

Phát triển phương pháp GC-MS xác định hàm lượng benzen trong một số sản phẩm thực phẩm có chứa đồng thời muối benzoat và acid ascorbic

Nguyễn Như Thương^{1,2*}, Lê Thị Thúy¹, Nguyễn Thị Phương Thảo³, Vũ Ngân Bình²,
Nguyễn Thị Ánh Hương³, Trần Cao Sơn¹, Vũ Thị Trang¹

¹Viện Kiểm nghiệm an toàn vệ sinh thực phẩm quốc gia, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Dược Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

(Ngày đến tòa soạn: 10/08/2022; Ngày chấp nhận đăng: 02/10/2022)

Tóm tắt

Các sản phẩm thực phẩm có chứa đồng thời muối benzoat và acid ascorbic có nguy cơ hình thành benzen. Nghiên cứu này đã phát triển phương pháp sắc ký khí khối phổ GC-MS để xác định hàm lượng benzen trong thực phẩm chứa đồng thời muối benzoat và acid ascorbic. Mẫu phân tích được chung cất thu hồi benzen và phân tích trên GC-MS sử dụng bộ tiêm mẫu *purge and trap*, quá trình phân tích được kiểm soát bởi nội chuẩn benzen-d₆. Phương pháp đã được thẩm định các thông số theo quy định của AOAC. Giới hạn phát hiện của phương pháp là 0,05µg/kg, giới hạn định lượng của phương pháp là 0,15µg/kg, độ thu hồi của phương pháp trong khoảng 86,6 - 110,9 %, độ lệch chuẩn tương đối lặp lại RSD_r trong khoảng 4,0 - 7,2 %. Phương pháp đã được áp dụng để phân tích hàm lượng benzen trong 120 mẫu thực phẩm bao gồm: nước giải khát, nectar quả, tương ớt và mứt. Kết quả phát hiện benzen trong 33 mẫu trên tổng số 120 mẫu khảo sát, hàm lượng benzen trong khoảng từ 0 - 109,7 µg/kg.

Từ khóa: Benzene, *purge and trap*, GC-MS.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Benzen là chất lỏng dễ bay hơi, ít hòa tan trong nước, rất dễ hòa tan trong các dung môi hữu cơ, dầu khoáng và dầu động vật, thực vật. Benzen là hóa chất có ý nghĩa quan trọng trong cuộc sống, giúp điều chế các dẫn xuất cơ bản monomer trong sản xuất polymer làm chất dẻo, cao su, tơ sợi, là hóa chất trung gian để điều chế ra các hóa chất khác như: nitrobenzen, anilin, phenol, styren, cumen, xyclohexan... dùng để tổng hợp thuốc nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ sâu, dùng trong sơn, mực in, chất kết dính, trong các chất tẩy rửa công nghiệp, xăng dầu, ... [1] Tuy nhiên việc sử dụng benzen trong công nghiệp đã bị cấm từ những năm 1970. Tổ chức nghiên cứu ung thư quốc tế (IARC) đã phân loại benzen vào nhóm 1, nhóm chất gây ung thư trên người. Benzen ảnh hưởng đến hệ thống tạo máu bao

* Điện thoại: 0346177332

Email: nhuthuong.96@gmail.com

gồm làm giảm bạch cầu, mất bạch cầu hạt, thiếu máu, dẫn đến các bệnh bạch cầu và các bệnh ung thư máu [2-4].

Muối benzoat và acid ascorbic được sử dụng rộng rãi làm chất bảo quản và chất chống oxy hóa trong thực phẩm. Các muối benzoat đã được FDA công nhận là an toàn và cho phép bổ sung vào thực phẩm với mức nồng độ lên đến 0,1%, acid ascorbic cũng được công nhận là an toàn và được cho phép thêm vào thực phẩm với mức tối đa 0,2% [5]. Ngoài ra, bản thân một số thực phẩm cũng có sẵn thành phần acid ascorbic hay acid benzoic như quả nam việt quất có hàm lượng acid benzoic 4,1- 478,4 mg/kg, hàm lượng acid ascorbic trong ôi có thể lên tới 2.160 mg/kg.

Năm 1993, Gardner và Lawrence tìm thấy benzen được hình thành từ benzoat và acid ascorbic, benzoat bị khử nhóm carboxyl bởi các gốc hydroxyl tự do sẽ hình thành benzen [6]. Do đó, có nguy cơ xuất hiện benzen trong một số thực phẩm có đồng thời benzoat và acid ascorbic. Việc hình thành benzen từ muối benzoat và acid ascorbic chịu sự ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố. Điều kiện thuận lợi cho phản ứng là trong môi trường pH thấp, nhiệt độ cao, dưới xúc tác của một số ion kim loại chuyển tiếp [1, 6, 7]. Nước giải khát, tương ớt hay mứt quả là những sản phẩm thường được bổ sung muối benzoat, acid ascorbic, đồng thời các sản phẩm này thường được điều chỉnh đến pH acid nhằm mục đích bảo quản, do vậy có nguy cơ hình thành benzen trong quá trình sản xuất cũng như bảo quản các sản phẩm này.

Benzen được quy định khác nhau tại các quốc gia, Ủy ban Châu Âu quy định giới hạn benzen trong nước giải khát là 1 µg/L, trong khi đó với Canada, Hàn Quốc là 5 µg/L và WHO quy định giới hạn hàm lượng benzen là 10 µg/L. Việt Nam có quy định về giới hạn hàm lượng benzen trong nước cấp sinh hoạt là 10 µg/L theo TCVN 5502:2003.

Hiện nay, phương pháp sắc ký khí thường được sử dụng trong định lượng benzen cùng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi khác. Mẫu thực phẩm có thể phân tích trực tiếp trên thiết bị thông qua chế độ tiêu mẫu headspace [8] hoặc được làm sạch bằng các kỹ thuật khác nhau như chiết lỏng - lỏng [9], chưng cất thu hồi benzen [10], vi chiết pha rắn [11], sau đó mẫu được tiêm vào hệ thống sắc ký khí bằng thiết bị headspace [12-13] hoặc purge and trap [14].

Tại Việt Nam hiện tại chưa có công bố nào về hàm lượng benzen trong sản phẩm có đồng thời muối benzoat và acid ascorbic, là nhóm sản phẩm có nguy cơ xuất hiện benzen.

Trong nghiên cứu này, quy trình xác định hàm lượng benzen trong thực phẩm đã được xây dựng và áp dụng để khảo sát tỉ lệ xuất hiện benzen trong các mẫu thực phẩm chứa đồng thời muối benzoat và acid ascorbic được lấy ngẫu nhiên trên thị trường.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và vật liệu nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: benzen

Mẫu nghiên cứu: nước giải khát, nước rau quả, nectar rau quả, một số sản phẩm rau củ quả chế biến.

2.2. Hóa chất, chất chuẩn

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là hóa chất có độ tinh khiết phân tích bao gồm: Chất chuẩn Benzen ($\geq 99,8\%$, Code: 401765, Lot: SHBL0431) từ Sigma Aldrich, Nội chuẩn Benzen- d_6 ($\geq 99,5\%$, Code: C10535200, Lot: G153717) từ LGC, natri hydroxyd (Merck), natri tetraborat (Merck), acid boric (Merck), methanol (Merck).

2.3. Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị chính được sử dụng là hệ thống sắc ký khí khối phổ ISQ 7000 của hãng Thermo Scientific. Ngoài ra, các thiết bị thông thường khác của phòng thí nghiệm gồm: cân phân tích độ chính xác 0,1 mg (MS-205DU, Mettler), máy lắc xoay (Genius, IKA), máy đồng nhất mẫu (Phillips), máy khuấy từ gia nhiệt (IKA).

Các dụng cụ thí nghiệm bao gồm: Các loại bình định mức, micropipet, bình cầu đáy bằng 500mL, bộ chưng cất.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp lấy mẫu

Các mẫu nước giải khát, nước rau quả, nectar rau quả, tương ớt, mứt được lấy ngẫu nhiên trên địa bàn Hà Nội. Các mẫu được bảo quản ở điều kiện 4 - 8°C trước khi tiến hành phân tích.

2.4.2. Phương pháp phân tích

Phương pháp xử lý mẫu: Mẫu được đồng nhất kỹ trước khi thực hiện phân tích. Cân khoảng 50g mẫu vào bình cầu 500 mL, Thêm 100 mL đệm borat 0,8M pH 11, thêm 0,2 mL dung dịch nội chuẩn benzen- d_6 nồng độ 1 μ g/mL. Tiến hành chưng cất thu hồi benzen trên máy khuấy từ gia nhiệt, nhiệt độ được cài đặt ở 325°C, thời gian chưng cất là 60 phút. Dịch chưng cất thu được được phân tích trên hệ thống sắc ký khí khối phổ [10].

Điều kiện GC-MS: Cột sắc ký DB 5MS (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m). Pha động sử dụng khí heli tinh khiết 99,99%, tốc độ khí mang 1mL/phút. Chương trình nhiệt: 35°C trong 3 phút; 5°C/phút đến 60°C, 40°C/phút đến 280°C, giữ 2 phút. Tổng thời gian phân tích là 15,5 phút.

Thẩm định phương pháp thông qua các thông số như độ đặc hiệu, khoảng tuyến tính, MDL, MQL, độ lặp lại (n = 6), độ tái lập (n = 10), độ thu hồi (thêm chuẩn 3 ngưỡng nồng độ và mỗi ngưỡng lặp lại 3 lần). Phương pháp được thẩm định trên 2 nền mẫu nước giải khát và nền mẫu mứt.

2.4.3. Phương pháp xử lý số liệu

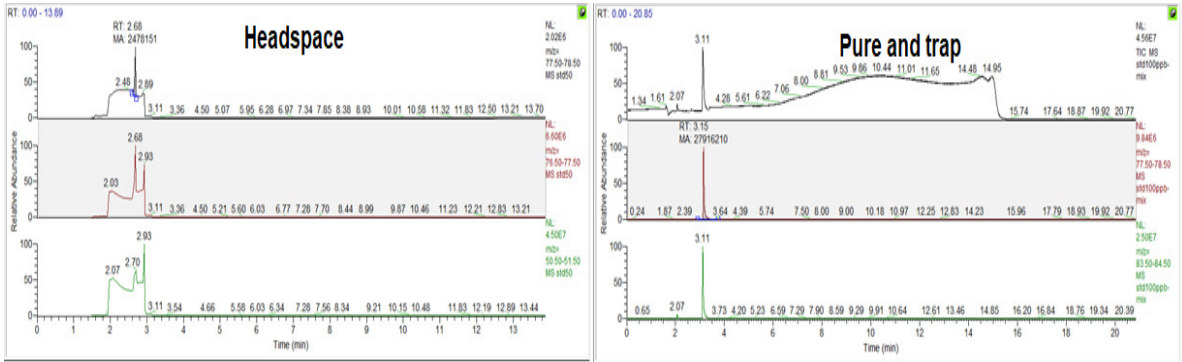
Hàm lượng benzen trong mẫu được tính toán tự động dựa trên phần mềm thiết bị GC-MS (Thermo Scientific Xcalibur). Các kết quả thẩm định phương pháp được xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2010.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tối ưu điều kiện phân tích trên GC-MS

Dựa vào tính chất hóa lý của chất phân tích, điều kiện thực tế phòng thí nghiệm và tham khảo các tài liệu, tiến hành khảo sát chế độ tiêm mẫu trên hệ thống GC-MS sử dụng bộ tiêm mẫu Headspace và bộ tiêm mẫu Purge and Trap.

Kết quả phân tích cho thấy sử dụng bộ tiêm mẫu Purge and Trap cho độ nhạy cao hơn, đồng thời pic sắc ký cân đối, ít tạp hơn so với sử dụng bộ tiêm mẫu Headspace (Hình 1). Do đó, bộ tiêm mẫu Purge and Trap được sử dụng cho các quy trình phân tích tiếp theo.



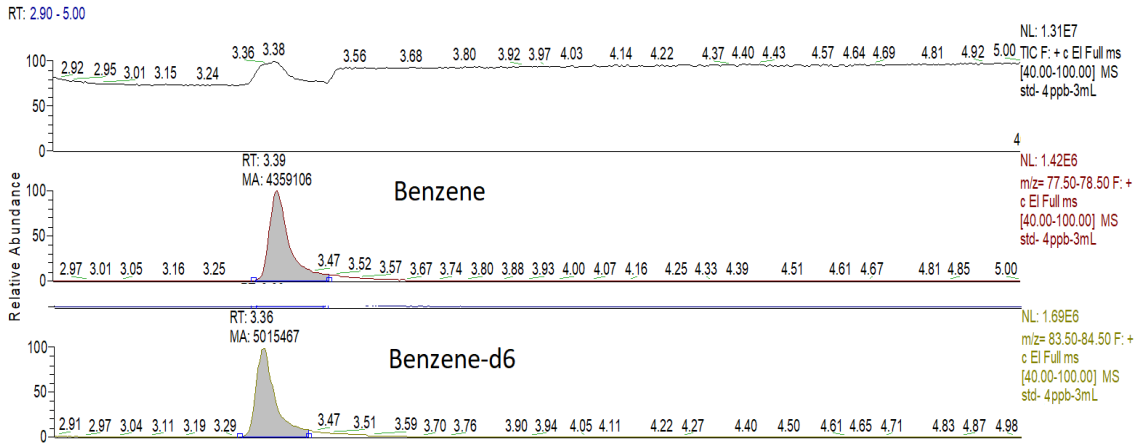
Hình 1. Sắc ký đồ khảo sát chế độ tiêm mẫu

Chương trình nhiệt độ ảnh hưởng đến độ nhạy và độ cân đối của pic sắc ký khí. Do đó, tiến hành khảo sát chương trình nhiệt độ. Benzen có nhiệt độ hóa hơi thấp nên đòi hỏi nhiệt độ ban đầu thấp và sự tăng nhiệt chậm ở giai đoạn tiếp theo và sau đó tăng nhiệt nhanh để làm sạch cột. Sau khi tiến hành một số khảo sát, chương trình nhiệt độ tối ưu được chọn như sau: 35°C trong 3 phút; 5°C/phút đến 60°C, 40°C/phút đến 280°C, giữ 2 phút. Tổng thời gian phân tích là 15,5 phút.

Nguồn EI được sử dụng cho nghiên cứu nhằm tạo thuận lợi cho việc sử dụng rộng rãi phương pháp. Sau khi xác định thời gian lưu của benzen và benzen-d₆, chế độ full scan được sử dụng để tìm các mảnh ion cho từng chất. Ion có tín hiệu lớn nhất được lựa chọn là ion định lượng ($m/z = 78$ với benzen và $m/z = 84$ với benzen-d₆), ion có tín hiệu nhỏ hơn được lựa chọn làm ion xác nhận. Sắc ký đồ và điều kiện mảnh phổ của benzen và benzen-d₆ lần lượt được thể hiện trong Bảng 1 và Hình 2.

Bảng 1. Các mảnh ion của benzen và benzen-d₆

Chất phân tích	Ion chất phân tích
Benzen	51, 77, 78
Benzen-d ₆	56, 82, 84



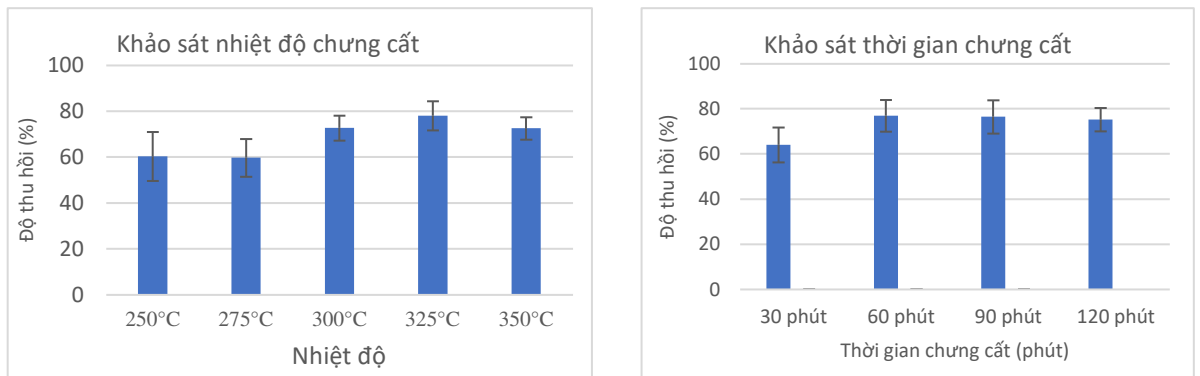
Hình 2. Sắc ký đồ benzen và benzen-d₆

Các thông số khác của thiết bị được cố định gồm: tốc độ khí mang 1,0 mL/phút, nhiệt độ cổng tiêm mẫu 200°C, nhiệt độ nguồn: 200°C.

3.2. Tối ưu điều kiện xử lý mẫu

3.2.1. Khảo sát nhiệt độ và thời gian chưng cất

Nhiệt độ có ảnh hưởng đến quá trình chưng cất mẫu, ở điều kiện nhiệt độ thấp, thời gian chưng cất dài, quá trình chưng cất không triệt để. Khi nhiệt độ quá cao, quá trình chưng cất xảy ra nhanh làm mất chất phân tích, chúng tôi tiến hành khảo sát nhiệt độ từ 250 - 350°C, lặp lại 3 lần. Thời gian chưng cất ảnh hưởng trực tiếp đến lượng dịch cất thu được cũng như độ thu hồi của benzen. Kết quả khảo sát nhiệt độ và thời gian chưng cất được trình bày ở Hình 3.



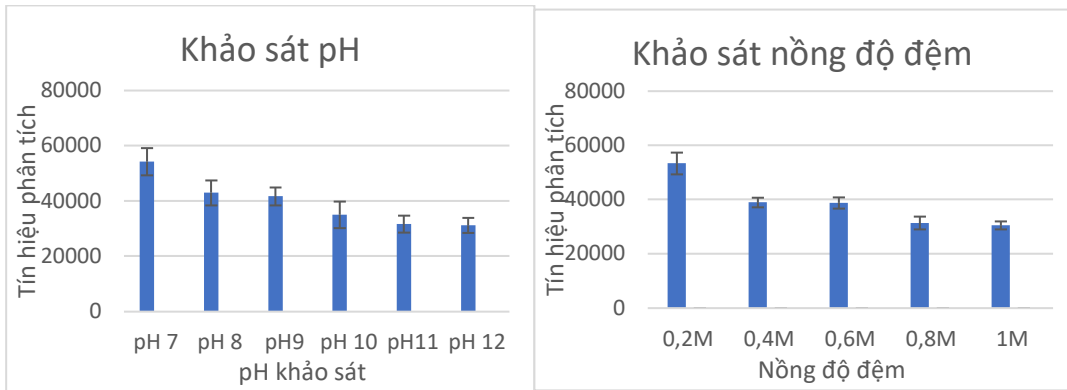
Hình 3. Kết quả khảo sát nhiệt độ và thời gian chưng cất (n = 3)

Kết quả cho thấy độ thu hồi của benzen tăng khi nhiệt độ tăng và đạt tối đa ở 325°C, tiếp tục tăng nhiệt độ sẽ làm giảm khả năng thu hồi benzen. Cố định nhiệt độ ở 325°C, tiến hành khảo sát thời gian chưng cất. Khi tăng thời gian chưng cất, độ thu hồi của benzen tăng lên và thay đổi không đáng kể sau 60 phút. Do đó, nhiệt độ và thời gian chưng cất tối ưu được lựa chọn là 325°C trong 60 phút.

3.2.2. Khảo sát pH và nồng độ đệm chung cát đến việc hình thành benzen

Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH và nồng độ đệm borat đến phản ứng hình thành benzen khi có mặt của muối benzoat và acid ascorbic.

Thêm 0,5 g natri benzoat và 0,5 g acid ascorbic, tiến hành chung cát trong thời gian 30 phút sau đó thu dịch chung cát và tiến hành phân tích benzen. Khi môi trường chung cát không có đệm borat cũng như không điều chỉnh pH, lượng benzen hình thành trong quá trình chung cát là 0,5 mg. Khi thêm đệm borat đồng thời điều chỉnh pH môi trường chung cát sang môi trường kiềm, sự hình thành benzen giảm đi đáng kể (60 - 100 lần). Kết quả khảo sát điều kiện pH và nồng độ đệm borat được trình bày trong lược đồ Hình 4.



Hình 4. Kết quả khảo sát pH và nồng độ đệm (n = 3)

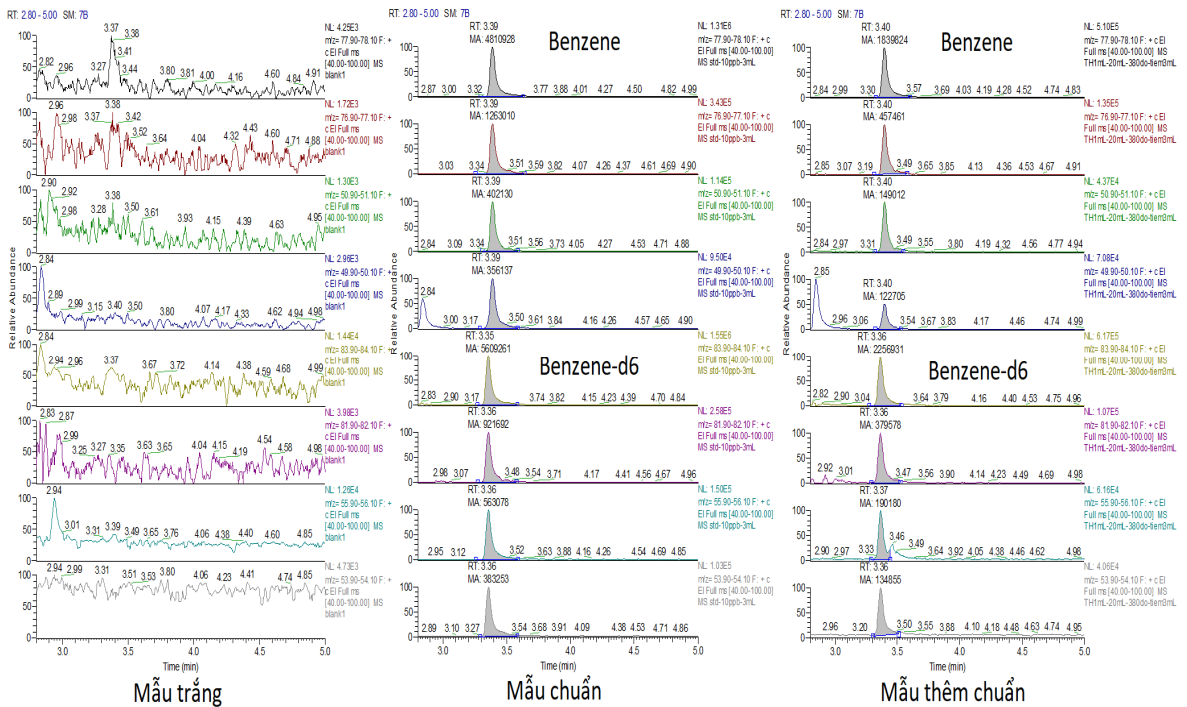
3.3. Thẩm định phương pháp

Phương pháp phân tích đã được thẩm định các thông số sau: độ đặc hiệu, đường chuẩn, giới hạn phát hiện/ giới hạn định lượng của phương pháp MDL/MQL, độ lặp lại, độ tái lập và độ thu hồi. Độ đặc hiệu, chọn lọc của phương pháp được khẳng định bằng cách phân tích mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu thêm chuẩn và so sánh tín hiệu, thời gian lưu, tỷ lệ ion định tính/ion định lượng của mẫu chuẩn và mẫu thêm chuẩn [15]. Kết quả được chỉ ra trong Hình 5.

Kết quả trong Hình 5 cho thấy: không có tín hiệu tại thời gian lưu của chất phân tích trên sắc ký đồ mẫu trắng, thời gian lưu của chất phân tích trên mẫu thêm chuẩn tương ứng với thời gian lưu trên mẫu chuẩn. Như vậy, phương pháp có độ đặc hiệu cao.

Đường chuẩn được xây dựng bằng cách vẽ đường phụ thuộc giữa tỷ lệ diện tích pic chuẩn/nội chuẩn và nồng độ tương ứng với các tiêu chí chấp nhận là $R^2 > 0,99$, độ chệch của các điểm chuẩn $< 15\%$. Kết quả thực nghiệm cho khoảng đường chuẩn làm việc của benzen từ 0,5 - 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, phương trình đường chuẩn $y = 0,2372x + 0,0049$, hệ số $R^2 = 0,999$. Giới hạn phát hiện của phương pháp MDL được xác định bằng cách thêm chuẩn vào mẫu trắng (mẫu đã được xác định không chứa chất phân tích) ở mức nồng độ thấp ngay sau khi cân mẫu, tiến hành phân tích theo quy trình và xác định tỷ lệ tín hiệu của chuẩn trên tín hiệu nhiễu. MDL là nồng độ chất phân tích tại mức $S/N \geq 3$. Kết quả MDL công bố của phương pháp là 0,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, MQL của phương pháp là 0,15 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Phát triển phương pháp GC-MS xác định hàm lượng benzen ...



Hình 5. Sắc ký đồ phân tích các mảnh ion của mẫu trắng, mẫu chuẩn, mẫu thêm chuẩn tại mức nồng độ 10 µg/kg của benzen

Độ thu hồi và độ lặp lại của phương pháp được đánh giá ở 03 mức nồng độ khác nhau cho các loại nền mẫu thực phẩm bao gồm nền mẫu nước giải khát và nền mẫu mứt. Kết quả độ thu hồi được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thẩm định độ lặp lại, độ tái lập và độ thu hồi

Mức thêm chuẩn (µg/kg,L)	Nước giải khát			Mứt quả		
	Độ lặp lại RSD _r %	Độ tái lập RSD _R %	Độ thu hồi R %	Độ lặp lại RSD _r %	Độ tái lập RSD _R %	Độ thu hồi R %
1			97,3 ÷ 107,4			93,6 ÷ 104,1
2			95,4 ÷ 110,9			90,6 ÷ 106,7
5	4,0	6,1	90,5 ÷ 94,5	7,2	7,9	86,6 ÷ 93,0

Đối với kỹ thuật headspace, việc tiêm trực tiếp khí hóa hơi từ mẫu sẽ bị ảnh hưởng nhiều bởi nền mẫu và khối lượng mẫu. So với các nghiên cứu đã công bố, phương pháp chưng cất thu hồi benzen và kỹ thuật tiêm mẫu purge and trap giúp hạ giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích. Thông tin về giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng và độ thu hồi của một số nghiên cứu đã công bố được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. So sánh với các nghiên cứu đã công bố

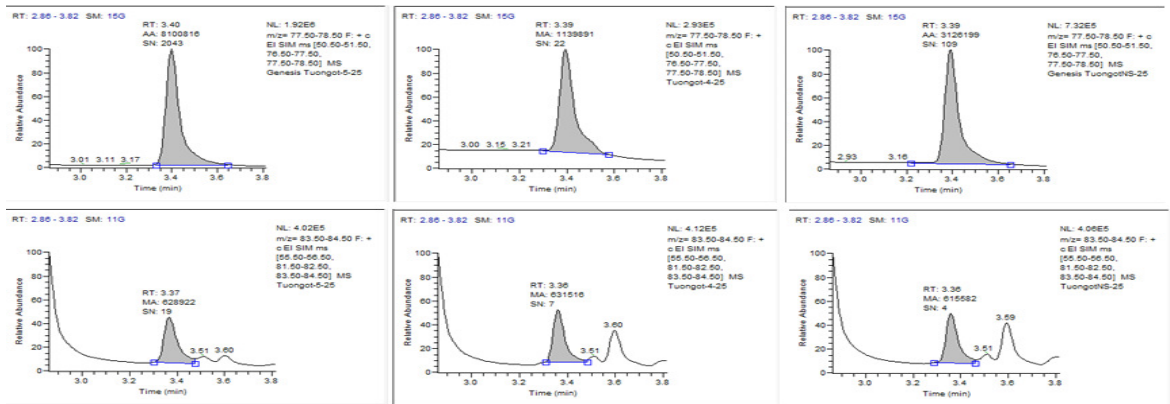
Chất phân tích	Đối tượng mẫu	Kỹ thuật phân tích	Kết quả	Tài liệu tham khảo
Benzen	Mẫu sữa chua, nước, thịt, phomai, trái cây xay nhuyễn	HS-GC/MS	Giới hạn phát hiện LOD là 0,5 ng/mL Hiệu suất thu hồi từ 76 - 80%.	[10]
Benzen	Đồ uống vitamin và nước ép nam việt quất	HS-GC/MS	LOD là 0,27 ng/mL LOQ là 0,81 ng/mL Độ thu hồi trong khoảng 92 - 104%	[16]
Benzen và alkylbenzens	Mẫu sữa	Purge and trap - GC/MS	Giới hạn phát hiện là 0,01 ng/mL	[17]
Benzene	Mứt, tương cà, tương ớt, nước giải khát, nectar quả	Purge and trap - GC/MS	LOD là 0,05 ng/mL LOQ là 0,15 ng/mL Độ thu hồi trong khoảng 86,6 - 110,9%	Nghiên cứu của chúng tôi

3.3. Kết quả phân tích mẫu thực

Trên cơ sở phương pháp đã xây dựng, tiến hành xác định hàm lượng benzen trong 120 mẫu thực phẩm bao gồm nectar quả, nước giải khát, mứt quả, tương cà và tương ớt được thu thập trên địa bàn Hà Nội. Các mẫu thêm chuẩn được phân tích đồng thời theo lô phân tích nhằm kiểm tra độ thu hồi. Kết quả thu được được trình bày trong Bảng 4 và Hình 6.

Bảng 4. Kết quả phân tích mẫu thực

Nền mẫu	Số mẫu	Khoảng nồng độ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			
		< 0,05	0,05 - 1	1 - 10	> 10
Nectar quả	40	34 (82,5%)	7 (17,5%)	0	0
Nước giải khát	40	31 (77,5%)	7 (17,5%)	2 (5,0%)	0
Mứt quả	15	9 (60,0%)	4 (26,7%)	2 (13,3%)	0
Tương cà	10	7 (70%)	3 (30%)	0	0
Tương ớt	15	7 (46,7%)	5 (33,3%)	1 (6,7%)	2 (13,3%)



Hình 6. Sắc ký đồ phân tích benzen trên một số mẫu thực

Kết quả phân tích cho thấy benzen được phát hiện trong 33 mẫu trên tổng số 120 mẫu, chiếm tỉ lệ dương tính là 27,5%. Trong đó, có 26 mẫu phát hiện hàm lượng benzen trong khoảng 0,05 - 1,0 µg/kg/L, 5 mẫu phát hiện hàm lượng benzen trong khoảng 1 - 10 µg/kg/L, 2 mẫu tương ớt phát hiện hàm lượng benzen trong khoảng 15,2 - 109,7 µg/kg. Hầu hết các mẫu có chứa benzen phát hiện trong các sản phẩm có công bố natri benzoat hoặc trong một số sản phẩm không rõ nguồn gốc xuất xứ.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp phân tích xác định hàm lượng benzen đã được nghiên cứu tối ưu theo quy trình phân tích purge and trap và phân tích trên thiết bị sắc ký khí khối phổ GC-MS. Quy trình tối ưu được ứng dụng để phân tích 120 mẫu thực phẩm bao gồm nectar quả, nước giải khát, mứt quả, tương cà và tương ớt. Kết quả phát hiện benzen trong 33 mẫu trên tổng số 120 mẫu khảo sát, hàm lượng benzen trong khoảng từ 0 - 109,7 µg/kg. Nhóm thực phẩm có nguy cơ cao nhất là tương ớt, đặc biệt là các mẫu tương ớt không rõ nguồn gốc. Việc nhiễm benzen với tỉ lệ cao và ở mức hàm lượng khá lớn gây nên mối lo ngại cho cả nhà quản lý lẫn người tiêu dùng. Nghiên cứu tiếp tục đề xuất mở rộng phân tích trên các đối tượng mẫu khác, tăng số lượng mẫu, khảo sát mức độ tiêu thụ để đánh giá nguy cơ phơi nhiễm benzen đối với người tiêu dùng Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V. P. Salviano dos Santos, A. Medeiros Salgado, A. Guedes Torres, and K. S. Pereira, "Benzene as a chemical hazard in processed foods," *International Journal of Food Science*, vol. 2015, 2015.
- [2]. S. Kuang and W. Liang, "Clinical analysis of 43 cases of chronic benzene poisoning," *Chemico-Biological Interactions*, vol. 153, pp. 129-135, 2005.
- [3]. WILBUR, S. B., et al, "Toxicological profile for benzene," US Department of Health and Human Services. *Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta*, 2007.

- [4]. B. D. Goldstein, "Benzene as a cause of lymphoproliferative disorders," *Chemico-Biological Interactions*, vol. 184, pp. 147-150, 2010.
- [5]. E. Commission, "EC European Parliament and Council Directive 95/2/EC of 20 February 1995 on Food Additives Other than Colours and Sweeteners," ed, 1995.
- [6]. L. K. Gardner, and G. D. Lawrence, "Benzene production from decarboxylation of benzoic acid in the presence of ascorbic acid and a transition-metal catalyst," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 41, pp. 693-695, 1993.
- [7]. R. Medeiros Vinci, B. De Meulenaer, M. Andjelkovic, M. Canfyn, and I. Van Overmeire, "Factors influencing benzene formation from the decarboxylation of benzoate in liquid model systems," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 59, no. 24, pp. 12975-12981, 2011.
- [8]. E.-J. Kim, S.-A. Park, and D.-M. Choi, "Analysis of benzene in beverages by headspace-GC/MS," *Journal of Food Hygiene and Safety*, vol. 22, pp. 243-247, 2007.
- [9]. J. K. Kusi, "Determination of Benzoic Acid and Benzene in Soft Drinks, Fruit Juices and Herbal Products Using High Performance Liquid Chromatography," 2013.
- [10]. R. M. Vinci, M. Canfyn, B. De Meulenaer, T. De Schaezen, I. Van Overmeire, J. De Beer, and J. V. Loco, "Determination of benzene in different food matrices by distillation and isotope dilution HS-GC/MS," *Analytica Chimica Acta*, vol. 672, no. 1-2, pp. 124-129, 2010.
- [11]. Z. D. Lourdes Cardeal, E. M. Guimarães, and F. Vilela Parreira, "Analysis of volatile compounds in some typical Brazilian fruits and juices by SPME-GC method," *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, no. 6, pp. 508-513, 2005.
- [12]. C. Van Poucke, C. I. Detavernier, J. F. Van Bocxlaer, R. Vermeylen, and C. Van Peteghem, "Monitoring the benzene contents in soft drinks using headspace gas chromatography-mass spectrometry: A survey of the situation on the belgian market," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 4504-4510, 2008.
- [13]. I. Techakriengkrai and C. Lertborwornwong, "The analysis of benzene contaminant in Thai commercial non-alcoholic beverages by Headspace Gas Chromatography Mass Spectrometry," *International Food Research Journal*, vol. 20, no. 4, pp. 1883-1887, 2013.
- [14]. TCVN-7873:2008, "Water - Determination of benzene content - Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) using a capillary column," 2008.
- [15]. AOAC, "Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements (SMPR)," ed: AOAC INTERNATIONAL Gaithersburg, MD, USA, 2012.
- [16]. K.-J. Jang, C. Cha, and K.-G. Lee, "Analysis and reduction of benzene in various beverages such as vitamin drinks and cranberry juice," *LWT*, vol. 115, pp. 108444, 2019.
- [17]. C. K. Hung, I. F. Hung, J. Y. Yen, B. T. Hwang, and W. J. Soong, "Determination of benzene and alkylbenzenes in milk by purge and trap gas chromatography," *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 67, no. 1-2, pp. 1-7, 1998.

Development of GC-MS for determination of benzene content in food products containing benzoate salts and ascorbic acid

Nguyen Nhu Thuong^{1,2}, Le Thi Thuy¹, Nguyen Thi Phuong Thao³, Vu Ngan Binh²,
Nguyen Thi Anh Huong³, Tran Cao Son¹, Vu Thi Trang¹

¹National institute for Food Control, Hanoi, Vietnam

²Hanoi University of Pharmacy, Hanoi, Vietnam

³University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam

Abstract

Food products containing simultaneously benzoate salts and ascorbic acid have a risk of benzene formation. This study has developed gas chromatography-mass spectrometry method GC-MS to determine the benzene content in foods containing benzoate salts and ascorbic acid simultaneously. The analyte sample was distilled to recover benzene and analyzed on GC-MS using a purge and trap injector, the analysis was controlled by benzene-d₆ internal standard. The method has been validated for the parameters specified by AOAC. The method detection limit was 0.05 µg/kg, the method quantification limit was 0.15 µg/kg, the recovery ranged from 86.6 to 110.9%, Repeatability, RSDr in the range of 4.0 - 7.2%. The method has been applied to analyze the benzene content in 120 food samples including: soft drinks, fruit nectar, chili sauce and jam. Results of detecting benzene in 33 samples out of 120 surveyed samples, benzene content ranged from 0 to 109.7 µg/kg.

Từ khóa: Benzene, purge and trap, GC-MS.