

미세플라스틱 추출 오염물질의 채소 내 유입:식품 사슬로의 유입

Agilent 8890 GC 및 5977B GC/MSD와 함께
정적 헤드스페이스 GC/MS 사용



저자

Rosa Maria Peñalver Soler,
Natalia Campillo Seva,
Natalia Arroyo Manzanares, and
Pilar Viñas

Analytical Chemistry,
Faculty of Chemistry,
Murcia University
Murcia, Spain

Jose Juan Rivero
Agilent Technologies, Inc.
Madrid, Spain

개요

특히 해양 환경에서 미세플라스틱(MP)의 존재와 영향에 대한 광범위한 연구와 검토가 진행되고 있습니다. 그러나 MP와 같은 플라스틱 폐기물 내 침출 화합물(첨가제 등)의 이동성, 운송 경로 및 축적에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았으며, 생태 독성에 대한 정보도 제한적입니다. 이 응용 자료에서는 식용 및 비식용 뿌리채소 내에 플라스틱 물질에서 나오는 침출물이 어느 정도 함유되어 있는지 조사했습니다. 시료는 **Agilent 8890 GC** 및 **Agilent 5977B GC/MSD**에 연결된 정적 헤드스페이스(SHS)를 사용하여 정적 헤드스페이스 가스 크로마토그래피/질량 분석법(SHS-GC/MS)으로 분석했습니다. 식용 및 비식용 뿌리채소 각각 42종 및 72종으로 구성된 114건의 분석에서 총 92개의 화합물이 확인되었습니다. SHS-GC/MS 데이터 세트에 계량화학법을 적용하여 식용 및 비식용 뿌리채소에서 플라스틱 관련 화합물의 수준을 구별할 수 있었는데, 식용 뿌리채소에서 플라스틱 침출물 함량이 더 높았습니다. 개발된 SHS-GC/MS 분석법은 간단하고, 신뢰할 수 있으며, 견고한 것으로 나타났으며, 시료에서 플라스틱 관련 화합물을 정량화할 수 있었습니다. 정량화된 화합물 중 일부는 폴리스티렌(PS) 및/또는 폴리염화비닐(PVC) MP의 잠재적 오염을 나타냈습니다.

소개

5mm¹²보다 작은 플라스틱 입자로 정의되는 MP는 환경과 인간 건강에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 만연한 오염물질로 부상했습니다.³⁻⁵ 이러한 플라스틱 입자는 공기, 토양, 물, 생물체 사이를 쉽게 이동할 수 있어 독성과 식품 사슬에 미치는 영향에 대한 우려가 제기되고 있습니다. MP에는 가소제, 난연제, 안정제 등 다양한 첨가제가 포함되어 있으며, 이러한 첨가제는 환경으로 독성물질을 방출하여 토양의 질과 식물 건강에 영향을 미칠 수 있습니다.⁶⁻⁸

농업 시스템이 MP로 오염되면 심각한 위험을 초래하는데, 이러한 입자 및 관련 독성 화합물이 식물 뿌리에 흡수되어 식물 전체로 이동하면 채소 품질에 영향을 미치고 식품 사슬에 유입될 수 있기 때문입니다.^{7,9} MP의 ID와 분포를 이해하고 식량 작물에 미치는 영향을 파악하는 것은 인간 건강에 대한 잠재적 위험을 평가하는 데 매우 중요합니다. 이 응용 자료에서는 이 분야에 대한 추가적 연구와 규제 필요성에 중점을 두고 MP 및 관련 화합물을 검출하는 방법을 살펴봅니다.

채소의 유기 오염물질에 대한 대부분의 연구는 시료에서 추출하여 일반적으로 액체 크로마토그래피(LC)를 통해 모니터링하는 지속성 유기 오염물질(POP)^{10,11}에 중점을 두고 있습니다.¹² 그러나 채소에 대한 MP 관련 오염물질 축적에 대해서는 거의 평가된 바가 없습니다.

이 응용 자료에서는 다음에 대해 논의합니다.

1. 채소에서 발견되는 MP 관련 오염물질에 대한 표적 및 비표적 분석에 대한 접근 방식을 개발하고 검증
2. MP 오염물질 정량
3. MP 관련 오염물질의 유입에 미치는 채소 종류(식용 및 비식용 뿌리)의 영향 평가
4. MP 오염물질의 축적 및 환경 이동 경로

이 응용 자료에서는 8890 GC 및 5977B GC/MSD와 정적 헤드스페이스가 결합된 SHS-GC/MS 분석법을 사용하여 식물 매트릭스에 존재하는 플라스틱 잔류물의 휘발성 추출물을 평가했습니다. 이 기술은 단순함, 자동화, 빠른 속도, 낮은 비용, 최소한의 시료 전처리 요구 등의 특징을 가지고 있어 다양한 시료에서 휘발성 화합물을 추출하는 데 적합한 것으로 여겨집니다.¹³⁻¹⁵ 또한, 스펙트럼 디콘볼루션 및 머무름 지수(RI)와 함께 MS를 적용함으로써 식물 매트릭스에서 휘발성 MP 관련 오염물질을 더욱 정확하게 검출하고 식별할 수 있었습니다.

실험

시약

Cyclohexane, pentanal, hexanal, ethylbenzene, *p*-xylene, styrene, *o*-xylene, cumene, benzaldehyde, octanal, phenylacetaldehyde, acetophenone, *p*, α -dimethylstyrene, nonanal, 2,4-dimethylphenol, 4-methylacetophenone, 2-*tert*-butyl-4-methylphenol 및 2,4-di-*tert*-butylphenol 등의 분석 표준물질을 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, U.S.)로부터 구입했습니다. Toluene과 naphthalene(Sigma-Aldrich)을 내부 표준물질(IS)로 선택했습니다. 표준물질의 순도는 99.9% 이상이었습니다. 식별 목적으로, 500 μ g/mL의 C₈-C₄₀ 알케인 헵탄 혼합물을 Sigma-Aldrich에서 구입했습니다. 99.9% 크로마토그래피 품질 아세토니트릴(ACN)도 Sigma-Aldrich에서 구입했습니다. 개별 스톡 용액을 ACN에서 1,000 μ g/mL로 제조하여 갈색 병에 넣어 -20°C에서 보관했습니다. 모든 화합물의 10 μ g/mL ACN 용액을 일일 표준물질 용액으로 제조하여 4°C에서 보관했습니다. 플라스틱 소재 사용으로 인한 간섭 가능성을 줄이기 위해 유리기구를 대신 사용하고 아세톤과 Milli-Q 정제수로 세척했습니다. 깨끗이 닦은 유리기구를 오븐에서 60°C로 건조시켰습니다.

기기

분석에 불활성 전자 이온화(EI) 소스를 갖춘 8890 GC와 5977B GC/MSD를 사용했습니다. SHS 샘플링에는 Gerstel(Mülheim, Germany)의 직접 및 헤드스페이스(HS) 주입 방식이 적용된 다목적 샘플러(MPS)를 사용했습니다. MPS는 GC/MSD 시스템과 결합되었습니다.

길이 15m \times 내경 0.25mm, 필름 두께 0.25 μ m인 Agilent J&W HP-5ms GC 컬럼(5% diphenyl/95% dimethylpolysiloxane) 두 개를 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)으로 연결하여 크로마토그래피 분리를 실시했습니다. 8890 GC용 애질런트 공압 스위칭 장치(PSD)를 중간 지점에서 유량 및 압력을 제어하고 연결부를 청소하는 데 사용했습니다. 최근 분석물이 두 번째 컬럼에서 배출된 후에 중간 지점의 압력이 50psi 이상으로 높아졌고 운반 가스 흐름이 첫 번째 컬럼에서 역전되어 GC 컬럼에 무거운 화합물과 관련된 시료 잔류물이 남지 않았습니다. 분석하는 동안 헬륨 운반 가스 흐름을 첫 번째 컬럼에서는 1mL/분으로, 두 번째 컬럼에서는 1.2mL/분으로 유지했습니다. GC 프로그램은 40°C(5분)에서 시작하여 3°C/분의 속도로 130°C까지 올린 다음, 6°C/분의 속도로 250°C까지 올리고, 마지막으로 20°C/분의 속도로 280°C(1분)까지 올렸습니다. Quadrupole, 이온 소스 및 이송 라인 온도는 각각 150, 230 및 300°C였습니다. MS 검출기는

m/z 35-500의 질량 범위에서 전체 스캔 모드로 작동했습니다. 선택 이온 모니터링(SIM) 모드에서의 머무름 시간과 모니터링 이온을 표 1에 나타내었습니다.

표 1. 분석 표준물질의 머무름 시간과 특성 이온.

화합물	머무름 시간(분)	표적 이온(m/z)	정성 이온(m/z)
Cyclohexane	2.9	56	41, 84
Pentanal	3.4	44	29, 58
Toluene (IS)	5.1	91	65, 92
Hexanal	6.3	44	41, 56
Ethylbenzene	9.2	91	51, 106
<i>p</i> -Xylene	9.3	91	105, 106
Styrene	10.3	104	78, 103
<i>o</i> -Xylene	10.5	91	77, 106
Cumene	12.1	105	77, 120
Benzaldehyde	13.9	77	105, 106
Octanal	16.3	43	44, 56
Phenylacetaldehyde	18.3	91	92, 120
Acetophenone	20.2	105	51, 77
<i>p</i> , <i>o</i> -Dimethylstyrene	20.6	117	115, 132
Nonanal	21.5	57	41, 43
2,4-Dimethylphenol	23.5	122	107, 121
Naphthalene (IS)	25.1	128	102, 130
4-Methylacetophenone	25.5	119	91, 134
2- <i>tert</i> -Butyl-4-methylphenol	33.2	149	121, 164
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	39.0	191	57, 206

소프트웨어

데이터 수집 및 분석에는 Agilent MassHunter 워크스테이션 소프트웨어를 사용했습니다. 통계 자료 분석을 위해 Simca-P 14.1(Umetrics, Malmö, Sweden)과 StatGraphics(Statistical Graphics, Rockville, MD, US)를 사용했습니다. 정량화는 표적 이온에 대한 추출 이온 크로마토그램(EIC)의 해당 내부 표준물질 피크 면적으로 분석물 피크 면적을 나누어 수행했습니다.

또한, 70% 이상의 매칭 기준을 기준으로 MS-DIAL 소프트웨어 버전 4.80을 사용하여 화합물을 식별했습니다.

시료 및 분석 절차

시장에서 다양한 공급업체로부터 채소 총 38종을 구입했습니다. 여기에는 감자, 무, 당근, 양파, 고구마, 마늘, 순무, 파슬리, 파스닙, 버섯, 생강, 회향(식용 뿌리채소) 및 브로콜리, 홍고추, 토마토,

오이, 호박, 근대, 상추, 부추, 가지, 아티초크, 셀러리, 붉은 양배추, 아스파라거스, 시금치, 아이스버그 상추, 콜리플라워, 녹두(비식용 뿌리채소)가 포함되었습니다. 일부 상품의 경우 여러 품종을 분석했습니다. 플라스틱 포장으로 인한 간섭을 완화하기 위해, 선정된 시료는 포장하지 않았습니다. 시료 중 14개는 식용 뿌리채소로 분류되었고 24개는 비식용 뿌리채소로 분류되었습니다. 채소의 먹을 수 없는 부분(뿌리 제외)은 버렸고, 시료의 껍질은 벗기지 않았습니다. IKA A 11 기본 믹서(Wilmington, NC, US)로 채소 시료(30g)를 분쇄하고 균질화한 후, 분석할 때까지 -20°C의 냉동고에 보관했습니다. 시료 처리에 볼텍스 믹서(Heathrow Scientific, IL, US)도 사용했습니다.

SHS 샘플링을 위해 균질화된 채소 3g을 20mL 용량의 HS 바이알에 넣고 톨루엔과 나프탈렌(IS)을 500ng/g 농도로 첨가했습니다. 시료를 균질화하기 위해 10초 동안 1,500rpm으로 볼텍스 교반기에서 흔들어 준 다음, 130°C에서 35분 동안 배양하고 750rpm으로 진탕시켰습니다. 시료 위의 HS에서 2mL의 가스를 시린지(2.5mL)로 채취하여 분할 모드(10:1 비율)로 280°C에서 GC 시스템에 자동 주입했습니다. 이전에 설명한 대로 측정을 수행했습니다.

결과 및 토의

크로마토그래피 파라미터 선택

당근 시료에서 분리한 다양한 화합물을 최상으로 분리하기 위해 여러 가지 오븐 온도 조건을 평가했습니다. 가장 우수한 결과를 제공한 오븐 온도 프로그램은 다음과 같습니다: 40°C(5분)에서 3°C/분의 속도로 130°C까지 승온, 그 다음 6°C/분의 속도로 250°C까지 승온, 마지막으로 20°C/분의 속도로 280°C(1분)까지 승온. 이 오븐 온도 프로그램은 약 58분의 분석 시간을 제공했으며, 첫 번째 컬럼의 경우 1mL/분, 두 번째 컬럼의 경우 1.2mL/분의 운반 가스 유량을 사용하여 가장 효과적인 크로마토그래피 분리를 얻을 수 있었습니다. 당근 시료에서 방출된 모든 화합물은 250°C에서 분리되었지만, 끓는점이 높고 고정상과 상호작용이 큰 다른 채소 시료에 포함된 잠재적인 화학종이 용출되도록 오븐 온도를 추가로 높였습니다. 다양한 주입 분할비를 평가했습니다 (1:30, 1:20, 1:10). 1:10 비율이 가장 좋은 감도와 최대 분해능을 제공하므로 이 비율을 선택했습니다. 주입 중 GC/MS 장비에 공기가 들어가는 것을 막기 위해 더 높은 분리비는 권장되지 않습니다. 0.75-2mL 사이의 용량을 주입했고, 2mL에서 모든 화합물에 대해 가장 높은 신호가 얻어지므로 이를 선택했습니다. 공급업체는 HS 주입 방법에 대해 더 높은 주입량을 권장하지 않았습니다.

시료 처리 프로세스 최적화

채소 시료에서 기체 상태로 방출되는 휘발성 물질을 채취하기 위해 SHS 샘플링 기술이 사용되었습니다. 배양 시간과 온도 (두 가지 모두 세 가지 수준에서 평가)가 SHS 추출 효율에 미치는 영향과 상호작용 가능성을 파악하기 위해 피크 면적을 분석 신호로 적용하는 반응 표면 분석법(면심)을 모든 분석물에 대해 수행했습니다. 이를 위해 비침가 당근 1g을 사용했습니다. 11차례 측정을 수행했으며, 배양 시간은 5-35분 범위이고 온도는 100-130°C 범위였습니다. 두 파라미터 모두 검출된 모든 휘발성 물질의 분석물 신호에 영향을 미쳤습니다. 모든 분석물의 분석 반응을 고려한 결정계수(R^2)는 97.8%로 설계의 적합성을 보여주었습니다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 최적의 배양 조건은 130°C에서 35분이었습니다.

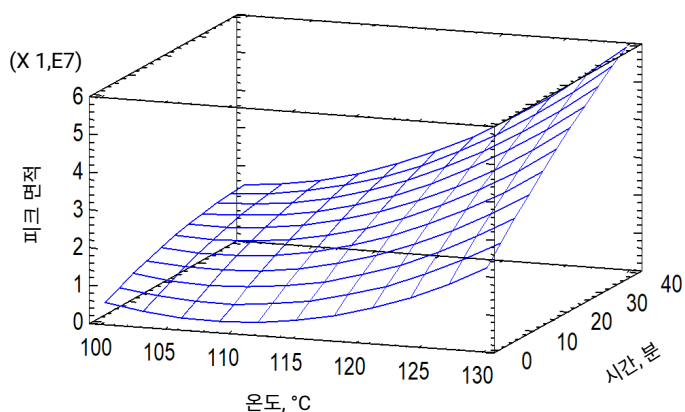


그림 1. 반응 표면 분석법(면심)을 사용하여 최적화 과정에서 얻은 반응 표면 추정치.

당근 1g, 2g, 3g, 4g, 5g의 시료 질량을 분석하여 시료량의 효과를 평가했습니다. 대부분 화합물의 경우 피크 면적은 시료 질량이 1g에서 3g로 증가함에 따라 증가했습니다. 하지만 질량이 더 높아질수록 분석 신호는 대부분 감소했는데, 이는 아마도 매트릭스 효과 때문일 것입니다. 따라서 3g의 시료 질량을 선택했습니다.

채소의 MP 관련 화합물에 대한 비표적 접근 방식

SHS-GC/MS를 사용하여 총 38개의 채소 시료를 3회 반복 측정하였으며, 채소에서 발생할 수 있는 가장 많은 휘발성 물질을 확인하기 위해 검출기를 전체 스캔 모드로 작동시켰습니다.

질량 스펙트럼 분석(스펙트럼 매칭)과 함께 수학적 디콘볼루션 방법(MS-DIAL)을 적용한 RI를 사용하면 가정된 화학 구조를 더 명확하게 입증하는 식별 도구가 얻어집니다.¹⁶ 이 접근 방식으로 매우 정확한 식별이 가능했습니다. 중복된 항목을 제거하고 채소 성분 및 크로마토그래피 컬럼 블리딩과 명확하게 관련이 있는 화합물을 배제한 후, 총 92개의 화학 구조를 모든 경우에서 70% 이상의 점수로 정확하게 식별했습니다(표 2).

식물성 성분과 관련된 종 외에도, 플라스틱과 관련된 많은 첨가물 화합물과 분해 산물이 시료에서 검출되었습니다. 일부는 채소 성분, 고분자 재료 또는 둘 모두와 관련이 있을 수 있습니다.

MP 오염의 특정 마커로 사용될 수 있는 검출 물질은 염화파라핀

표 2. 시료에서 SHS-GC/MS로 검출되고 MS-DIAL로 식별된 화합물 (다음 페이지에 계속).

화합물	머무름 시간 (분)	점수 (%)
<i>n</i> -Butane	2.773	84.6
Isobutane	2.774	90.0
Cyclohexane	2.873	95.0
2-Methyl-1,3-dioxolane	2.900	95.0
<i>tert</i> -Butyl Chloride	3.179	83.8
1,1,1-Trimethoxyethane	3.364	75.8
Pentanal	3.382	95.0
N,N-Dimethylethylamine	3.409	77.1
2,2-Dimethoxypropane	3.730	80.1
Ethyl Acetate	4.185	84.6
Isopentane	4.279	86.1
Isopentyl Alcohol	4.300	82.9
<i>tert</i> -Butyl Bromide	4.317	76.1
2-Chlorobutane	4.357	72.0
Bis(chloromethyl) Ether	4.410	80.1
Methyl Isobutyl Ether	4.484	83.2
Toluene (IS)	5.054	95.0
3-Methyltetrahydrofuran	5.089	82.0
Cyclopentane	5.228	81.5
Allyl Formate	5.322	84.7
Hexanal	6.287	95.0
Pentane	6.323	80.5
Methyl Butyl Ether	6.527	85.3
2-Propanol	7.285	83.8
Methacrylic Acid Methyl Ester	7.602	80.6
Cyclohexane Oxide	8.630	79.5
(3Z-) Hexenol	8.748	94.6
Ethylbenzene	9.243	95.0

화합물	머무름 시간 (분)	점수 (%)
<i>p</i> -Xylene	9.257	95.0
(2Z-) Hexenol	9.312	93.6
Cyclohexane	9.490	87.5
Styrene	10.302	95.0
2,4-Hexadienal	10.467	72.7
<i>o</i> -Xylene	10.472	95.0
2-Heptanol	10.986	82.3
Isopentyl Formate	10.994	80.7
Cumene	12.125	95.0
Camphene	13.421	90.8
Benzaldehyde	13.878	95.0
Allyl propionate	14.104	80.7
4-Methyl-penten-3-one	15.029	71.9
1-Octen-3-ol	15.089	84.7
Benzonitrile	15.167	93.3
2,4-Dimethylthiazole	15.205	89.2
2-Ethylbutyraldehyde	15.486	84.8
2-Octanone	15.660	85.2
3-Octanol	15.898	84.4
Octanal	16.261	95.0
Cyclohexyl Formate	16.569	88.0
2,4-Heptadienal	16.724	88.3
Hexyl Acetate	16.908	79.4
Cyclooctane	17.231	76.7
Ethylhexanol	17.697	82.5
Phenylacetaldehyde	18.260	95.0
3-Heptyl Formate	18.439	75.2
Styrene Oxide	18.938	82.5
2-Octenal	19.117	91.0
Acetophenone	20.189	95.0
<i>p</i> , α -Dimethylstyrene	20.596	95.0
3- <i>tert</i> -Butyl-1-methylpyrrole	20.696	78.8
2-Methylmercaptopyridine	20.814	80.6
Isopentyl Methyl Ketone	20.918	87.5
4-Allyl-1,3,5-trimethylpyrazole	21.133	84.6
Undecane	21.255	90.1
Nonanal	21.492	95.0
1,2,3,5-Tetramethylbenzene	21.712	91.9
1,2,4,5-Tetramethylbenzene	21.917	83.1
<i>tert</i> -Butylbenzene	22.864	90.4
2,4-Dimethylphenol	23.496	95.0
2,6-Nonadienal	23.916	94.1
2-Nonenal	24.207	95.3
Nonanol	24.839	87.4
Naphthalene (IS)	25.071	95.0
<i>m</i> -Methoxyphenol	25.213	82.0
<i>m</i> -Toluoyl Chloride	25.271	88.6

화합물	머무름 시간 (분)	점수 (%)
4-Methylacetophenone	25.490	95.0
3-Chlorophenol	25.892	89.0
Ethyl Octanoate	26.117	86.4
<i>tert</i> -Pentylbenzene	26.359	76.6
Decanal	26.445	93.6
1-Methyl-4-isopropenylcyclohexene	27.504	91.6
<i>p-tert</i> -Butylphenyl Methyl Ether	27.798	71.2
2-Methylacetophenone	28.520	80.5
2-Ethylhexanol	29.065	82.2
Mesitaldehyde	30.110	83.6
Tridecane	30.826	87.3
2,4-Decadienal	31.506	81.2
1-(4-Methylphenyl)ethanol	32.402	82.4
2- <i>tert</i> -Butyl-4-methylphenol	33.175	95.0
Tetradecane	35.154	90.2
3'-Hydroxyacetophenone	36.185	73.3
2,6-Dimethylterephthalonitrile	36.391	87.4
(E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol	38.694	82.6
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	38.950	95.7

(*tert*-butyl chloride, 2-chlorobutane)으로, PVC 오염과 관련된 특징적인 생성물입니다.¹⁷ PVC는 일반적으로 농업에서 온실을 덮는 데 사용되며, 많은 국가에서 토양 멀칭을 위한 종이 또는 짚 대체물로 점차 사용이 확대되었습니다.¹⁸ 또한, 에틸벤젠과 같은 벤젠 유도체의 존재는 PVC에 의한 오염을 나타냅니다.¹⁹ UV 흡수 안정제²⁰인 페놀성 종도 시료에서 관찰되었는데, 구체적으로는 2,4-dimethylphenol, 2-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2,4-di-*tert*-butylphenol입니다.²¹ 페놀성 화합물은 일반적으로 채소 매트릭스에 존재하지만, 이는 일반적으로 플라보노이드와 하이드록시신나막 아실글리코사이드 구조입니다.²² 따라서 알킬페놀은 MP 오염을 나타내는 잠재적 마커입니다. 알킬페놀은 일반적으로 다양한 폴리머에 첨가제로 첨가되며, 폴리카보네이트(PC)의 특정 분해 산물이기도 합니다.^{23,24} PC는 농업 활동에 적용되는 또 다른 폴리머 재료입니다(예를 들어, 토마토 생산 시 덮개로 사용).²⁵ 그뿐 아니라 분석한 일부 채소에서 2-methyl-1,3-dioxolane이 발견되었는데, 이는 플라스틱 소재, 특히 PET(polyethylene terephthalate) 병과 관련이 있는 것으로 알려져 있습니다.²⁶ 에틸 아세테이트는 이전에 PET 시료에서 검출된 적이 있지만²⁶ 이 화합물은 여러 채소의 향을 담당하기도 하므로 채소 매트릭스와도 관련이 있습니다. 또한, *p*-xylene 및 *o*-xylene과 같은 기타 벤젠 유래 종은 농업 활동에 일반적으로 적용되는 플라스틱인 PVC 및 PET의 특징적인 분해 산물입니다.^{27,28} 마지막으로, 시료에서 검출된 tetramethyl benzene 이성질체, cumene, styrene, *tert*-pentyl benzene *p*, α -dimethylstyrene 및 phenylacetaldehyde는 농업 생산 공정에서 일반적으로 묘목 트레이에 사용되는 플라스틱인 PS로 인한 오염을 나타냅니다.^{24, 29-32}

연구 시료 중 다수에서 여러 가지 포화 탄화수소(butane, cyclohexane, isopentane, cyclopentane, pentane, cyclooctane, undecane, tridecane, tetradecane)가 발견되었습니다. 이러한 화합물은 플라스틱 발포제²⁰로서의 사용과 관련이 있을 수 있으며, 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌(PE)³³과 같은 폴리올레핀의 생산 공정 중 생성되는 부산물이기도 합니다. 후자는 농업용으로 가장 많이 사용되는 플라스틱입니다. 그러나 PE에서 전형적으로 유래된 물질인 α,ω -alkenes, 1,4-pentadecadiene, propylene과 같은 불포화 탄화수소는 시료에서 발견되지 않았습니다.^{18,21,31} 또한, 시료에서 여러 알데히드(pentanal, hexanal, 2,4-hexadienal, octanal, nonanal, 2,4-decadienal, decanal, benzaldehyde)가 확인되었습니다. 이러한 화합물은 폴리머 생산 과정에서 발생할 수 있는 열산화 반응과 관련된 2차 공정으로 인해 플라스틱 재료에 존재할 수 있습니다.³⁴ 그럼에도 불구하고, 검출된 두 화합물(알데히드 및 포화 탄화수소) 모두 고분자 재료 및/또는 채소 매트릭스와 관련이 있을 수 있다는 점에 유의하는 것이 중요합니다. 따라서 이를 MP 오염의 잠재적 마커로 사용하기는 어렵습니다. 예를 들어, 식물의 포화 탄화수소는 미리 형성된 지방산의 연장에 의해 형성된 다음 카르복실 탄소³⁵의 손실에 의해 형성되는 것으로 생각되며, 시료에서 검출된 아세토펜 유도체는 식물 기원과 관련이 있을 수 있습니다.³⁶ 또한 알데히드, 알코올, 이소티오시아네이트, 유황 화합물 및 니트릴과 같은 휘발성 화합물은 여러 브라시카 채소와 관련이

있는 것으로 나타났으며³⁷, 일부 채소에서 벤잘데히드가 주요 풍미 화합물로 발견되었습니다.^{38,39} 테르펜(linalool, camphene, α -pinene)과 같이 식물 대사 중에 생성되는 화합물도 시료에서 발견되었습니다.⁴⁰

참고로 아디프산, 부탄디올, 테레프탈산은 시료에서 검출되지 않았습니다. 이러한 종은 농업에 널리 사용되는 PBTA (polybutylene adipate-co-terephthalate polymer)의 주요 분해 산물입니다.^{41,42}

전반적으로, 시료에 플라스틱 관련 화합물이 존재한다는 것은 식품이 재배되는 농업 환경이 MP 및 관련 화합물로 상당히 오염되어 있음을 보여줍니다. 따라서 식품 안전을 보장하기 위해서는 MP에 대한 규제가 분명히 필요합니다.

식용 및 비식용 뿌리채소 구별을 위한 통계적 연구

식용 뿌리채소 42개, 비식용 뿌리채소 72개로 구성된 114건의 분석에서 확인된 92개 화합물의 피크 면적 데이터를 사용하여 MP 관련 오염물질에 의한 오염 수준과 채소 시료 유형(식용 및 비식용 뿌리채소) 간의 관계를 평가하기 위해 통계 분석을 수행했습니다. SHS-GC/MS 분석을 통해 얻은 크로마토그램이 적용되었습니다. 시료 내 오염물질 수준의 잠재적 차등성을 알아보기 위해 단위 분산 척도를 적용하여 OPLS-DA(orthogonal partial least squares discriminant analysis)를 실시했습니다.

두 가지 정의된 분류(식용 및 비식용 뿌리채소)에서 추출된 휘발성 화합물 프로파일에 약간의 차이가 보였으며, 화합물과 관련된 주성분 분석 점수 플롯에서 두 개의 뚜렷한 영역이 형성되었습니다 (그림 2A). 통계 분석에 포함된 화합물의 수가 많기 때문에 로딩 플롯을 단순화하기 위해 단위 분산 척도 모델을 적용했습니다. 이 모델에는 시료 분류에 대한 기여도를 평가하고 얻은 결과를 뒷받침하기 위해 사용 가능한 표준물질과 함께 플라스틱 관련 화합물의 피크 면적이 포함되었습니다.

그림 2B의 로딩 플롯에서 볼 수 있듯이, 플라스틱 관련 화합물 중 대부분은 X축의 음의 영역, 즉 식용 뿌리채소 영역에 존재합니다. 시료 구별에 더 큰 기여를 하는 화합물은 2,4-di-*tert*-butylphenol, cumene, 2-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol 이었습니다. 이러한 화합물은 식용 뿌리 채소에서 더 많은 양으로 존재했습니다. 알킬페놀은 항산화 안정제나 자외선 흡수 안정제로 사용되는 일반적인 플라스틱 첨가제입니다. 일반적으로 이러한 화합물은 폴리머의 골격에 결합되지 않기 때문에 농경지와 식물로 이동했을 가능성이 있습니다.²⁰ 또한 알킬페놀 구조는 알려진 PC 분해 산물입니다.²⁴ 따라서 이들은 특정한 유형의 고분자 재료는

아니지만, 이것이 존재한다는 것은 PC에 의한 잠재적인 오염을 시사합니다. 또 한편으로, cumene은 PS의 분해 산물 중 하나이기 때문에 cumene의 존재는 PS에 의한 오염을 나타냅니다.¹⁹

이러한 결과는 이러한 오염물질이 주로 뿌리에 축적된다는 것을 보여줍니다. 이전 연구에서는 토양으로부터 유기 오염물질이 채소의 뿌리와 잎을 통해 흡수되는 과정을 시뮬레이션한 바 있으며, 이는 토양 파라미터와 채소 및 화학물질의 종류에 따라 달라지는 확산 경로의 중요성을 시사합니다.⁴³ 뿌리채소는 토양 오염물질에 노출되는 시간이 길고 노출 면적도 큼니다.⁴⁴ 따라서 뿌리 작물이 더 많은 플라스틱 관련 유기 오염물질을 흡수하여 더 높은 잔류 수준을 나타낼 수 있습니다. 또한, 채소 뿌리의 지질 함량이 높을수록 뿌리의 유기 오염물질 농도도 높아집니다.⁴⁵ 반면, 다른 연구에서는 채소에 비해 과일에서 MP 수치가 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 과일나무의 뿌리 시스템이 더 크고 복잡하기 때문일 개연성이 있는 것으로, 이 또한 채소 오염에서 뿌리가 중요한 역할을 한다는 것을 보여줍니다.⁹ 또한 오염물질은 운반 과정에서 다른 식물 화합물과 반응하여 변질될 수 있으므로 식물의 더 높은 부분에서는 구별할 수 없다는 점도 주목할 필요가 있습니다.⁴⁶

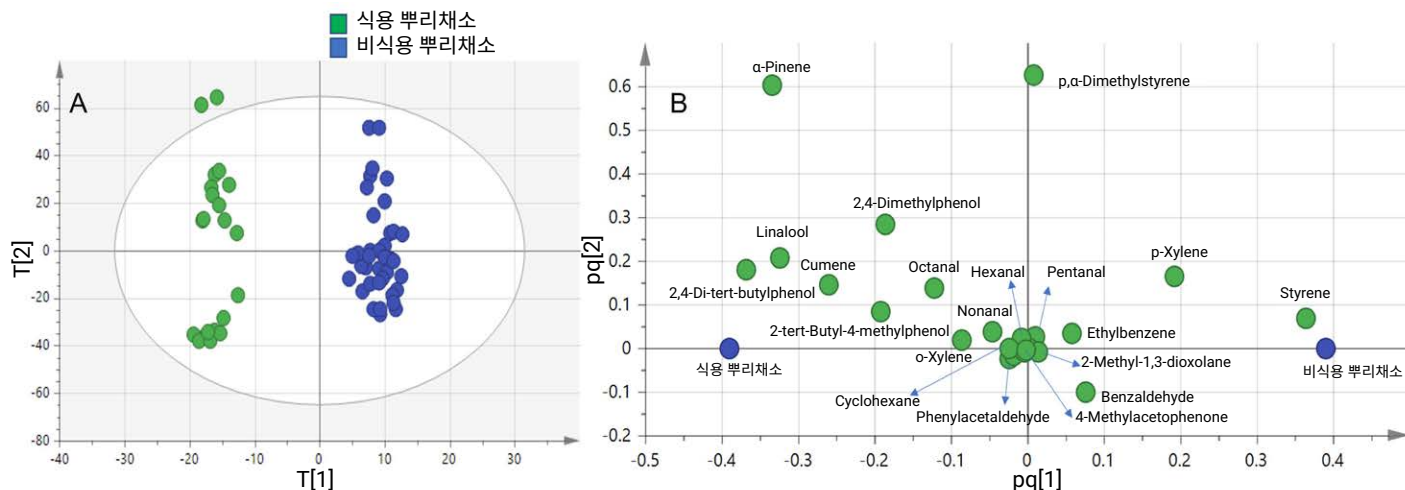


그림 2.(A) 주성분 분석 점수 및 (B) 플라스틱 관련 화합물에 의한 오염에 따른 식용 및 비식용 뿌리채소의 로딩 플롯.

얻어진 결과에 따르면, 여기서 개발한 분석법을 사용하면 휘발성 화합물의 지문을 기반으로 식용 및 비식용 뿌리채소 간의 MP 관련 플라스틱 오염을 구별할 수 있다는 것이 입증되었습니다.

채소의 플라스틱 관련 화합물 정량화

시료에서 발견된 유기 플라스틱 관련 화합물을 정량화하기 위해 설명된 절차를 검증했습니다. 각 화합물에 대한 특성 이온의 신호를 측정하여 정량화를 수행했습니다(표 1). 일반적인 방식에 따라, 정량적 정보를 얻기 위해 표적 이온(신호가 가장 높은 이온)을 사용했지만, 특정 분석물의 경우 간섭 노이즈를 줄이기 위해 고 m/z 영역에서 신호가 낮은 다른 이온을 사용했습니다. 표준물질에는 알데히드, 벤젠 유도체, 페놀류가 포함되어 있었는데, 이는 여러 화학계열에 속하고 일반적으로 플라스틱 재료에 존재하는 첨가제, 단량체, 분해 산물 및 기타 불순물과 관련이 있을 수 있습니다.^{6,34} 채소 시료에서 이러한 각 화합물의 가장 가능성 높은 출처를 표 3에 나타내었습니다. 검량선을 작성하기 위해 화합물에 대해 0.1-1,000ng/g 범위에서 6단계로 제조한 표준 용액에 500ng/g의 IS를 첨가하여 적용했습니다. 시클로헥산에서

옥탄알까지의 머무름 시간을 갖는 화합물에 대해 톨루엔을 IS로 사용했고, phenylacetaldehyde에서 2,4-di-*tert*-butylphenol까지의 화합물에는 나프탈렌을 적용했습니다.

모든 화합물의 기율기를 IS를 이용한 직접 검량과 세 가지 채소 시료에 대한 표준 첨가 방법을 통해 비교했습니다. ANOVA 테스트를 적용했으며, 유의미한 차이는 발견되지 않았습니다(모든 분석물에 대해 p 값 > 0.05). 따라서 매트릭스 효과가 없다는 것이 입증되었고, IS를 이용한 직접 검량을 통해 정량화를 수행했습니다.

신호대 잡음비(S/N)가 각각 3과 10일 때를 고려하여 검출 한계(LOD)와 정량 한계(LOQ)를 계산했습니다(표 3). LOD는 화합물에 따라 0.03-15ng/g 범위이고 LOQ는 0.1-50ng/g 범위였습니다. 분석법의 정밀도는 분석물에 따라 5ng/g와 100ng/g의 농도로 첨가한 하나의 당근 시료와 500ng/g의 IS로 10회 연속 분석하여 계산했으며, 제안된 SHS-GC/MS 방법을 적용했습니다. 모든 분석물의 상대 표준편차(RSD)는 13% 미만이었습니다.

분석법의 진실성을 계산할 참고 자료가 부족하기 때문에 화합물에 따라 5ng/g와 100ng/g의 농도로 첨가한 두 가지 채소 시료(당근과

표 3. SHS-GC/MS에서 개발된 분석법의 분석적 특징.

화합물	선형성 범위 (ng/g)	LOQ* (ng/g)	LOD** (ng/g)	RSD*** (%)	출처
Cyclohexane	1 - 100	1	0.3	12	매트릭스/폴리머
Pentanal	5 - 500	5	1.5	8.1	매트릭스/폴리머
Hexanal	5 - 500	5	1.5	3.8	매트릭스/폴리머
Ethylbenzene	1 - 100	1	0.3	5.9	PVC
<i>p</i> -Xylene	0.5 - 50	0.5	0.15	5.9	PVC/PET
Styrene	0.1 - 10	0.1	0.03	4.8	PS
<i>o</i> -Xylene	0.5 - 50	0.5	0.15	4.6	PVC/PET
Cumene	1 - 100	1	0.3	6.3	PS
Benzaldehyde	1 - 100	1	0.3	7.8	매트릭스/폴리머
Octanal	5 - 500	5	1.5	11	매트릭스/폴리머
Phenylacetaldehyde	50 - 1,000	50	15	9.0	PS
Acetophenone	50 - 1,000	50	15	8.7	매트릭스/폴리머
<i>p</i> , α -Dimethylstyrene	1 - 100	1	0.3	4.3	PS
Nonanal	5 - 500	5	1.5	13	매트릭스/폴리머
2,4-Dimethylphenol	50 - 1,000	50	15	11	폴리머/PC
4-Methylacetophenone	50 - 1,000	50	15	12	매트릭스/폴리머
2- <i>tert</i> -Butyl-3-methylphenol	0.1 - 10	0.1	0.03	10	폴리머/PC
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	0.1 - 10	0.1	0.03	8.8	폴리머/PC

* S/N 비율 10에 대해 계산.

** S/N 비율 3에 대해 계산.

*** 당근 시료는 분석물에 따라 5ng/g 및 100ng/g로 첨가되었고, IS는 500ng/g로 첨가되었습니다($n = 10$).

호박) 및 500ng/g의 IS를 사용하여 회수율 연구를 수행했습니다. 시료에서 화합물의 양호한 분포를 얻기 위해, 첨가한 시료를 분석 전 1시간 동안 HS 바이알에 25°C로 보관했습니다. 회수율 데이터는 모든 분석물에 대해 90-110%(n=72)로 다양했습니다. 분석을 두 번 수행했습니다.

시료의 정량화를 위해, SHS-GC/MS를 이용한 표적 접근 방식을 개발해 사용했습니다. 2,4-dimethylphenol 및 acetophenone을 제외한 모든 화합물이 시료에서 검출되고 정량화되었습니다. 정량화된 화합물의 농도를 표 4A 및 4B에 나타내었습니다.

표 4A. 채소 시료의 분석물 함량(ng/g) (ND = 검출되지 않음).

시료	평균 분석물 함량 ± 표준편차(ng/g) (n = 3)									
	Cyclohexane	Pentanal	Hexanal	Ethylbenzene	p-Xylene	Styrene	o-Xylene	Cumene	Benzaldehyde	Octanal
근대	27 ± 3	1,130 ± 130	62 ± 1	ND	ND	25 ± 6	ND	ND	180 ± 20	ND
마늘	37 ± 3	80 ± 10	3,350 ± 120	18,140 ± 350	ND	29 ± 1	ND	7.4 ± 0.1	220 ± 30	ND
아티초크	10 ± 2	1,750 ± 30	8,880 ± 750	ND	ND	1.5 ± 0.1	ND	ND	550 ± 40	ND
셀러리 1	1.9 ± 0.1	140 ± 10	300 ± 30	ND	ND	0.70 ± 0.05	ND	ND	ND	140 ± 30
셀러리 2	4.0 ± 0.5	240 ± 10	181 ± 5	ND	ND	4.2 ± 0.1	ND	ND	ND	60 ± 30
가지	9.1 ± 0.3	140 ± 10	772 ± 6	ND	ND	ND	ND	ND	90 ± 120	ND
고구마	11 ± 2	400 ± 20	1,900 ± 200	ND	ND	ND	ND	ND	320 ± 30	27 ± 3
브로콜리	15 ± 1	9,220 ± 70	813 ± 2	ND	ND	1.3 ± 0.2	ND	ND	600 ± 50	ND
애호박	19 ± 2	1,000 ± 50	242 ± 2	ND	ND	0.87 ± 0.01	ND	ND	940 ± 40	ND
호박	17 ± 1	310 ± 30	232 ± 1	ND	ND	31 ± 7	ND	ND	442 ± 7	ND
양파	38 ± 3		990 ± 70	ND	30 ± 10	1.4 ± 0.1	ND	175 ± 3	650 ± 20	ND
버섯 1	50 ± 4	40 ± 5	190 ± 15	ND	ND	18 ± 1	ND	ND	1,000 ± 30	ND
버섯 2	56 ± 6		220 ± 30	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	830 ± 60	ND
파스닙 1	15 ± 2	230 ± 27	574 ± 4	ND	ND	ND	ND	ND	151 ± 9	3,530 ± 190
파스닙 2	12 ± 1	90 ± 10	140 ± 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,440 ± 90
붉은 양배추	14 ± 3		135 ± 6	930 ± 74	ND	0.16 ± 0.02	ND	ND	ND	ND
콜리플라워	30 ± 2	1,710 ± 220	250 ± 20	40 ± 7	ND	0.35 ± 0.05	ND	ND	350 ± 30	ND
아스파라거스	26 ± 1	970 ± 110	3,680 ± 270	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	330 ± 20	ND
시금치 1	21 ± 1	1,040 ± 140	119 ± 6	ND	ND	5 ± 1	2.1 ± 0.1	ND	269 ± 1	ND
시금치 2	21 ± 1	820 ± 80	130 ± 20	76 ± 9	ND	13 ± 1	2.2 ± 0.1	ND	280 ± 7	ND
회향	11 ± 1	160 ± 22	350 ± 30	17 ± 3	ND	0.70 ± 0.02	ND	ND	180 ± 15	200 ± 10
생강	19 ± 4	290 ± 30	8,550 ± 460	ND	ND	6 ± 1	2.6 ± 0.4	ND	310 ± 20	ND
녹두콩	11 ± 3	2,810 ± 120	1,040 ± 120	ND	ND	76 ± 9	ND	ND	280 ± 12	ND
일반 상추	19 ± 1	190 ± 10	78 ± 1	ND	ND	0.30 ± 0.04	ND	ND	320 ± 15	ND
아이스버그 상추	6 ± 3		450 ± 20	ND	ND	2.2 ± 0.1	ND	ND	290 ± 10	ND
순무	13 ± 1	1,690 ± 55	310 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	70 ± 8	80 ± 8
감자	9 ± 1	280 ± 10	1,130 ± 110	ND	ND	ND	ND	ND	180 ± 12	ND
오이	12 ± 6	1,550 ± 110	940 ± 20	13 ± 1	ND	0.39 ± 0.01	ND	ND	950 ± 40	90 ± 10
파슬리	38 ± 2	9,660 ± 170	1,170 ± 70	3,439 ± 8	220 ± 20	81 ± 0.1	10.4 ± 0.1	ND	1,170 ± 50	ND
홍고추	17 ± 3	140 ± 10	260 ± 10	ND	370 ± 30	1.4 ± 0.2	ND	ND	660 ± 70	40 ± 5
파	43 ± 3	5,240 ± 280	3,620 ± 20	ND	ND	0.30 ± 0.05	0.70 ± 0.01	36 ± 2	260 ± 11	ND
무 1	15 ± 1	340 ± 140	110 ± 10	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	88 ± 5	ND
무 2	18 ± 1	1,000 ± 200	190 ± 10	ND	ND	6.7 ± 0.6	ND	ND	176 ± 7	ND
토마토 1	9 ± 1	290 ± 50	260 ± 15	70 ± 9	21 ± 8	0.40 ± 0.05	ND	ND	420 ± 10	ND
토마토 2	5.3 ± 0.1	320 ± 10	350 ± 10	32 ± 1	19 ± 1	ND	ND	ND	220 ± 4	ND
당근 1	6.1 ± 0.5	90 ± 7	980 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	131 ± 4	700 ± 20
당근 2	7 ± 4	150 ± 12	343 ± 6	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	92 ± 7	570 ± 20
당근 3	7 ± 2	230 ± 13	360 ± 10	ND	ND	0.80 ± 0.08	ND	ND	71 ± 6	270 ± 20

표 4B. 채소 시료의 분석물 함량(ng/g) (ND = 검출되지 않음).

시료	Phenylacetaldehyde	4-Methylacetophenone	2-tert-Butyl-4-methylphenol	2,4-Di-tert-butylphenol	p,α-Dimethylstyrene	Nonanal
근대	1,170 ± 150	ND	13 ± 2	ND	ND	ND
마늘	3,340 ± 480	ND	1,040 ± 20	ND	ND	160 ± 20
아티초크	1870 ± 80	ND	ND	ND	ND	57 ± 5
셀러리 1	290 ± 40	ND	ND	0.30 ± 0.10	ND	14 ± 1
셀러리 2	310 ± 10	ND	ND	0.28 ± 0.01	ND	9 ± 1
가지	870 ± 90	ND	ND	ND	ND	ND
고구마	1,400 ± 50	ND	ND	ND	14 ± 4	33 ± 4
브로콜리	6,600 ± 160	ND	ND	0.20 ± 0.01	ND	108 ± 7
애호박	6,190 ± 240	ND	ND	ND	32 ± 2	29 ± 2
호박	3,590 ± 80	ND	39 ± 1	ND	ND	29 ± 1
양파	10,900 ± 100	ND	420 ± 40	ND	ND	5,400 ± 80
버섯 1	4,400 ± 50	ND	ND	0.23 ± 0.01	ND	ND
버섯 2	5,060 ± 220	ND	ND	0.14 ± 0.01	ND	ND
파스닙 1	3,330 ± 240	ND	ND	ND	ND	160 ± 20
파스닙 2	2,340 ± 80	ND	ND	ND	ND	39 ± 4
붉은 양배추	190 ± 15	ND	ND	0.29 ± 0.01	7.0 ± 0.5	33 ± 2
콜리플라워	1,080 ± 40	ND	ND	0.30 ± 0.20	36 ± 6	150 ± 3
아스파라거스	1,920 ± 252	ND	ND	ND	11 ± 1	50 ± 1
시금치 1	700 ± 70	ND	18 ± 1	ND	ND	ND
시금치 2	1,260 ± 150	ND	21 ± 1	ND	ND	ND
회향	1,250 ± 160	ND	ND	0.60 ± 0.01	71 ± 3	91 ± 7
생강	3,790 ± 70	ND	ND	ND	15,220 ± 920	ND
녹두콩	4,360 ± 560	ND	ND	ND	ND	32 ± 1
일반 상추	580 ± 10	ND	ND	ND	ND	36 ± 4
아이스버그 상추	680 ± 10	ND	ND	ND	5.0 ± 0.1	75 ± 7
순무	930 ± 54	ND	ND	ND	ND	141 ± 1
감자	4,430 ± 170	ND	ND	ND	ND	ND
오이	1,970 ± 280	ND	ND	ND	ND	183 ± 9
파슬리	4,560 ± 140	1,460 ± 270	ND	ND	28,800 ± 500	100 ± 10
홍고추	4,250 ± 104	ND	ND	0.43 ± 0.06	ND	210 ± 5
파	2,650 ± 340	ND	ND	ND	180 ± 10	ND
무 1	1,210 ± 70	ND	ND	ND	ND	84 ± 3
무 2	2,364 ± 8	ND	ND	ND	ND	55 ± 2
토마토 1	1,710 ± 53	ND	7.7 ± 0.1	ND	ND	15 ± 1
토마토 2	750 ± 50	ND	7 ± 2	ND	ND	19 ± 4
당근 1	1,300 ± 60	ND	190 ± 30	ND	270 ± 5	105 ± 5
당근 2	1,000 ± 140	ND	ND	ND	990 ± 100	86 ± 7
당근 3	1,230 ± 170	ND	ND	ND	940 ± 140	33 ± 1

시료의 80% 이상에서 페닐아세트알데히드, 시클로헥산, 벤잘데히드 및 많은 지방족 알데히드가 발견되었습니다(그림 3). 이러한 종들 중에서 페닐아세트알데히드는 PS 오염의 잠재적인 지표로 간주될 수 있습니다.⁴⁶ 이전 연구에서 PS 재료에서 미생물에 의한 스티렌 분해로 페닐아세트알데히드가 생긴 것을 입증했기 때문입니다.⁴⁷ 따라서 시료의 80%(농도는 낮지만)에 존재하는 스티렌과 함께 이 화합물이 존재한다는 것은 연구 대상 채소가 재배된 농경 토양이 PS로 오염되었음을 시사합니다. 그러나 벤잘데히드와 시클로헥산은 중합체 오염의 지표로 간주될 수 없는데, 이전에 설명한 대로 이들 물질은 채소 매트릭스에서 유래했을 수도 있기 때문입니다.

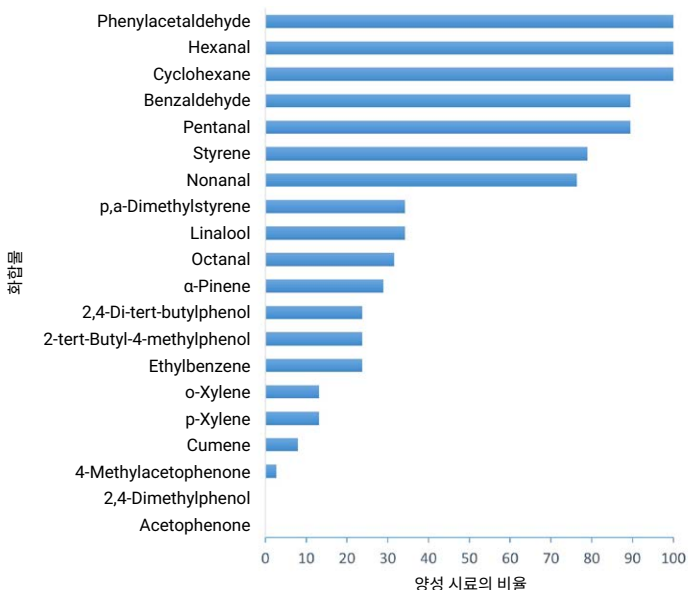


그림 3. 채소 시료에서 화합물의 양성 검출률.

헥사날은 순수 및 재활용 PET 시료에서 다른 알데히드와 함께 발견되었기 때문에 고분자 재료와 관련이 있을 수 있습니다.¹ 그러나 알데히드는 채소의 풍미와 관능적 특성과도 관련이 있을 수 있어³⁸ 알데히드를 중합체 오염의 지표로 간주할 수는 없습니다.

약 10%의 시료에서 p-xylene 및 o-xylene과 같은 다른 벤젠 유도체가 발견되었습니다. 이러한 분석물은 다른 저자들에게 의해 폴리머 매트릭스에서 감지되었는데, 식수에 대한 미국 환경보호청(US EPA)의 위험 수준은 10µg/g로 정의되었고 이는 연구된 채소에서 발견된 수준(가장 높은 값은 홍고추 시료의 p-xylene 370ng/g)보다 높은 값입니다. 이러한 화합물의 존재는 농업용으로 흔히 쓰이는 플라스틱인 PVC나 PET로 인한 오염을 나타냅니다.^{27,28}

결론

채소 시료에서 플라스틱 관련 오염물질을 식별하고 정량화하기 위해 Agilent 8890 GC와 Agilent 5977B GC/MSD를 사용하는 간단하고 신뢰할 수 있으며 견고한 SHS-GC/MS 분석법을 개발했습니다. 이 분석법은 농업 MP 오염이 식품에 미치는 영향을 평가하는 예비적 접근 방법으로 제시됩니다. 확보된 자료는 농경지에서 채소로의 MP 침출물 이동에 대한 새로운 정보를 제공합니다. SHS-GC/MS 분석에서 얻은 데이터 세트에 화학계량학을 적용한 결과, 이러한 유기 오염물질의 축적은 비식용 뿌리채소보다 식용 뿌리채소에서 더 높다는 것이 입증되었습니다. 이러한 차이를 만드는 주된 요인은 플라스틱 오염과 관련이 있는 화합물인 2,4-di-tert-butylphenol, cumene, 2-tert-butyl-4-methylphenol 및 2,4-dimethylphenol이었습니다. 구체적으로, cumene는 폴리스티렌(PS) 오염과 관련이 있을 수 있습니다.

스펙트럼 디콘볼루션 머무름 지수(RI)를 사용하여 총 92개의 추정 화합물을 정확하게 식별했습니다. 시료에서 플라스틱 관련 화합물을 정량화했습니다. 2,4-di-tert-butylphenol 및 p,a-dimethylstyrene의 함량은 각각 0.14-28,800ng/g 범위였습니다. 모든 시료에 phenylacetaldehyde가 존재하고, 일부 시료에서는 styrene, cumene 및 p,a-dimethylstyrene이 존재하는 것으로 미루어 PS 오염이 있었음을 알 수 있습니다. 연구 대상 채소에서 발견된 다른 화합물(xylene 이성질체 및 ethylbenzene)은 폴리염화비닐(PVC)이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 같은 다른 고분자 재료의 오염 가능성을 강하게 시사합니다.

참고 자료

- Peñalver, R.; Arroyo-Manzanares, N.; López-García, I.; Hernández-Córdoba, M. An Overview of Microplastics Characterization by Thermal Analysis. *Chemosphere* **2020**, *242*, 125170. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125170
- Zhang, Y.; Kang, S.; Allen, S.; Allen, D.; Gao, T.; Sillanpää. Atmospheric Microplastics: A Review on Current Status and Perspectives. *Earth-Science Reviews* **2020**, *203*, 103118. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103118
- Revel, M.; Châtel, A.; Mouneyrac, C. Micro(Nano) Plastics: A Threat to Human Health? *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2018**, *1*, 17–23. DOI: 10.1016/j.coesh.2017.10.003

4. Da Costa, J. P. Micro- and Nanoplastics in the Environment: Research and Policymaking. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, **1**, 12–16. DOI: doi.org/10.1016/j.coesh.2017.11.002
5. Hale, R. C.; Seeley, M. E.; La Guardia, M. J.; Mai, L.; Zeng, E. Y. A Global Perspective on Microplastics. *JGR Oceans* **2020**, 125(1). DOI: 10.1029/2018JC014719
6. Sridharan, S.; Kumar, M.; Saha, M.; Kirkham, M. B.; Singh, L.; Bolan, N. S. The Polymers and their Additives in Particulate Plastics: What Makes Them Hazardous to the Fauna? *Science of the Total Environment* **2022**, 824, 153828. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153828
7. Liu, S. S.; Chen, Y.; Wang, Y. H.; Gao, L. L.; Ke, F. Y.; Wang, C. S.; Wang, H. P. Determination of Volatile Organic Compounds in Recycled Polyethylene Terephthalate Fibers by HS-GC-FID to Evaluate the Efficiency of Testing Conditions. *Materials Science Forum* **2020** 993, 1511–1517. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.993.1511
8. Liu, W.; Zhao, Y.; Shi, Z.; Li, Z.; Liang, X. Ecotoxicoproteomic Assessment of Microplastics and Plastic Additives in Aquatic Organisms: A Review. *Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics* **2020**, 36, 100713. DOI: 10.1016/j.cbd.2020.100713
9. Oliveri Conti, G.; Ferrante, M.; Banni, M.; Favara, C.; Nicolosi, I.; Cristaldi, A.; Fiore, M.; Zuccarello, P. Micro- and Nano-Plastics in Edible Fruit and Vegetables. the First Diet Risks Assessment for the General Population. *Environmental Research* **2020**, 187, 109677. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109677
10. Guo, W.; Pan, B.; Sakkiyah, S.; Yavas, G.; Ge, W.; Zou, W.; Tong, W.; Hong, H. Persistent Organic Pollutants in Food: Contamination Sources, Health Effects and Detection Method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **2019** 16(22), 4361. DOI: 10.3390/ijerph16224361
11. Lü, H.; Cai, W.; Jones, K. C.; Zeng, Q.; Katsoyiannis, A. Levels of Organic Pollutants in Vegetables and Human Exposure Through Diet: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2014**, 44(1), 1–33. DOI: 10.1080/10643389.2012.710428
12. El-Shahawi, M. S.; Hamza, A.; Bashammakh, A. S.; Al-Saggaf, W. T. An Overview on the Accumulation, Distribution, Transformations, Toxicity and Analytical Methods for the Monitoring of Persistent Organic Pollutants. *Talanta* **2010**, 80(5), 1587–1597. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.09.055
13. Liu, J.; Ronk, M.; Luo, Y.; Wypych, J.; Zhang, Z.; Perez-Pacheco, J.; Jin, E.; Shah, B.; Richardson, J.; Li, K. *et al.* Observation and Mitigation of Leachables from Non-Product Contact Materials in Electromechanical Delivery Devices for Biotechnology Products. *Pharmaceutical Biotechnology* **2021**, 110, 12, 3794–3802. DOI: 10.1016/j.xphs.2021.08.007.
14. Schröter, A.; Peter, S.; Mahler, H.; Zerr, A.; Danton, O.; Chalus, P.; Koulov, A. V.; Huwyler, J.; Jahn, M. Identification of an Oxidizing Leachable from a Clinical Syringe Rubber Stopper. *Pharmaceutics, Drug Delivery and Pharmaceutical Technology* **2021**, 110(10), 3410–3417. DOI: 10.1016/j.xphs.2021.05.017
15. Singh, G.; Lu, D.; Liu, C.; Hower, D. Analytical Challenges and Recent Advances in the Identification and Quantitation of Extractables and Leachables in Pharmaceutical and Medical Products. *Trends in Analytical Chemistry* **2021**, 141, 116286. DOI: 10.1016/j.trac.2021.116286
16. Omori, K.; Katakami, N.; Arakawa, S.; Yamamoto, Y.; Ninomiya, H.; Takahara, M.; Matsuoaka, T.; Tsugawa, H.; Furuno, M.; Bamba, T.; *et al.* Identification of Plasma Inositol and Indoxyl Sulfate as Novel Biomarker Candidates for Atherosclerosis in Patients with Type 2 Diabetes – Findings from Metabolome Analysis using GC/MS. *Journal of Atherosclerosis and Thrombosis* **2020**, 27(10), 1053–1067. DOI: 10.5551/jat.52506
17. Kamo, T. Thermal Decomposition of Poly(Vinyl Chloride) in Organic Solvents Under High Pressure. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98(2), 502–507. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.008
18. Scarascia-Mugnozza, G.; Sica, C.; Russo, G. Plastic Materials in European Agriculture: Actual Use and Perspectives. *Journal of Agricultural Engineering* **2012**, 42(3), 15–28. DOI: 10.4081/jae.2011.3.15
19. Sullivan, G. L.; Gallardo, J. D.; Jones, E. W.; Holliman, P. J.; Watson, T. M.; Sarp, S. Detection of Trace Sub-Micron (Nano) Plastics in Water Samples Using Pyrolysis-Gas Chromatography Time of Flight Mass Spectrometry (PY-GCToF). *Chemosphere* **2020**, 249, 126179. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126179
20. Bridson, J. H.; Gaugler, E. C.; Smith, D. A.; Northcott, G. L.; Gaw, S. Leaching and Extraction of Additives from Plastic Pollution to Inform Environmental Risk: A Multidisciplinary Review of Analytical Approaches. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 414, 125571. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125571

21. Nerin, C.; Alfara, P.; Aznar, M.; Domeño, C. The Challenge of Identifying Non-Intentionally Added Substances from Food Packaging Materials: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *775*, 14–24. DOI: 10.1016/j.aca.2013.02.028
22. Cartea, M. E.; Francisco, M.; Soengas, P.; Velasco, P. Phenolic Compounds in Brassica Vegetables. *Molecules* **2011**, *16*(1), 251–280. DOI: 10.3390/molecules16010251
23. Fan, W.; Salmond, J. A.; Dirks, K. N.; Sanz, P. C.; Miskelly, G. M.; Rindelaub, J. D. Evidence and Mass Quantification of Atmospheric Microplastics in a Coastal New Zealand City. *Environmental Science and Technology* **2022**, *56*(24), 17556–17568. DOI: 10.1021/acs.est.2c05850
24. Hermabessiere, L.; Himber, C.; Boricaud, B.; Kazour, M.; Amara, R.; Cassone, A.; Laurentie, M.; Paul-Pont, I.; Soudant, P.; Dehaut, A. Optimization, Performance, and Application of a Pyrolysis-GC/MS Method for the Identification of Microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2018**, *410*, 6663–6676. DOI: 10.1007/s00216-018-1279-0
25. Antunes, D. T.; da Silva Ponce, F.; Patarico Junior, V.; Fernandes Junior, F.; da Silva Campos, R. A.; de Carvalho Campos Botelho, S.; Pereira do Nascimento, M. S.; Seabre Júnior, S.; Zanuzo, M.R. Effect of Polycarbonate and Agricultural Film on Production and Biochemical Compounds of Tomato Fruits. *Research, Society and Development* **2022**, *11*(13), e513111335848. DOI: 10.33448/rsd-v11i13.35848
26. Peñalver, R.; Marín, C.; Arroyo-Manzanares, N.; Campillo, N.; Viñas, P. Authentication of Recycled Plastic Content in Water Bottles Using Volatile Fingerprint and Chemometrics. *Chemosphere* **2022**, *297*, 134156. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134156
27. Hendrickson, E.; Minor, E. C.; Schreiner, K. Microplastic Abundance and Composition in Western Lake Superior As Determined via Microscopy, Pyr-GC/MS, and FTIR. *Environmental Science and Technology* **2018**, *52*(4), 1787–1796. DOI: 10.1021/acs.est.7b05829
28. Fries, E.; Dekiff, J. H.; Willmeyer, J.; Nuelle, M.; Ebert, M.; Remy, D. Identification of Polymer Types and Additives in Marine Microplastic Particles Using Pyrolysis-GC/MS and Scanning Electron Microscopy. *Environmental Science: Process & Impact* **2013**, *15*(10), 1949–1956. DOI: 10.1039/c3em00214d
29. de la Fuente, A. M.; Marhuenda-Egea, F. C.; Ros, M.; Pascual, J. A.; Saez-Tovar, J. A.; Martinez-Sabater, E.; Peñalver, R. Thermogravimetry Coupled with Mass Spectrometry Successfully Used to Quantify Polyethylene and Polystyrene Microplastics in Organic Amendments. *Environmental Research* **2022**, *213*, 113583. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113583
30. Fischer, M.; Scholz-Böttcher, B. M. Microplastics Analysis in Environmental Samples – Recent Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method Improvements to Increase the Reliability of Mass-Related Data. *Analytical Methods* **2019**, *11*(18), 2489–2497. DOI: 10.1039/c9ay00600a
31. Krueger, M. C.; Seiwart, B.; Prager, A.; Zhang, S.; Abel, B.; Harms, H.; Schlosser, D. Degradation of Polystyrene and Selected Analogues by Biological Fenton Chemistry Approaches: Opportunities and Limitations. *Chemosphere* **2017**, *173*, 520–528. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.089
32. Picó, Y.; Barceló, D. Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Environmental Analysis: Focus on Organic Matter and Microplastics. *Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *130*, 115964. DOI: 10.1016/j.trac.2020.115964
33. Steinmetz, Z.; Kintzi, A.; Muñoz, K.; Schaumann, G.E. A Simple Method for the Selective Quantification of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Plastic Debris in Soil by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Peer J. Preprints*. **2019**, DOI: 10.7287/peerj.preprints.27989
34. Cabanes, A.; Valdés, F. J.; Fullana, A. A Review on VOCs from Recycled Plastics. *Sustainable Materials and Technologies* **2020**, *25*, e00179. DOI: 10.1016/j.susmat.2020.e00179
35. Srbínovska, A.; Conchione, C.; Ursol, L. M.; Lucci, P.; Moret. Occurrence of *n*-alkanes in Vegetable Oils and Their Analytical Determination. *Foods* **2020**, *9*(11), 1546. DOI: 10.3390/foods9111546
36. Stuppner, H.; Reinisch, O.; Wiedermann, C. J.; Wagner, H. Acetophenones – Compounds from Plant Origin with Inhibitory Effects on Neutrophil In Vitro Respiration Burst Activity. *Phytomedicine* **1995**, *1*(4), 283–286. DOI: 10.1016/S0944-7113(11)80003-6

37. Wieczorek, M. N.; Jeleń, H. H. Volatile Compounds of Selected Raw and Cooked Brassica Vegetables. *Molecules* **2019**, 24(3), 391. DOI: 10.3390/molecules24030391
38. Ong, P.K.C.; Liu, S. Q. Chapter 6: Flavor and Sensory Characteristics of Vegetables, in Siddiq, M.; Uebersax, M. A. (ed.) *Handbook of Vegetables and Vegetable Processing*, Second Edition. **2018**, John Wiley & Sons Ltd.
39. Oh, J.; Cho, I. H. The Aroma Profile and Aroma-Active Compounds of Brassica Oleracea (Kale) Tea. *Food Science and Biotechnology* **2021**, 30(9), 1205–1211. DOI: 10.1007/s10068-021-00962-4
40. Triaux, Z.; Petitjean, H.; Marchioni, E.; Steyer, D.; Marcic, C. Comparison of Headspace, Hydrodistillation and Pressurized Liquid Extraction of Terpenes and Terpenoids from Food Matrices—Qualitative and Quantitative Analysis. *Journal of Analytical Chemistry* **2021**, 76, 284–295. DOI: 10.1134/S1061934821030151
41. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97(10), 1898–1914. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.028
42. Liu, J.; Wang, P.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Xu, T.; Zhang, Y.; Xi, J.; Hou, L.; Zhang, Z.; Lin, Y. Negative Effects of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Microplastics on Arabidopsis and Its Root-Associated Microbiome. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, 437, 129294. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129294
43. Li, Z. Modeling Plant Uptake of Organic Contaminants by Root Vegetables: The Role of Diffusion, Xylem, and Phloem Uptake Routes. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, 434, 128911. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128911
44. Xiao, S.; Gong, Y.; Li, Z.; Fantke, P. Improving Pesticide Uptake Modeling Into Potatoes: Considering Tuber Growth Dynamics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2021**, 69(12), 3607–3616. DOI: 10.1021/acs.jafc.1c00151
45. Hwang, J.; Zimmerman, A. R.; Kim, J. Bioconcentration Factor-Based Management of Soil Pesticide Residues: Endosulfan Uptake by Carrot and Potato Plants. *Science of the Total Environment* **2018**, 627, 514–522. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.208
46. Buchalla, R.; Boess, C.; Bögl, K. W. Characterization of Volatile Radiolysis Products in Radiation-Sterilized Plastics by Thermal Desorption-Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Screening of Six Medical Polymers. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, 56(3), 353–367. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00311-4
47. Jacquín, J.; Cheng, J.; Odobel, C.; Pandin, C.; Conan, P.; Pujo-Pay, M.; Barbe, V.; Meistertzheim, A.; Ghiglione, J. Microbial Ecotoxicology of Marine Plastic Debris: A Review on Colonization and Biodegradation by the "Plastisphere". *Frontiers in Microbiology* **2019**, 10, 865. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00865

www.agilent.com

DE-001904

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 01월 31일, 한국에서 인쇄
5994-7882KO

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