

재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트 내 알데하이드, 벤젠 및 리모넨 분석

Agilent 7697 헤드스페이스 샘플러와 8890/5977C
GC/MSD 사용

저자

Yufeng Zhang 및 Lay Peng Tan
Agilent Technologies Inc.

개요

이 응용 자료에서는 Agilent 7697 헤드스페이스 샘플러가 장착된 Agilent 8890/5977C GC/MSD를 사용하여 재활용 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)에서 세 가지 일반적인 오염물질(아세트알데하이드, 벤젠, d-Limonene)을 정량화하는 방법을 설명합니다. 이 분석법은 아세트알데하이드의 경우 0.034ng/µL, 벤젠의 경우 0.002ng/µL, d-Limonene의 경우 0.006ng/µL의 검출 한계를 보여 뛰어난 감도를 입증했습니다. 세 가지 화합물의 정량 한계는 각각 0.112, 0.008, 0.022ng/µL였습니다. 이 세 가지 화합물은 아세트알데하이드가 474-975µg/kg, 벤젠이 5.5-18.6µg/kg, d-Limonene이 0.42-3.21µg/kg으로 들어 있는 세 가지 PET 시료에서 성공적으로 정량화되었습니다.

소개

PET는 재활용이 쉽기 때문에 식품 및 음료 산업에서 일반적으로 사용됩니다. 재활용 PET 소재로 만든 식품 용기와 음료수 병의 양이 증가하고 있습니다.

아세트알데히드, 벤젠, 리모넨을 포함해 재활용 PET에 함유된 오염물질은 포장재에서 내용물로 옮겨져 보관 제품의 안전성과 품질에 영향을 미칠 가능성이 있습니다.¹ 이러한 오염물질의 모니터링은 재활용 PET 제품의 품질을 보장하는데 매우 중요합니다. 오염물질은 재활용 PET의 물리적, 화학적, 감각적 특성에 영향을 미쳐 잠재적으로 제품 결함이나 건강 문제를 일으킬 수 있기 때문입니다.

아세트알데히드는 PET 생산 과정에서 부반응으로 인해 생성되는 부산물입니다. 아세트알데히드가 병입된 물로 이동하거나 침출되면 물의 관능적 특성에 영향을 미칠 수 있습니다. 벤젠은 재활용 PET에 포함된 폴리머 불순물의 분해 산물입니다. 벤젠은 잘 알려진 발암물질이며, PET 소재에 이 물질이 함유되어 있으면 심각한 건강 문제를 일으킬 수 있습니다. 이 위험 물질에 노출되는 것을 방지하기 위해서는 벤젠 오염의 검출이 필수적입니다.

리모넨은 청량음료에 사용되는 풍미 화합물로, 음료에서 병의 벽면으로 이동할 가능성이 있습니다. 그 결과, 재활용된 PET 청량음료 병에는 일반적으로 검출 가능한 양의 리모넨이 함유되어 있습니다. 재활용으로 만들어진 펠릿은 탈취하고 오염물질과 향미 성분을 제거하는 것이 중요한데, 특히 식품 포장재 생산에 사용하는 경우에는 더욱 그렇습니다.

미국 식품의약국(FDA)은 식품과 접촉하는 재활용 PET의 최대 허용 오염물질 농도를 220 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 으로 정하고 있습니다.²

이 응용 자료에서는 7697 헤드스페이스 샘플러와 8890/5977C GC/MSD를 사용하여 재활용 PET 소재에 함유된 아세트알데히드, 벤젠, d-Limonene을 분석하는 방법을 설명합니다. 개발된 분석법을 통해 재활용 PET 시료 3개에 함유된 아세트알데히드, 벤젠, d-Limonene을 성공적으로 정량화할 수 있었습니다.

실험

시약 및 시료

- 툴루엔에 10,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 아세트알데히드와 7,500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ d-Limonene이 들어 있는 1mL 용액을 Restek(RT-CS-28342-1)에서 구입했습니다.
- 툴루엔에 3,500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 벤젠이 들어 있는 1mL 용액을 Restek(RT-CS-28342-2)에서 구입했습니다.
- 3개의 극저온 분쇄 시료(시료 1, 2 및 3)를 지역 고객으로부터 받았습니다.

표준물질 준비

1 표준물질 60 μL , 2 표준물질 1,140 μL , 아세토니트릴 800 μL 를 분주하여 아세트알데히드, 벤젠, d-Limonene의 600ng/ μL 스톡 용액을 제조했습니다. 표 1에 따라 연속 희석으로 이후의 작업 용액을 준비했습니다.

분석을 위해 각 검량 표준물질 5 μL 를 20mL 헤드스페이스 바이알로 옮겼습니다.

표 1. 연속 희석을 통해 제조된 작업 용액.

검량 표준 농도(ng/ μL)			스톡 용액 농도 (ng/ μL)	스톡 용액 용량 (μL)	아세토니트릴 용량(μL)
Acetaldehyde	Benzene	Limonene			
300	245	225	600	500	500
150	123	113	600	100	300
30.0	24.5	22.5	300	100	900
15.0	12.3	11.3	300	50	950
3.00	2.45	2.25	300	10	990
1.50	1.23	1.13	15	100	900
0.300	0.245	0.225	15	20	980
	0.123	0.113	15	10	990
	0.0245	0.0225	0.3	100	900

시료 전처리

분쇄된 세 개의 시료를 칭량하여 헤드스페이스 바이알에 넣고 검량 표준과 동일한 수집 방법을 사용하여 직접 분석했습니다.

Agilent 7697 헤드스페이스 샘플러 및 GC/MSD 파라미터

7697 헤드스페이스 샘플러의 분석 파라미터를 표 2에 나타내었습니다.

결과 및 토의

화합물 식별 및 머무름 시간 확인

600ng/μL 스톡 용액을 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 분석했으며, 총 이온 크로마토그램(TIC)을 그림 1에 나타내었습니다.

Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어를 사용하여 600ng/μL 시료의 데이터 파일을 처리했습니다. 시료에 존재하는 성분을 식별하기 위해 Unknowns Analysis를 사용하여 데이터의 자동 디콘볼루션을 수행했습니다. 생성된 성분 목록에서 세 가지 표적 화합물을 NIST23 스펙트럼 라이브러리와의 라이브러리 매칭을 통해 식별하여 95 이상의 매치 스코어를 얻었습니다. 세 가지 화합물의 머무름 시간은 각각 5.296, 8.416, 11.119분으로 측정되었습니다(그림 2-5).

표 2. PET 분석을 위한 Agilent 7697 헤드스페이스 자동 시료 주입기와 GC/MSD의 파라미터.

헤드스페이스	
배양 온도	120°C
루프 온도	120°C
이송 라인 온도	130°C
배양 시간	30분
가스 크로마토그래프	
모델	Agilent 8890 GC
GC 컬럼	Agilent DB-VRX, 60m x 0.25mm, 1.4μm (품번 122-1564)
컬럼 공압	일정 유량
운반 가스	헬륨
주입 모드	분할(10:1)
주입구 온도	240°C
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 라이너(품번 5190-6168)
유속	1.0mL/분
오븐 온도	40°C에서 3분간 유지
	40°C/분으로 240°C까지 승온, 5분 동안 유지
평형 시간	3분
질량 분석기	
모델	Agilent 5977C GC/MSD
이온화 모드	EI, 70eV
수집 모드	SIM
SIM 이온	아세트알데히드(42, 44), 벤젠(78, 77), d-Limonene(136, 68)
GC 이송 라인 온도	250°C
이온화원 온도	230°C
사중극자 온도	150°C

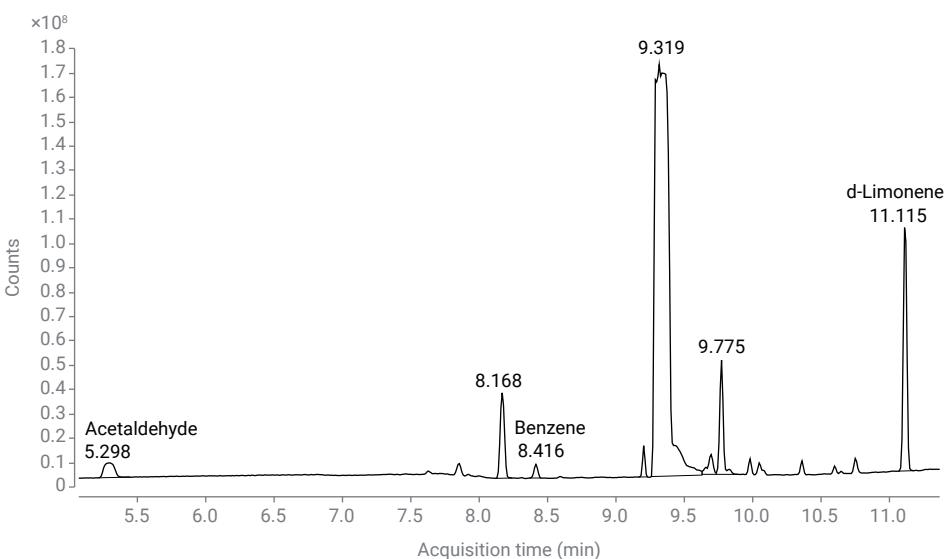


그림 1. 600ng/μL 아세트알데히드, 벤젠, d-Limonene의 총 이온 크로마토그램.

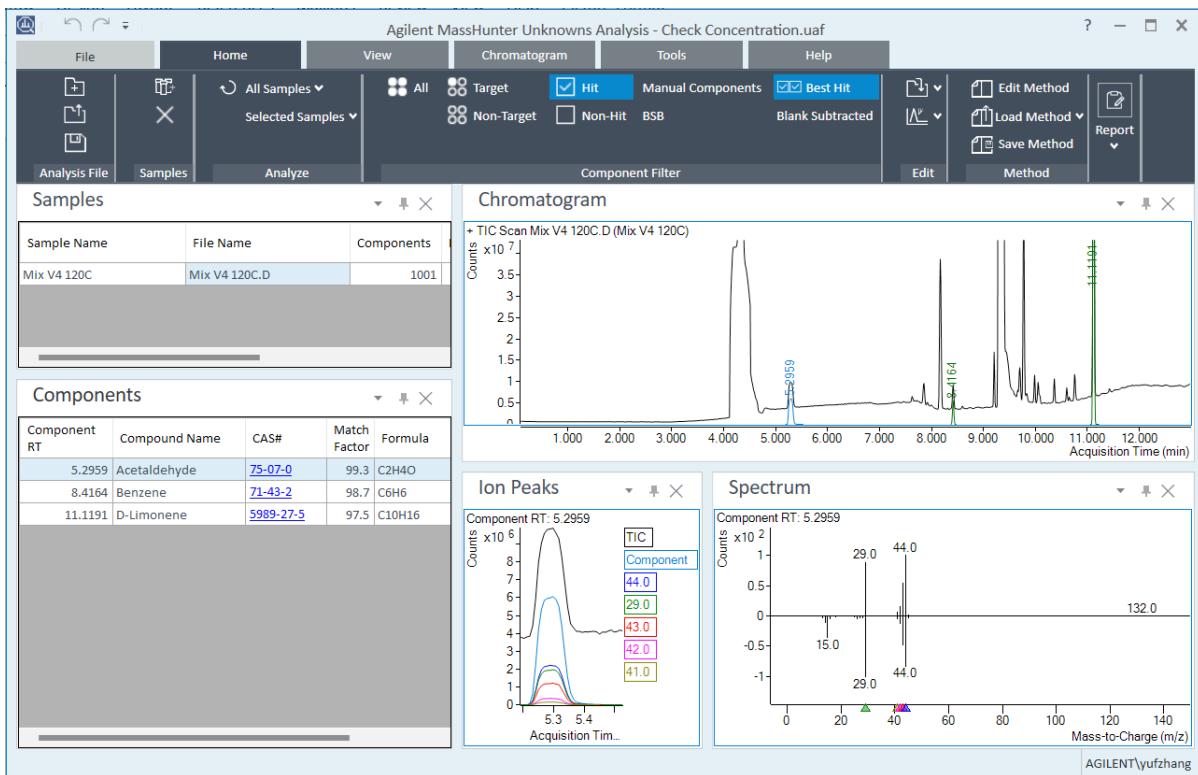


그림 2. 아세트알데히드의 머무름 시간은 5.296분인 것으로 확인되었습니다.

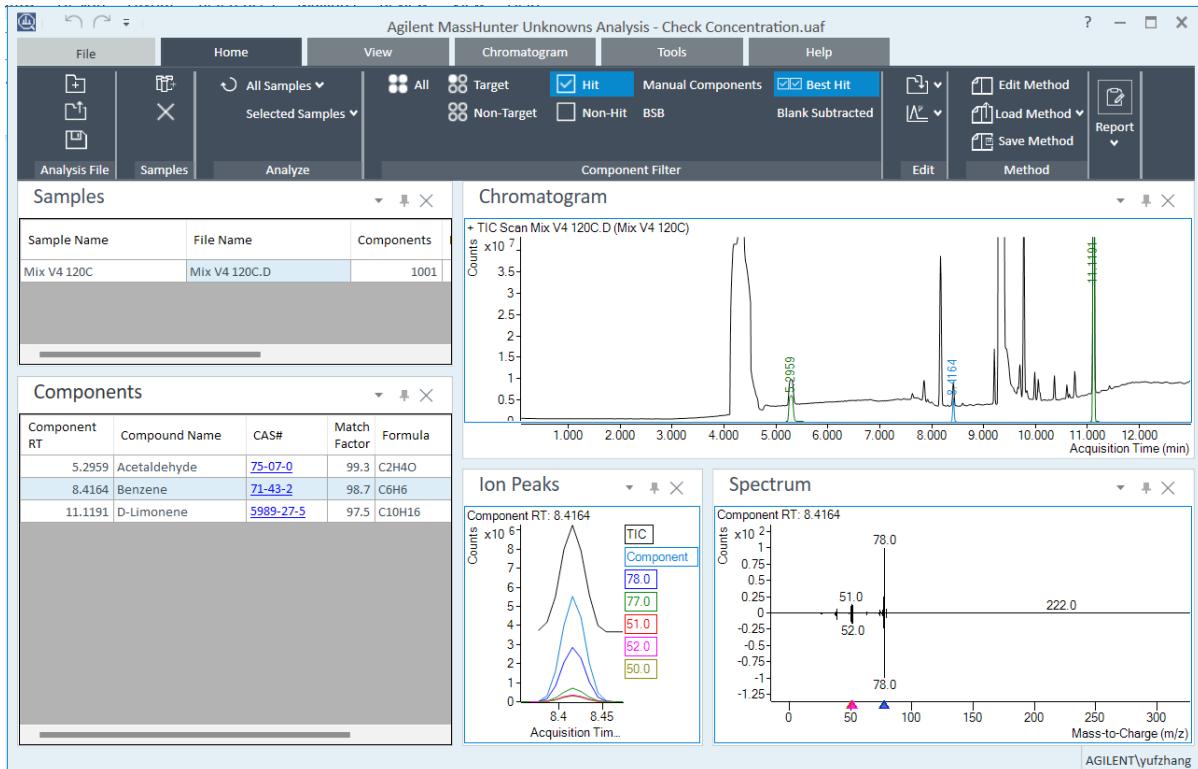


그림 3. 벤젠의 머무름 시간은 8.416분인 것으로 확인되었습니다.

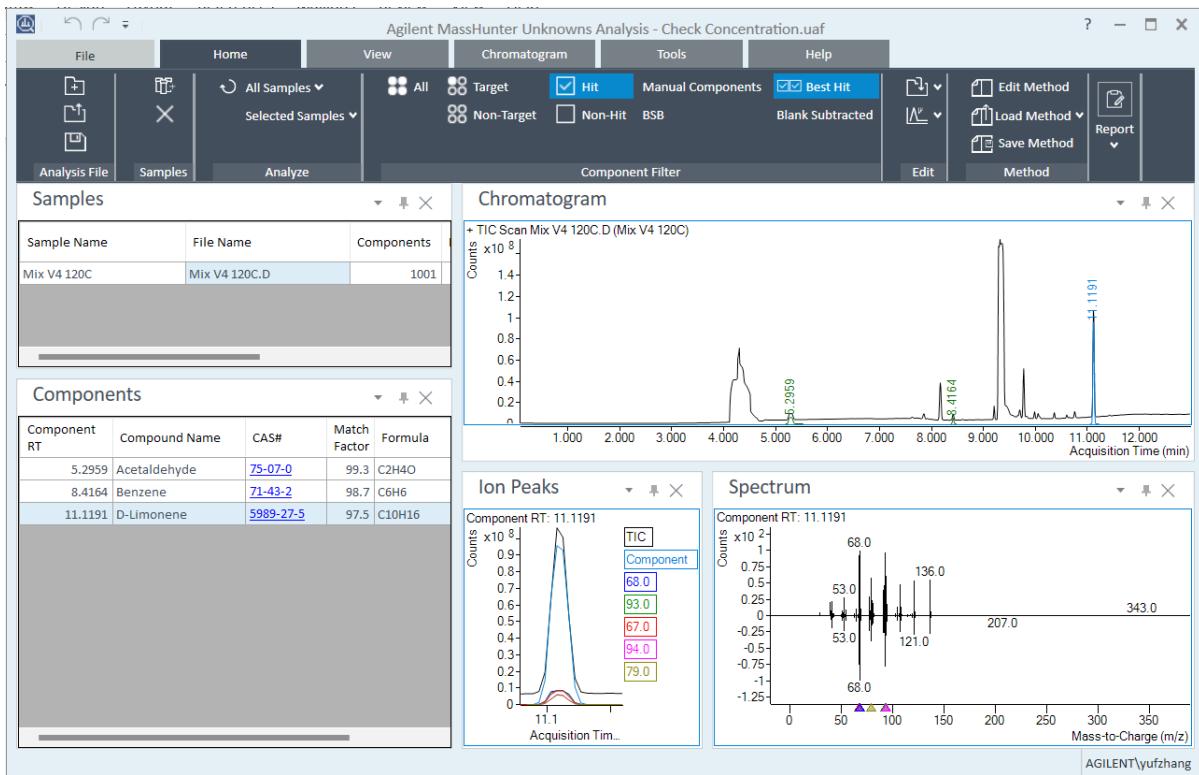


그림 4. d-Limonene의 머무름 시간은 11.119분인 것으로 확인되었습니다.

검량선

검량 표준 용액의 반응에 기초하여 세 가지 화합물에 대한 검량선을 작성했습니다. 검량 범위는 재활용 PET 시료에 포함된 세 가지 화합물의 광범위한 농도를 포함하도록 설정되었습니다. 결과는 표 3과 그림 6-8에 나와 있습니다.

표 3. 세 가지 화합물에 대한 검량 범위와 R^2 .

번호	화합물 명칭	검량 범위(ng/μL)	R^2
1	Acetaldehyde	0.3 - 600	0.999
2	Benzene	0.0245 - 24.5	0.999
3	d-Limonene	0.0225 - 112.5	1.000

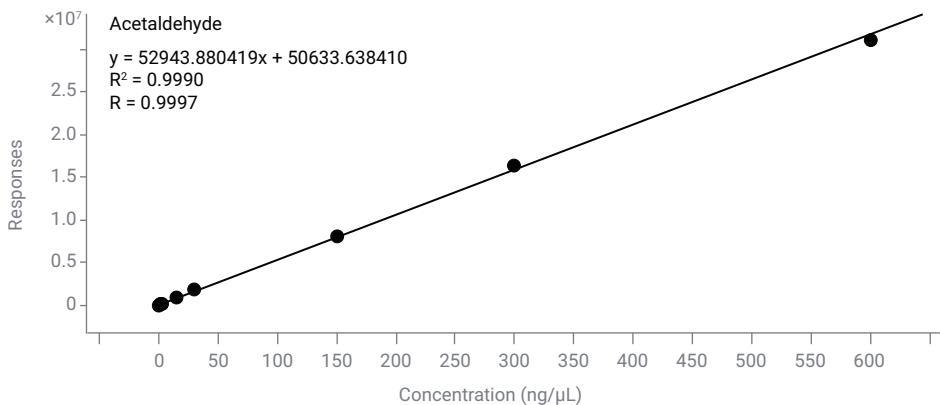


그림 6. 아세트알데히드에 대한 검량선, 0.3-600ng/μL.

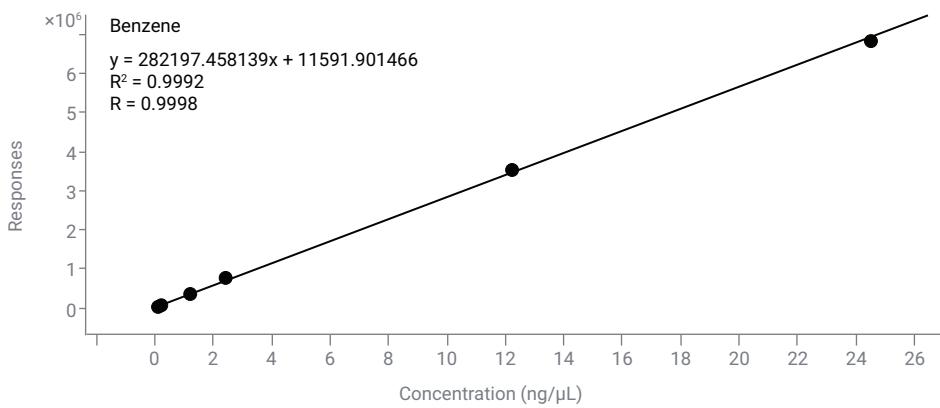


그림 7. 벤젠에 대한 검량선, 0.0245-24.5ng/μL.

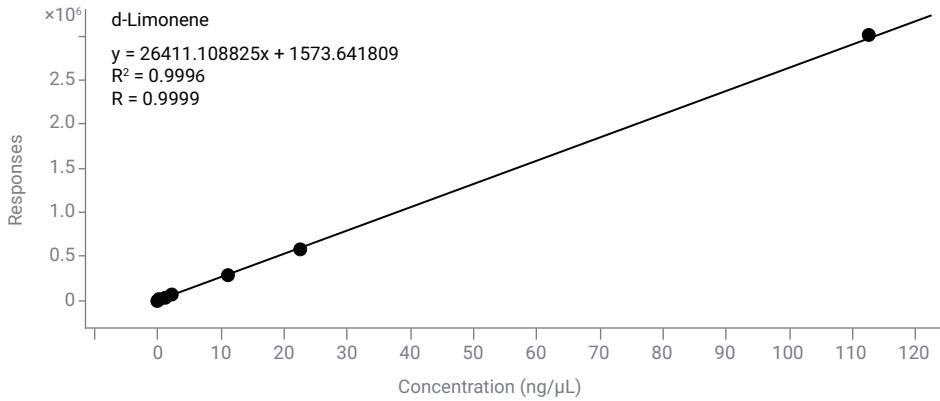


그림 8. 페닐아세트알데히드에 대한 검량선, 0.0225-112.5ng/μL.

PET 시료의 정량 결과

검량선 설정을 바탕으로, 재활용 PET 시료 3개에 포함된 3개 화합물에 대한 정량화를 수행했습니다. 정량화 결과는 표 4-6에 요약했으며, 크로마토그램은 그림 9에 나타내었습니다. 아세트알데히드의 농도는 474-975 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위로 정량화되었습니다. 세 가지 시료에서 벤젠은 5.5-18.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위이고, d-Limonene은 0.42-3.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위인 것으로 정량화되었습니다.

농도 계산은 다음을 기준으로 했습니다.

5 μL 에 들어 있는 양(ng) = 계산된 농도 (ng/ μL) \times 5 μL

최종 농도($\mu\text{g}/\text{kg}$) = 5 μL 에 들어 있는 양/시료 무게

표 4. 재활용 PET 시료 3개에서 아세트알데히드를 정량화한 결과입니다.

시료	시료 무게 (g)	Acetaldehyde		
		계산된 농도(ng/ μL)	5 μL 에 들어 있는 양 (ng)	시료 내 농도 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	351	1753	975
S2	1.62	240	1201	740
S3	1.59	151	755	474

표 5. 재활용 PET 시료 3개에서 벤젠을 정량화한 결과입니다.

시료	시료 무게 (g)	Benzene		
		계산된 농도(ng/ μL)	5 μL 에 들어 있는 양 (ng)	시료 내 농도 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	1.97	9.84	5.48
S2	1.62	6.03	30.1	18.57
S3	1.59	3.73	18.7	11.73

표 6. 재활용 PET 시료 3개에서 d-Limonene을 정량화한 결과입니다.

시료	시료 무게 (g)	d-Limonene		
		계산된 농도(ng/ μL)	5 μL 에 들어 있는 양 (ng)	시료 내 농도 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
S1	1.80	0.150	0.750	0.42
S2	1.62	0.182	0.910	0.56
S3	1.59	1.02	5.11	3.21

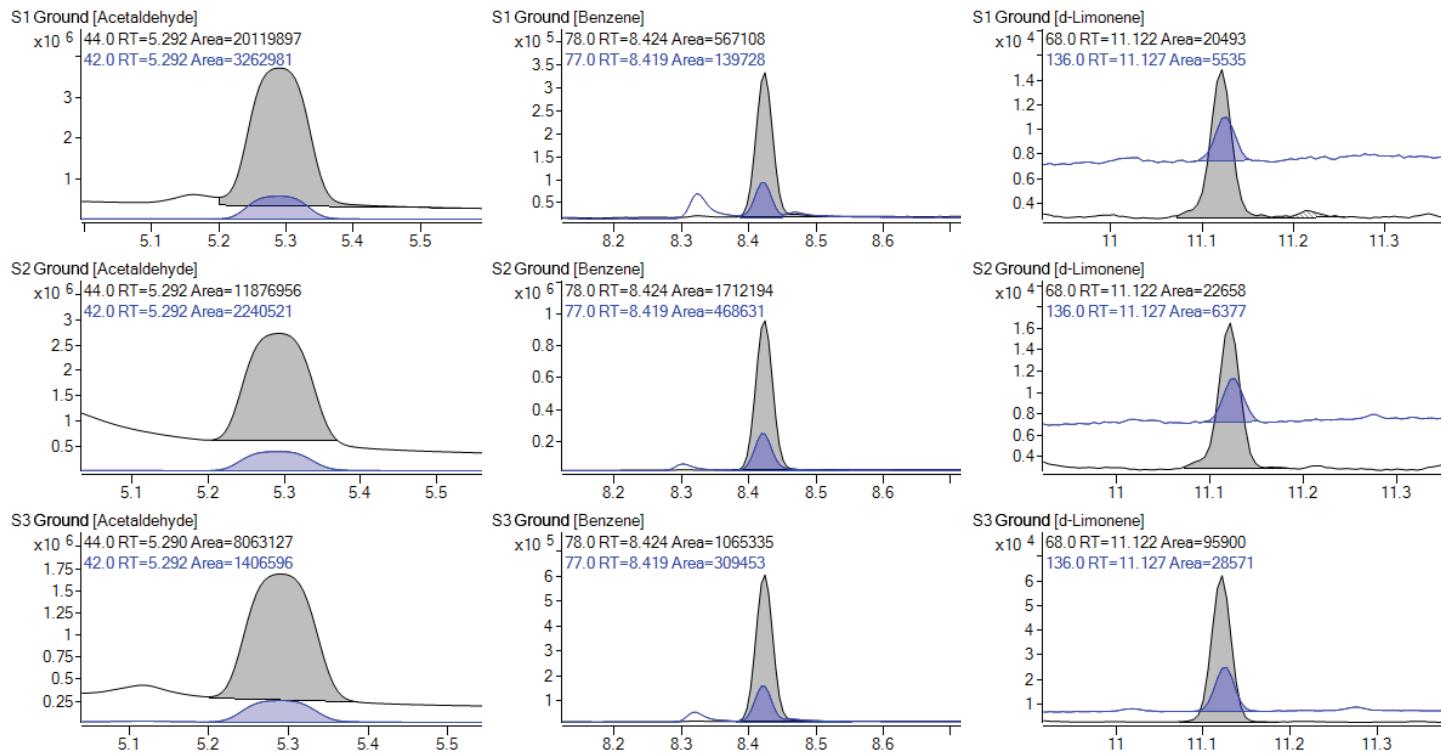


그림 9. 3개 시료의 3개 화합물에 대한 추출 이온 크로마토그램입니다.

검출 한계 측정

각 화합물의 최저 농도 검량 표준물질이 나타낸 반응을 바탕으로 신호대 잡음비(S/N)를 계산했습니다. 정량 한계(LOQ)는 S/N 10에서 측정되었고, 검출 한계(LOD)는 S/N 3에서 측정되었습니다. LOQ 및 LOD 결과 요약은 표 7과 같습니다.

결론

이 응용 자료에서는 Agilent 7697 헤드스페이스 샘플러와 Agilent 8890/5977C GC/MSD를 사용하여 아세트알데히드, 벤젠, d-Limonene을 정량 분석하는 방법을 설명했습니다. 이 분석법은 완전 자동화, 신속한 분석, 최소한의 시료 전처리 등의 이점을 제공합니다. 이 자동화된 워크플로 솔루션을 통해 아세트알데히드의 경우 0.034ng/µL, 벤젠의 경우 0.002ng/µL, d-Limonene의 경우 0.006ng/µL의 LOD를 실현하여 뛰어난 감도를 입증했습니다. 세 가지 화합물 모두 넓은 농도 범위에서 R^2 가 0.999 이상으로 나타나 우수한 선형성을 입증했습니다. 재활용 PET 시료 3개를 분석한 결과, 아세트알데히드는 474-975µg/kg, 벤젠은 5.5-18.6µg/kg, d-Limonene은 0.42-3.21µg/kg의 농도로 검출되었습니다.

표 7. 세 가지 화합물의 LOQ와 LOD.

화합물	농도(ng/µL)	S/N	LOD(ng/µL)	LOQ(ng/µL)
Acetaldehyde	0.300	26.79	0.034	0.112
Benzene	0.0245	30.68	0.002	0.008
d-Limonene	0.0225	10.39	0.006	0.022

참고 자료

1. Benyathiar, P.; Kumar, P.; Carpenter, G.; Brace, J.; Mishra, D. K. Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: a Review. *Polymers* **2022**, 14(12), 2366.
2. U.S. FDA. Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations): Guidance for industry. U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition. **2021**. <https://www.fda.gov/media/150792/download>.

www.agilent.com

DE003125

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 1월 21일 한국에서 발행
5994-8063KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com