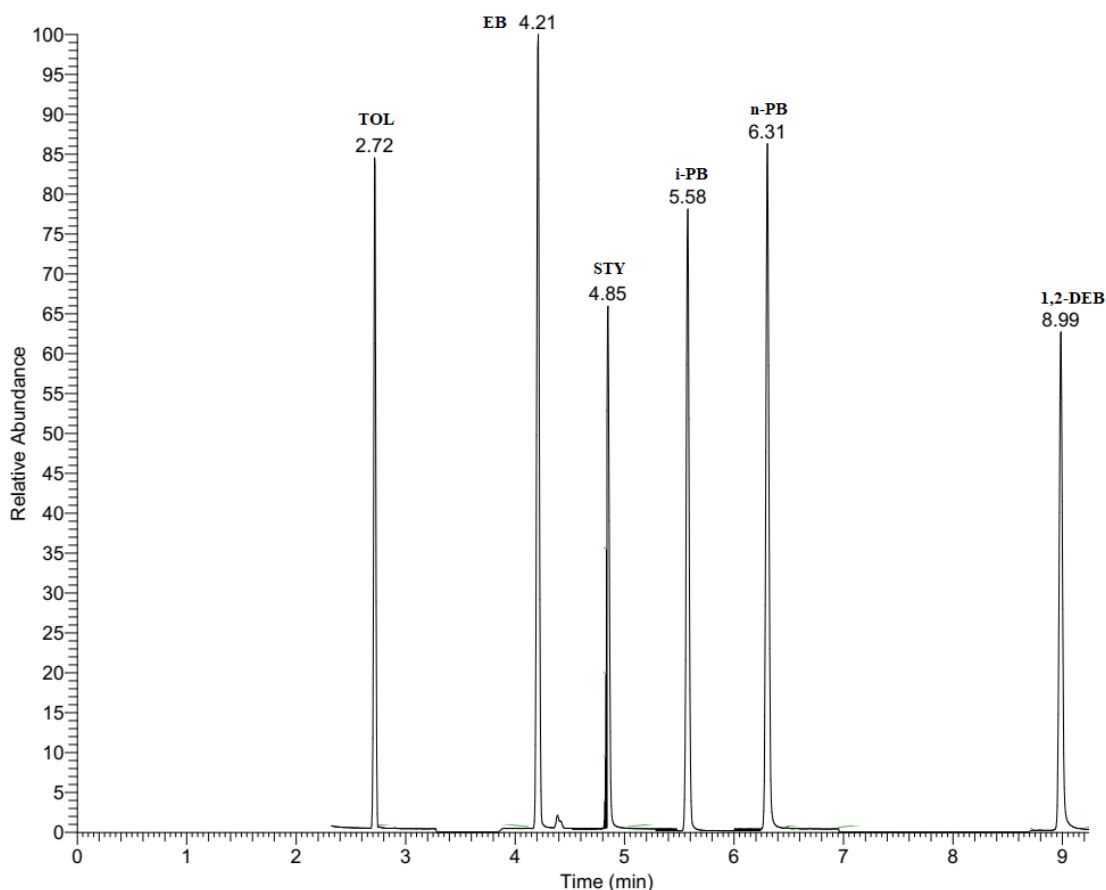
#### 3.2.1 Độ chọn lọc

Độ chọn lọc của phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ được khẳng định qua các thông số như thời gian lưu ( $t_R$ ) và tỉ lệ ion phụ/ion chính (IR). Tỉ lệ IR và  $t_R$  trung bình được tính dựa trên kết quả của đường chuẩn ở các nồng độ khác nhau. Đối với chất phân tích là ethylbenzene, thời gian lưu trung bình được tính dựa vào các điểm chuẩn, khoảng biến thiên cho phép là  $\pm 0,5 \%$ , giá trị cho phép  $t_R$  thấp nhất tính được là 4,26 phút và giá trị cao nhất là 4,30 phút, khoảng IR cho phép là 26,2 – 39,3 %. Khi phân tích mẫu thực, kết quả được kết luận là phát hiện ethylbenzene khi sắc ký đồ của mẫu xuất hiện mũi sắc ký tại thời gian lưu nằm trong khoảng 4,26 – 4,30 phút và tỉ lệ ion phụ/ion chính phải nằm trong khoảng 26,2 – 39,3 %. Tính toán tương tự cho các khoảng  $t_R$  và IR của các chất còn lại, kết quả được trình bày chi tiết trong **Bảng 2** và **Hình 2**.

XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI ...

Bảng 2. Tiêu chí độ chọn lọc của từng chất phân tích

Chất phân tích	Khoảng thời gian lưu (phút)	Khoảng tỷ lệ ion (%)
TOL	2,72 – 2,75	-
EB	4,26 – 4,30	26,2 – 39,3
STY	4,79 – 4,95	42,6 – 63,4
i-PB	5,54 – 5,98	22,1 – 33,2
n-PB	6,27 – 6,73	19,8 – 29,8



Hình 2: Sắc ký đồ chuẩn hỗn hợp 5 chất nồng độ 4 mg/L

Phương pháp có độ chọn lọc cao được thực hiện trên 6 mẫu trắng, tại thời gian lưu của tất cả các chất phân tích đều không xuất hiện tín hiệu nhiễu nền. Trong khi đó các mẫu trắng này được thêm chuẩn ở nồng độ 50 mg/kg có thời gian lưu của các chất đều nằm trong khoảng lệch cho phép so với chuẩn, và tỷ lệ ion đều nằm trong khoảng cho phép như **Bảng 2**.

### 3.2.2 Lập đường chuẩn

Đường chuẩn của từng hợp chất được lập trong dung môi i-OT với chất nội chuẩn 1,2-DEB với kết quả thể hiện chi tiết trong **Bảng 3**.

Bảng 3. Phương trình đường chuẩn

Chất chuẩn	Phương trình ( $y = ax + b$ )	Hệ số tuyến tính ( $R^2$ )	Khoảng nồng độ (mg/L)
EB	$y = 0,4620x + 0,00952$	0,9993	0,20 – 4,00
i-PB	$y = 0,3811x + 0,00761$	0,9996	0,20 – 4,00
n-PB	$y = 0,4583x + 0,00750$	0,9996	0,20 – 4,00
STY	$y = 0,2681x + 0,00129$	0,9997	0,20 – 4,00
TOL	$y = 0,6158x + 0,00538$	0,9996	0,20 – 4,00

**Chú ý:** Với  $y$  là tỷ lệ diện tích của chất chuẩn/chất nội chuẩn,  $x$  là tỷ lệ nồng độ của chất chuẩn/chất nội chuẩn.

Kết quả khảo sát cho thấy tất cả các chất phân tích đều tuyến tính trong khoảng 0,2 – 4,0 mg/L, với hệ số  $R^2 > 0,999$ . Với khoảng tuyến tính này hoàn toàn phù hợp để định lượng các hoạt chất trên.

### 3.2.3 Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

Giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của các chất phân tích được khảo sát bằng cách đo lặp lại 10 lần mẫu trắng thêm chuẩn ở nồng độ 20 mg/kg. Kết quả được thể hiện trong **Bảng 4**.

Bảng 4. Giới hạn phát hiện của các chất phân tích

Chất phân tích	Nồng độ thêm chuẩn (mg/kg)	Nồng độ tìm thấy (mg/kg)	Độ lặp (SD, n=10)	MDL (mg/kg)	MQL (mg/kg)
EB	20	18,79	0,6895	2,07	6,89
i-PB	20	20,85	0,7765	2,33	7,76
n-PB	20	20,81	0,8316	2,50	8,33
STY	20	19,28	0,7516	2,26	7,53
TOL	20	18,24	0,8027	2,41	8,03

MDL và MQL của tất cả các hoạt chất có giá trị nằm trong khoảng 2,07 – 2,50 mg/kg và 6,89 – 8,33 mg/kg, với kết quả này là đáng tin cậy và phù hợp để phân tích trên nền mẫu nhựa PS [23, 27, 28].

### 3.2.4 Hiệu suất thu hồi, độ lặp lại, độ tái lập

Độ lặp lại, độ tái lập và hiệu suất thu hồi của các chất phân tích được đánh giá bằng việc khảo sát hiệu suất thu hồi của mẫu trắng thêm chuẩn ở các nồng độ 50 mg/kg, 150 mg/kg và 300 mg/kg. Thực hiện khảo sát 12 mẫu trong hai ngày khác nhau, mỗi ngày khảo sát 6 mẫu. Hiệu suất thu hồi của chất phân tích được tính toán dựa trên đường chuẩn trên nền dung môi i-OT. Độ lặp lại tương đối ( $RSD_r$ ) được thực hiện bằng cách phân tích lặp lại của 6 mẫu khảo sát trong ngày, trong khi đó độ tái lập ( $RSD_R$ ) được thực hiện phân tích độ lặp của 12 mẫu khảo sát trong hai ngày. Kết quả khảo sát được trình bày trong **Bảng 5**.

XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI ...

Bảng 5. Độ đúng, độ lặp lại và độ tái lập

Chất phân tích	Mẫu + 50 mg/kg			Mẫu + 150 mg/kg			Mẫu + 300 mg/kg		
	%H	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	%H	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)	%H	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)
EB	91,25-104,7	3,47	4,31	96,57-104,89	2,84	2,80	94,17-103,69	1,99	2,39
i-PB	95,13-106,0	1,40	3,12	98,41-106,67	2,51	2,55	95,18-103,86	1,90	2,62
n-PB	91,20-101,2	2,47	3,04	94,85-106,44	2,52	2,54	91,37-104,26	3,56	3,61
STY	93,03-101,0	3,44	3,45	94,82-103,15	2,77	3,07	93,06-100,84	2,38	2,53
TOL	90,17-105,3	5,30	5,23	93,03-103,68	2,27	3,36	90,25-103,43	3,01	4,43

Kết quả cho thấy ở nồng độ thêm chuẩn 50 mg/kg, 150 mg/kg và 300 mg/kg tất cả các chất phân tích khảo sát có hiệu suất thu hồi, độ lặp lại, độ tái lập thỏa mãn yêu cầu theo AOAC [27].

### 3.2.5 Độ không đảm bảo đo

Độ không đảm bảo đo được ước lượng dựa trên tài liệu hướng dẫn [23]. Kết quả được trình bày chi tiết trong **Bảng 6**.

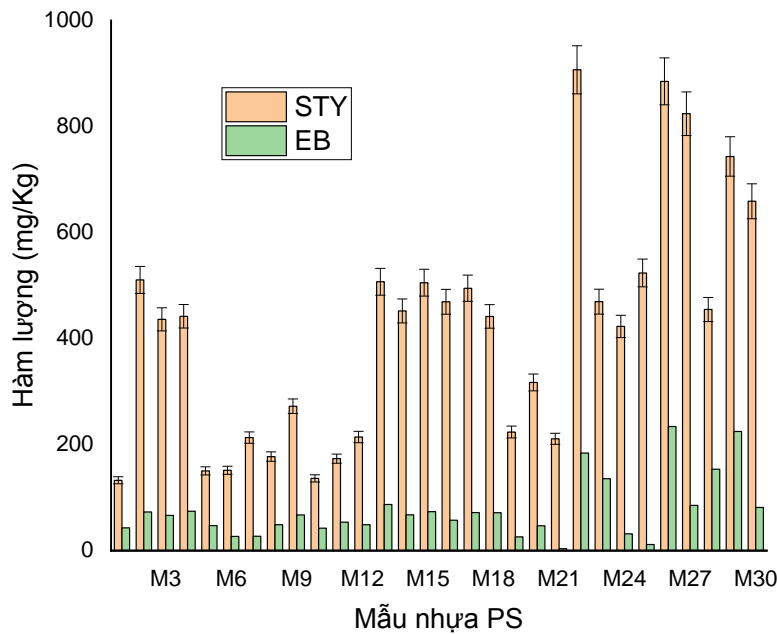
Bảng 6. Độ không đảm bảo đo từng hoạt chất phân tích

Chất phân tích	RSD (%)	Độ chệch $\Delta_{tb}$ (%)	CV <sub>R</sub> (%)	$t_{(\alpha=0,05, n-1)}$	$u_R$ (%)
EB	5,67	3,40	6,61		12,95
i-PB	4,81	2,68	5,51		10,79
n-PB	5,91	3,57	6,91	1,96	13,54
TOL	7,63	4,42	8,82		17,29
STY	5,27	3,29	6,21		12,17

Kết quả ước lượng độ không đảm bảo đo cho thấy  $u_R$  của các chất nằm trong khoảng 10,79 – 17,29 %. Như vậy kết quả thẩm định phương pháp cho thấy các thông số đều đáp ứng theo yêu cầu của SANTE/11312/2021 và AOAC đối với phương pháp phân tích hàm lượng tổng các chất bay hơi trong nhựa PS.

### 3.3 Định lượng thành phần VOCs trong mẫu nhựa PS

Hàm lượng tổng chất bay hơi trong nhựa PS được thu thập và khảo sát 3 loại mẫu đĩa, tô và hộp (mỗi loại 10 mẫu đại diện) được bán trên thị trường khu vực Thành Phố Hồ Chí Minh.



Hình 0. Kết quả tổng styrene và ethylbenzene trong 30 mẫu nhựa PS

Kết quả phân tích cho thấy ở tất cả 30 mẫu nhựa PS, không phát hiện các thành phần TOL, i-PB và n-PB hoặc có phát hiện nhưng ở dưới ngưỡng định lượng của phương pháp. Trong **Hình 3** cho thấy hai chất STY và EB được tìm thấy ở tất cả 30 mẫu nhựa PS, trong đó mẫu M22 và M26 có hàm lượng tổng hai chất styrene và ethylbenzene lần lượt là 1091,3 và 1119,5 mg/kg, giá trị này vượt quá giới hạn tối đa cho phép theo QCVN 12-1:2017/BYT (nhỏ hơn 1000 mg/kg). Các mẫu còn lại có hàm lượng tổng STY và EB từ 176 – 968 mg/kg. Việc tồn dư hàm lượng lớn các chất bay hơi trong nhựa PS (đặc biệt là STY và EB là hai chất có khả năng gây ung thư theo IARC) ảnh hưởng rất lớn đến an toàn vệ sinh thực phẩm và sức khỏe người tiêu dùng.

Dựa trên kết quả styrene đã định lượng trong các mẫu M7, M8, M9 và sử dụng styrene như là một chất đề quy đổi, thì hàm lượng tương đối của tổng các chất VOCs có trong ba mẫu M7, M8 và M9 đã khảo sát ở phân định tính bằng TD-GC/MS được quy đổi theo STY và kết quả được thể hiện ở **Bảng 7**.

Bảng 7. Hàm lượng tổng VOCs trong mẫu nhựa PS

Chất phân tích	Thời gian lưu (phút)	Mẫu 7		Mẫu 8		Mẫu 9	
		Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)	Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)	Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)
Toluene	3,99	0,78	4,35	1,48	17,50	1,78	18,03
Ethylbenzene	6,37	7,76	43,37	15,59	183,85	14,73	148,96
p-Xylene	6,58	1,36	7,60	1,30	15,36	0,99	9,97
<b>Styrene</b>	<b>7,04</b>	<b>23,76</b>	<b>132,71</b>	<b>43,33</b>	<b>510,78</b>	<b>43,73</b>	<b>442,15</b>
Isopropylbenzene	7,69	0,76	4,25	3,07	36,24	1,40	14,17
Benzene, 2-propenyl-	8,10	0,96	5,36	0,31	3,60	0,32	3,26
n-Propylbenzene	8,24	1,46	8,15	1,06	12,53	1,07	10,82
Benzaldehyde	8,41	8,02	44,78	6,61	77,95	6,21	62,82
Phenol	8,62	1,08	6,01	1,26	14,85	0,92	9,29
Toluene, o-ethyl-	8,66	-	-	0,68	8,04	0,63	6,34
$\alpha$ -Methylstyrene	8,72	0,79	4,44	0,77	9,07	0,57	5,78



XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI ...

Chất phân tích	Thời gian lưu (phút)	Mẫu 7		Mẫu 8		Mẫu 9	
		Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)	Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)	Tỷ lệ diện tích so với STY (%)	VOCs theo STY (mg/kg)
Benzene, cyclopropyl-	8,88	0,66	3,67	0,09	1,06	0,08	0,83
Toluene, m-ethyl-	8,92	0,31	1,76	0,12	1,37	0,07	0,71
Benzene, (1-methylpropyl)-	9,16	0,58	3,23	0,23	2,71	0,19	1,89
1-Hexanol, 2-ethyl	9,41	1,29	7,20	-	-	0,30	3,00
Benzeneacetaldehyde	9,67	0,65	3,62	2,61	30,79	2,68	27,07
Acetophenone	9,97	12,82	71,62	3,61	42,52	3,41	34,45
Benzene, (1-methoxy-1-methylethyl)-	10,27	1,99	11,10	-	-	-	-
Benzeneethanol	10,56	-	-	0,21	2,45	0,21	2,09
Nonanoic acid	12,22	0,92	5,13	-	-	0,17	1,74
Styrene glycol	12,68	0,99	5,52	-	-	-	-
Tetradecane	13,50	0,45	2,53	-	-	-	-
Cyclododecane	14,16	1,17	6,55	-	-	-	-
Dodecanoic acid	14,86	1,52	8,50	-	-	-	-
Hexadecane	15,19	0,55	3,07	-	-	-	-
Tridecanoic acid	15,64	0,92	5,13	-	-	-	-
Propane, 1,3-diphenyl-	15,75	1,64	9,19	1,71	20,15	1,94	19,64
Benzene, 1,1'-(1,2-cyclobutanediyl)bis-, trans-	-	-	-	1,71	20,21	-	-
1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenylnaphthalene	16,25	2,62	14,65	5,25	61,95	6,83	69,10
Tetradecanoic acid	16,45	5,07	28,29	-	-	1,59	16,11
[2.2]Paracyclophane	16,48	-	-	8,99	105,96	10,18	102,96
Pentadecanoic acid	17,14	3,80	21,23	-	-	-	-
Palmitoleic acid	17,70	5,05	28,23	-	-	-	-
Hexadecanoic acid	17,84	10,25	57,27	-	-	-	-
<b>Tổng</b>		<b>100,00</b>	<b>558,50</b>	<b>100,00</b>	<b>1178,94</b>	<b>100,00</b>	<b>1011,17</b>

Kết quả cho thấy hàm lượng tổng của các VOCs có trong bao bì làm từ nhựa PS là tương đối cao 558,50; 1178,94 và 1011,17 mg/kg lần lượt đối với mẫu M7, M8, M9. Tuy nhiên, với giá trị này tổng VOCs không vượt quá giới hạn tối đa cho phép theo QCVN 12-1:2017/BYT (nhỏ hơn 5000 mg/kg), vì vậy bao bì này vẫn nằm trong giới hạn an toàn cho người sử dụng nhưng về lâu dài sẽ ảnh hưởng tới sức khỏe. Việc nghiên cứu định danh, định lượng chi tiết các thành phần VOCs cho chúng ta một cái nhìn tổng quát và sâu rộng hơn là chỉ dựa vào khuôn khổ của các quy định. Kết quả thu được chính là những dữ liệu quan trọng để cảnh báo người tiêu dùng về những nguy cơ tiềm ẩn có thể gây ra cho sức khỏe khi liên tục sử dụng các bao bì nhựa PS đựng thực phẩm, nhất là những đồ ăn nóng và có chứa nhiều dầu béo. Đây cũng là lý do tại sao các nước tiên tiến trên thế giới đã sử dụng một lớp polyethylene phủ lên mặt trong của hộp xốp PS đựng đựng thực phẩm, việc phủ này nhằm mục đích tránh không để nhựa PS tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm, ngăn chặn sự thôi nhiễm các chất có hại từ bao bì vào thực phẩm, gây ảnh hưởng đến sức khỏe người sử dụng.

#### 4. KẾT LUẬN

Một kỹ thuật giải hấp nhiệt kết hợp với hệ sắc ký khí ghép khối phổ đã được ứng dụng thành công để phân tích tổng VOCs trong bao bì nhựa polystyrene dựa trên định danh và định lượng theo hàm lượng của styrene. Kết quả đã minh chứng được phương pháp có độ nhạy, độ lặp, tái lặp và hiệu suất thu hồi cao. Ngoài ra, kết quả phân tích trên 30 mẫu lưu hành trên thị trường đã phát hiện được sự hiện diện của hàm lượng VOCs vượt quá sự cho phép của quy chuẩn Việt Nam, đây cũng là hồi chuông cảnh báo sự lạm dụng bao bì được sản xuất từ nhựa PS để đựng thực phẩm, đặc biệt là thực phẩm nóng.

## CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn Khoa Công nghệ Hóa học, Đại học Công nghiệp TP.HCM và Trung Tâm Dịch Vụ Phân Tích Thí Nghiệm TP.HCM đã hỗ trợ cơ sở vật chất và thiết bị để chúng tôi hoàn tất nghiên cứu này. Chúng tôi cũng chân thành cảm ơn Ban biên tập và phản biện đã giúp chúng tôi hoàn thiện bài báo này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Berenjian, N. Chan, and H. J. Malmiri, "Volatile organic compounds removal methods: A review," *American Journal of Biochemistry Biotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 220-229, 2012.
- [2] A. Cabanes and A. Fullana, "New methods to remove volatile organic compounds from post-consumer plastic waste," *Science of the Total Environment*, vol. 758, p. 144066, 2021.
- [3] A. Haz, M. Jablonsky, I. Hudec, and I. Surina, "Identification of VOCs generated by natural and synthetic Polymers," *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, vol. 71, no. 5, pp. 34-36, 2018.
- [4] M. Jang *et al.*, "Analysis of volatile organic compounds produced during incineration of non-degradable and biodegradable plastics," *Chemosphere*, vol. 303, p. 134946, 2022.
- [5] N. W. Davis, "Volatile organic contamination analysis in packaged foods," Iowa State University, 2017.
- [6] T. Lomonaco *et al.*, "Release of harmful volatile organic compounds (VOCs) from photo-degraded plastic debris: A neglected source of environmental pollution," *J Hazard Mater*, vol. 394, p. 122596, Jul 15 2020.
- [7] X. Li, D. P. Jia, J. H. Ci, and Q. Zhang, "Volatile Organic Compounds in Melon Seeds Plastic Bags," in *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 488, pp. 150-153.
- [8] C. Dutra, D. Pezo, M. T. de Alvarenga Freire, C. Nerín, and F. G. Reyes, "Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes," *Journal of chromatography A*, vol. 1218, no. 10, pp. 1319-1330, 2011.
- [9] Z.-F. Chen, Q.-B. Lin, X.-C. Song, S. Chen, H.-N. Zhong, and C. Nerin, "Discrimination of virgin and recycled polyethylene based on volatile organic compounds using a headspace GC-MS coupled with chemometrics approach," *J Food Packaging Shelf Life*, vol. 26, p. 100553, 2020.
- [10] S. Panseri, L. M. Chiesa, A. Zecconi, G. Soncini, and I. De Noni, "Determination of volatile organic compounds (VOCs) from wrapping films and wrapped PDO Italian cheeses by using HS-SPME and GC/MS," *Molecules*, vol. 19, no. 7, pp. 8707-8724, 2014.
- [11] K. Formela, "Analysis of volatile organic compounds emission in the rubber recycling products quality assessment," *Advanced Industrial Engineering Polymer Research*, 2022.
- [12] A. Martínez, A. Hernández, C. Moraga, P. Tejero, M. de Guía Córdoba, and A. Martín, "Detection of volatile organic compounds associated with mechanical damage in apple cv. 'Golden Delicious' by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and GC-MS analysis," *J LWT*, vol. 172, p. 114213, 2022.
- [13] M. Gallagher, C. J. Wysocki, J. J. Leyden, A. Spielman, X. Sun, and G. Preti, "Analyses of volatile organic compounds from human skin," *British Journal of Dermatology*, vol. 159, no. 4, pp. 780-791, 2008.
- [14] W. Kaziur-Cegla, L. Wykowski, M. A. Jochmann, K. Molt, A. Bruchmann, and T. C. Schmidt, "In-tube dynamic extraction a green solventless alternative for a sensitive headspace analysis of volatile organic compounds in olive oils," *Advances in Sample Preparation*, vol. 1, p. 100002, 2022.
- [15] K. Bousova, M. Godula, and M. Suman, "SPME-GC-MS/MS for Identification and Quantification of Migration Contaminants in Paperboard Food Packaging," *Thermo Sci*, pp. 1-7, 2015.
- [16] Ó. Ezquerro, B. Pons, and M. a. T. Tena, "Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture," *Journal of Chromatography A*, vol. 1008, no. 1, pp. 123-128, 2003.
- [17] C. Rodríguez-Navas, R. Forteza, and V. Cerdà, "Use of thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation," *Chemosphere*, vol. 89, no. 11, pp. 1426-1436, 2012.
- [18] E. Gallego, F. Roca, J. Perales, G. Sánchez, and P. Esplugas, "Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD-GC/MS," *Waste management*, vol. 32, no. 12, pp. 2469-2481, 2012.
- [19] M. M. Sanagi, S. L. Ling, Z. Nasir, W. A. W. Ibrahim, and A. A. Naim, "Determination of residual volatile organic compounds migrated from polystyrene food packaging into food simulant by headspace solid phase microextraction-gas chromatography," *J The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 12, no. 3, pp. 542-551, 2008.

- [20] N. Pajaro-Castro, K. Caballero-Gallardo, and J. Olivero-Verbel, "Identification of volatile organic compounds (VOCs) in plastic products using gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS)," *Revista Ambiente & Água*, vol. 9, pp. 610-620, 2014.
- [21] W. A. Chiu, K. Z. Guyton, M. T. Martin, D. M. Reif, and I. Rusyn, "Use of high-throughput in vitro toxicity screening data in cancer hazard evaluations by IARC Monograph Working Groups," *Altex*, vol. 35, no. 1, p. 51, 2018.
- [22] L. T. K. Dung, N. B. V. Hung, and N. Hà, "Hoàn thiện pháp luật về phòng ngừa ô nhiễm biển do rác thải nhựa ở Việt Nam," *Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải*, no. 67, pp. 128-134, 2021.
- [23] T. Pihlström *et al.*, "Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed," *J Sante*, vol. 11813, pp. 21-22, 2017.
- [24] L. Xie, J. Yu, L. Pei, X. Zhou, and L. Ren, "Organic compounds in paper and plastic food packaging," in *2015 International Conference on Material Science and Applications (icmsa-15)*, 2014, pp. 962-967: Atlantis Press.
- [25] N. T. Hoàng and N. T. L. Bình, "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-IUH*, vol. 49, no. 01, 2021.
- [26] T. T. Nguyen, T. P. A. Duong, and T. N. A. Nguyen, "Policy and Legislations on Microplastics Pollution Management in Vietnam," *VNU Journal of Science: Policy Management Studies*, vol. 37, no. 2, 2021.
- [27] A. International, "Appendix F: guidelines for standard method performance requirements," in *AOAC Official Method of Analysis*, ed: AOAC International Washington, DC, USA, 2016.
- [28] A. De Kok Food *et al.*, "Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed," *SANCO/2007/3131*, 2007.

## DETERMINATION OF TOTAL VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM POLYSTYRENE PACKAGING INTENDED FOR CONTACT WITH FOOD BASE ON TD-GC/MS TECHNIQUE

VAN-TRONG NGUYEN\*, VAN-TAI HO, THANH THUY TRAN

*Faculty of Chemical Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, Ho Chi Minh City*

*\*Corresponding author: nguyenvantrong@iuh.edu.vn*

**Abstract.** In this study, the total volatile organic compounds were identified based on the technique of thermal desorption combined with gas chromatography - mass spectrometry (TD-GC/MS), and quantitative based on the area ratio to styrene. GC-MS method was validated with 5 compounds including toluene, styrene, isopropylbenzene, ethylbenzene, n-propylbenzene. The validation results show that the method has high sensitivity, repeatability, and reproducibility with MDL and MQL are ethylbenzene (2.07 mg/kg and 6.89 mg/kg), isopropylbenzene (2.33 mg/kg và 7.76 mg/kg), n-propylbenzene (2.50 mg/kg và 8.33 mg/kg), styrene (2.26 mg/kg and 7.53 mg/kg), toluene (2.41 mg/kg and 8.03 mg/kg), respectively, the accuracy of method from 90.17 to 106.67 %. The method used to quantify 30 plastic samples on the market showed that most of the samples were found amount VOCs but didn't exceed the allowable threshold according to Vietnamese standards (QCVN 12-1:2017/BYT). This study wishes to contribute an analytical method to control and evaluate the quality of polystyrene plastic packaging in contact with food, the results of the analysis recommend that may affect the health of the user.

**Keyword.** Polystyrene, VOCs, TD-GC/MS, PS packaging.

*Ngày gửi bài: 17/05/2023*

*Ngày chấp nhận đăng: 12/09/2023*