

## マイクロプラスチックから野菜へ抽出される可能性のある汚染物質：食物連鎖への組み込み

Agilent 8890 GC と 5977B GC/MSD による  
静的ヘッドスペース GC/MS



### 著者

Rosa Maria Peñalver Soler,  
Natalia Campillo Seva, Natalia  
Arroyo Manzanares, Pilar Viñas  
Analytical Chemistry,  
Faculty of Chemistry, Murcia  
University,  
Murcia, Spain

Jose Juan Rivero  
Agilent Technologies, Inc.,  
Madrid, Spain

### 概要

マイクロプラスチック（MP）の存在とその影響については、特に海洋環境について広範囲に研究・検討されています。しかし、MP などのプラスチック廃棄物中の溶出化合物（添加剤など）の移動性・輸送経路・蓄積についてはほとんど研究されておらず、その生態毒性に関する情報は限定的です。このアプリケーションノートでは、食用および非食用根を持つ野菜におけるプラスチック材料からの溶出性物質のレベルを調査します。サンプルは、Agilent 8890 GC および Agilent 5977B GC/MSD に接続された静的ヘッドスペース（SHS）を使用する静的ヘッドスペースガスクロマトグラフィー/質量分析（SHS-GC/MS）によって分析しました。114 回の分析（42 種類の食用根菜類と 72 種類の非食用根菜類）で、合計 92 の化合物が同定されました。SHS-GC/MS データセットにケモメトリクスを適用することで、食用根菜類と非食用根菜類のプラスチック関連化合物のレベルを区別することが可能になり、前者においてプラスチック溶出性物質の含有量が多くなることが示されました。開発した SHS-GC/MS メソッドは、単純で信頼性が高く、堅牢であることが示され、サンプル中のプラスチック関連化合物の定量化が可能になりました。定量化された化合物のいくつかは、ポリスチレン（PS）および/またはポリ塩化ビニル（PVC）MP による汚染の可能性を示すものでした。

## はじめに

5 mm 未満のプラスチック粒子として定義される MP<sup>1,2</sup> は、人間の健康と環境に悪影響を及ぼす可能性があり、広範囲に存在する汚染物質として浮上しています。<sup>3-5</sup> 空気・土壌・水・生物の間を容易に移動することができるため、食物連鎖への影響およびその毒性が懸念されています。MP には可塑剤・難燃剤・安定剤などのさまざまな添加物が含まれており、有害物質が環境に放出され、土壌の質や植物の健康に影響が及ぶおそれがあります。<sup>6,8</sup>

農業システムが MP に汚染されると、これらの粒子とそれに関連する有害化合物が植物の根に吸収され植物全体に広がり、野菜の品質に影響を与え、食物連鎖に入り込む可能性があるため、重大なリスクとなります。<sup>7,9</sup> MP の特性と分布、そして食用作物への影響を理解することは、人間の健康に対する潜在リスクを評価する上で極めて重要です。このアプリケーションノートでは、MP および関連化合物を検出するための方法論について検討し、この分野におけるさらなる研究と規制の必要性を強調します。

野菜中の有機汚染物質に関する研究のほとんどは、残留性有機汚染物質 (POP)<sup>10,11</sup> に焦点を当てており、これらの物質はサンプルから抽出され、通常は液体クロマトグラフィー (LC) によってモニタリングされます。<sup>12</sup> しかし、野菜における MP 関連汚染物質の蓄積についてはほとんど評価されていません。

このアプリケーションノートでは、次について示します。

1. 野菜で見出される MP 関連汚染物質のターゲット分析とノンターゲット分析のための開発・検証済みのアプローチ
2. MP 汚染物質の定量
3. 野菜の種類（食用根菜と非食用根菜）が MP 関連汚染物質の取り込みに与える影響の評価
4. MP 汚染物質の蓄積と環境移行パスウェイ

このアプリケーションノートでは、8890 GC と 5977B GC/MSD に接続された静的ヘッドスペースを用いる SHS-GC/MS メソッドを使用して、野菜マトリックスに存在するプラスチック残留物からの揮発性抽出物の評価を行いました。この技術は、その単純さ・自動化・スピード・低コスト・最小限のサンプル準備要件という特徴から、さまざまなサンプルから揮発性化合物を抽出するのに適しています。<sup>13-15</sup> さらに、MS をスペクトルデコンボリューションおよびリテンション指数 (RI) と組み合わせることで、野菜マトリックス内の揮発性 MP 関連汚染物質の高度な検出と同定が可能になりました。

## 実験方法

### 試薬

シクロヘキサン、ペンタナール、ヘキサナール、エチルベンゼン、*p*-キシレン、スチレン、*o*-キシレン、クメン、ベンズアルデヒド、オクタナール、フェニルアセトアルデヒド、アセトフェノン、*p*, $\alpha$ -ジメチルスチレン、ノナナール、2,4-ジメチルフェノール、4-メチルアセトフェノン、2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、および 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールの分析標準は、Sigma-Aldrich (米国ミズーリ州セントルイス) から入手しました。内部標準 (IS) としてトルエンとナフタレン (Sigma-Aldrich) を選択しました。標準の純度は 99.9 % 超でした。同定のために、ヘプタン中の濃度 500  $\mu$ g/mL の C<sub>8</sub> から C<sub>40</sub> までのアルカンの混合物を Sigma-Aldrich から購入しました。クロマトグラフィー品質の 99.9 % のアセトニトリル (ACN) も Sigma-Aldrich から入手しました。個々の原液は ACN 中濃度 1,000  $\mu$ g/mL で調製し、-20 °C の褐色ボトルに入れました。標準溶液は毎日、すべての化合物を ACN 中濃度 10  $\mu$ g/mL で調製し、4 °C に保ちました。プラスチック材料の使用による干渉の可能性を軽減するために、代替としてガラス容器を使用し、アセトンとミリ Q 水で洗浄しました。洗浄したガラス容器はオープン内で 60 °C で乾燥させました。

### 装置構成

分析には、不活性電子イオン化 (EI) 源を備えた 8890 GC および 5977B GC/MSD を使用しました。SHS サンプリングは、Gerstel (ドイツ、ミュルハイム) の直接注入およびヘッドスペース (HS) 注入方式を備えた多目的サンブラ (MPS) で行いました。MPS は GC/MSD システムに接続して使用しました。

長さ 15 m  $\times$  内径 0.25 mm、膜厚 0.25  $\mu$ m の Agilent J&W HP-5ms GC カラム (5 % ジフェニル/95 % ジメチルポリシロキサン) 2 本を使用し、Agilent パージアルティメットユニオン (PUU) で接続してクロマトグラフィーによる分離を行いました。8890 GC 用の Agilent ニューマテイクス切り替えデバイス (PSD) を、中間点での流量と圧力の制御、およびリンクのスweepに使用しました。最後の分析対象物が 2 番目のカラムから放出されたら、中間点の圧力を 50 psi 以上に上昇させてキャリアガスを第 1 カラムで逆流させ、重質化合物に関連するサンプル残留物が GC カラムに残らないようにしました。分析中、ヘリウムキャリアガスの流量は、第 1 カラムでは 1 mL/min、第 2 カラムでは 1.2 mL/min に維持しました。GC プログラムは 40 °C (5 分) で開始し、3 °C/min で 130 °C まで上昇させ、次に 6 °C/min で 250 °C まで昇温し、最後に 20 °C/min で 280 °C (1 分) まで温度を上昇させました。四重極とイオン源およびトランスファラインの温度は、それぞれ 150、230、300 °C としました。

MS 検出器は、 $m/z$  35 ~ 500 の質量範囲でフルスキャンモードで機能させました。選択したイオンモニタリング (SIM) モードでのリテンションタイムとモニタリングされたイオンを表 1 に示します。

表 1. 分析標準のリテンションタイムと特性イオン

化合物	リテンションタイム (分)	ターゲットイオン ( $m/z$ )	確認イオン ( $m/z$ )
シクロヘキサン	2.9	56	41, 84
ペンタナール	3.4	44	29, 58
トルエン (IS)	5.1	91	65, 92
ヘキサナール	6.3	44	41, 56
エチルベンゼン	9.2	91	51, 106
$p$ -キシレン	9.3	91	105, 106
スチレン	10.3	104	78, 103
$o$ -キシレン	10.5	91	77, 106
クメン	12.1	105	77, 120
ベンズアルデヒド	13.9	77	105, 106
オクタナール	16.3	43	44, 56
フェニルアセトアルデヒド	18.3	91	92, 120
アセトフェノン	20.2	105	51, 77
$p, \alpha$ -ジメチルスチレン	20.6	117	115, 132
ノナナール	21.5	57	41, 43
2,4-ジメチルフェノール	23.5	122	107, 121
ナフタレン (IS)	25.1	128	102, 130
4-メチルアセトフェノン	25.5	119	91, 134
2-tert-ブチル-4-メチルフェノール	33.2	149	121, 164
2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	39.0	191	57, 206

## ソフトウェア

データの取り込みと解析には、Agilent MassHunter Workstation ソフトウェアを使用しました。統計データ解析には、Simca-P 14.1 (Umetrics、スウェーデン、マルメ) および StatGraphics (Statistical Graphics、米国メリーランド州ロックビル) を使用しました。定量化は、分析対象ピーク面積を、対象イオンの抽出イオンクロマトグラム (EIC) の対応する内部標準ピーク面積で割った値を使用して行いました。

さらに、化合物の同定には MS-DIAL ソフトウェアバージョン 4.80 を使用し、70 % 超の一致基準を用いました。

## サンプルおよび分析手順

合計 38 種類の野菜を、市場のさまざまな供給者から購入しました。ジャガイモ、ダイコン、ニンジン、タマネギ、サツマイモ、ニンニク、カブ、パセリ、パースニップ、マッシュルーム、ショウガ、ウイキョウ (食用根菜類) とブロッコリ、赤トウガラシ、トマト、キュウリ、ズッキーニ、カボチャ、チャード、レタス、ニラネギ、ナス、アーティチョーク、セロリ、赤キャベツ、アスパラガス、ホウレンソウ、アイスバーグレタス、カリフラワー、インゲン豆 (食用でない根菜類) などです。一部の商品については、複数の品種を分析しました。プラスチック包装による干渉の可能性を軽減するため、選択し

たサンプルの包装は行いませんでした。サンプルは、食用根を持つ野菜が 14 種類、非食用食用根の野菜が 24 種類に分類されます。野菜の食べられない部分 (根以外) は廃棄し、サンプルの皮は剥きませんでした。IKA A 11 ベーシックミキサー (米国ノースカロライナ州ウィルミントン) を使用して野菜サンプル (30 g) を粉碎およびホモジナイズし、分析まで  $-20$  °C の冷凍庫で保管しました。サンプル処理にはボルテックスミキサー (Heathrow Scientific、米国イリノイ州) も使用しました。

SHS サンプリングでは、ホモジナイズした野菜 3 g を容量 20 mL の HS バイアルに入れ、トルエンとナフタレン (IS) を 500 ng/g で添加しました。サンプルをボルテックス攪拌機を用いて 1,500 rpm で 10 秒間振とうして均質化した後、130 °C で 35 分間インキュベートし、750 rpm で振とうしました。サンプルの上の HS から 2 mL のガスをシリンジ (2.5 mL) で採取し、スプリットモード (比率 10:1)、280 °C で GC システムに自動注入しました。測定は、前述のとおりを実施しました。

## 結果と考察

### クロマトグラフパラメータの選択

ニンジンサンプルから分離されたさまざまな化合物間の最適な分離を達成するために、オープン温度条件をいくつか評価しました。最良の結果をもたらすオープン温度プログラムは、40 °C (5 分) から 3 °C/min で 130 °C まで昇温した後、6 °C/min で 250 °C まで昇温し、最後に 20 °C/min で 280 °C (1 分) に昇温するというものでした。このオープン温度プログラムでは、分析時間は約 58 分となり、最も効果的なクロマトグラフィーによる分離を可能にするために、キャリアガス流量を第 1 カラムでは 1 mL/min、第 2 カラムでは 1.2 mL/min に選択しました。ニンジンサンプルから出たすべての化合物は 250 °C で分離されましたが、他の野菜サンプルに含まれる可能性のある高沸点および固定相との相互作用が大きい化合物を確実に溶出させるために、オープン温度をさらに上昇させました。いくつかの注入分割比 (1:30、1:20、および 1:10) を評価しました。1:10 の分割比で最高の感度とピーク分解能が得られたため、この比率を選択しました。注入中に GC/MS 装置に空気が入るのを防ぐため、高い分割比は推奨されません。0.75 ~ 2 mL の容量を注入してみて、すべての化合物に対して最も高い信号が得られた 2 mL を選択しました。HS 注入アプローチでは、サプライヤーはこれ以上の注入量を推奨していません。

### サンプル処理プロセスの最適化

野菜サンプルからガス相に出てきた揮発性物質を収集するために、SHS サンプリング技術を使用しました。インキュベーション時間と温度（両方とも 3 レベルで評価）が SHS 抽出効率に及ぼす可能性のある影響と相互作用を判断するために、ピーク面積を分析信号として適用する応答曲面法（面中心）をすべての分析対象物に対して適用しました。この目的のために、スパイクなしのニンジン 1 g を使用しました。測定は 11 回行い、インキュベーション時間は 5 ~ 35 分、温度は 100 ~ 130 °C としました。両方のパラメータが、検出されたすべての揮発性物質の分析対象信号に影響を与えました。すべての分析対象物の分析応答を考慮した決定係数 ( $R^2$ ) は 97.8 % となり、これは設計が適切であることを示しています。図 1 に示すように、最適なインキュベーション条件は 130 °C、35 分でした。

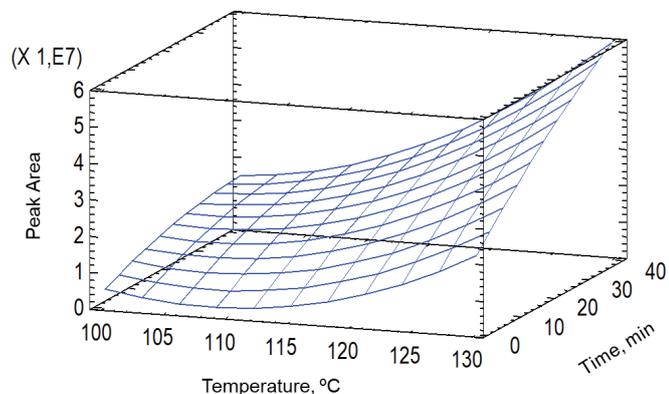


図 1. 応答曲面法（面中心）を使用した最適化手順で得られた推定応答曲面

サンプル量の影響を評価するために、質量が 1、2、3、4、5 g のニンジンサンプルを分析しました。ほとんどの化合物では、サンプルの質量が 1 g から 3 g に増加するとピーク面積が増加しましたが、質量がさらに大きくなると分析信号は、おそらくマトリックス効果のためほとんどの場合減少しました。したがって、サンプル質量は 3 g を選択しました。

### 野菜中の MP 関連化合物に対するノンターゲットアプローチ

合計 38 種類の野菜サンプルを SHS-GC/MS を使用して 3 回測定しました。野菜から発生する可能性のある揮発性物質をできるだけ多く同定するため、検出器はフルスキャンモードで動作させました。

質量スペクトルの解析（スペクトルマッチング）と、数学的デコンボリューションメソッド（MS-DIAL）を適用した RI の使用の組み合わせは、推定化学構造のエビデンスを向上させる強力な同定ツールです。<sup>16</sup> このアプローチにより、非常に正確な同定が実現できました。重複したエン트리と、野菜の成分やクロマトグラフィーカラムのブリーディングに明らかに関連する化合物を除外した後、合計 92 の化学構造が、すべてのケースで 70 % を超えるスコアで正確に同定されました（表 2）。

表 2. SHS-GC/MS によってサンプル内で検出され、MS-DIAL で同定された化合物（次のページに続く）

化合物	リテンションタイム (分)	スコア (%)
n-ブタン	2.773	84.6
イソブタン	2.774	90.0
シクロヘキササン	2.873	95.0
2-メチル-1,3-ジオキサラン	2.900	95.0
tert-塩化ブチル	3.179	83.8
1,1,1-トリメトキシエタン	3.364	75.8
ペンタナール	3.382	95.0
N,N-ジメチルエチルアミン	3.409	77.1
2,2-ジメトキシプロパン	3.730	80.1
酢酸エチル	4.185	84.6
イソペンタン	4.279	86.1
イソペンチルアルコール	4.300	82.9
tert-臭化ブチル	4.317	76.1
2-クロロブタン	4.357	72.0
ビス（クロロメチル）エーテル	4.410	80.1
メチルイソブチルエーテル	4.484	83.2
トルエン (IS)	5.054	95.0
3-メチルテトラヒドロフラン	5.089	82.0
シクロペンタン	5.228	81.5
ギ酸アリル	5.322	84.7
ヘキサナール	6.287	95.0
ペンタン	6.323	80.5
メチルブチルエーテル	6.527	85.3
2-プロパノール	7.285	83.8
メタクリル酸メチルエステル	7.602	80.6
シクロヘキサノキソド	8.630	79.5
(3Z)-ヘキセノール	8.748	94.6
エチルベンゼン	9.243	95.0

化合物	リテンションタイム (分)	スコア (%)
p-キシレン	9.257	95.0
(2Z-)ヘキセノール	9.312	93.6
シクロヘキサノール	9.490	87.5
スチレン	10.302	95.0
2,4-ヘキサジエナール	10.467	72.7
o-キシレン	10.472	95.0
2-ヘプタノール	10.986	82.3
ギ酸イソペンチル	10.994	80.7
クメン	12.125	95.0
カンフェン	13.421	90.8
ベンズアルデヒド	13.878	95.0
アリルプロピオネート	14.104	80.7
4-メチルペンテン-3-オン	15.029	71.9
1-オクテン-3-オール	15.089	84.7
ベンゾニトリル	15.167	93.3
2,4-ジメチルチアゾール	15.205	89.2
2-エチルブチルアルデヒド	15.486	84.8
2-オクタノン	15.660	85.2
3-オクタノール	15.898	84.4
オクタナール	16.261	95.0
ギ酸シクロヘキシル	16.569	88.0
2,4-ヘプタジエナール	16.724	88.3
酢酸ヘキシル	16.908	79.4
シクロオクタン	17.231	76.7
エチルヘキサノール	17.697	82.5
フェニルアセトアルデヒド	18.260	95.0
3-ギ酸ヘプチル	18.439	75.2
スチレンオキシド	18.938	82.5
2-オクテナール	19.117	91.0
アセトフェノン	20.189	95.0
p,α-ジメチルスチレン	20.596	95.0
3-tert-ブチル-1-メチルピロール	20.696	78.8
2-メチルメルカプトピリジン	20.814	80.6
イソペンチルメチルケトン	20.918	87.5
4-アリル-1,3,5-トリメチルピラゾール	21.133	84.6
ウンデカン	21.255	90.1
ノナナール	21.492	95.0
1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	21.712	91.9
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン	21.917	83.1
tert-ブチルベンゼン	22.864	90.4
2,4-ジメチルフェノール	23.496	95.0
2,6-ノナジエナール	23.916	94.1
2-ノネナール	24.207	95.3
ノナノール	24.839	87.4
ナフタレン (IS)	25.071	95.0
m-メトキシフェノール	25.213	82.0
m-トルオイルクロリド	25.271	88.6

化合物	リテンションタイム (分)	スコア (%)
4-メチルアセトフェノン	25.490	95.0
3-クロロフェノール	25.892	89.0
オクタノール	26.117	86.4
tert-ペンチルベンゼン	26.359	76.6
デカナール	26.445	93.6
1-メチル-4-イソプロピルニルシクロヘキセン	27.504	91.6
p-tert-ブチルフェニルメチルエーテル	27.798	71.2
2-メチルアセトフェノン	28.520	80.5
2-エチルヘキサノール	29.065	82.2
メシタルデヒド	30.110	83.6
トリデカン	30.826	87.3
2,4-デカジエナール	31.506	81.2
1-(4-メチルフェニル)エタノール	32.402	82.4
2-tert-ブチル-4-メチルフェノール	33.175	95.0
テトラデカン	35.154	90.2
3'-ヒドロキシアセトフェノン	36.185	73.3
2,6-ジメチルテレフタロニトリル	36.391	87.4
(E)-3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール	38.694	82.6
2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	38.950	95.7

サンプルでは野菜の成分に関連する種に加えて、プラスチックに関連する多くの添加化合物と分解生成物が検出されました。それらの一部は、植物の組成、高分子物質、またはその両方に関連している可能性があります。

検出された物質で MP 汚染の特定のマーカーとして使用できるものは、PVC 汚染に関連する特徴的な生成物である塩素化パラフィン (tert-ブチルクロリド、2-クロロブタン) です。<sup>17</sup> PVC は農業で温室を覆うために一般的に使用されています。また多くの国で、土壌マルチング用の紙や藁の代わりに徐々にその使用が拡大しています。<sup>18</sup> さらに、エチルベンゼンなどのベンゼン誘導体の存在は、PVC による汚染を示しています。<sup>19</sup> サンプル中には、紫外線吸収安定剤<sup>20</sup> であるフェノール類、具体的には 2,4-ジメチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール<sup>21</sup> も確認されました。フェノール化合物は野菜マトリックスに一般的に存在しますが、これらは通常フラボノイドとヒドロキシシナミル アシルグリコシド構造であるため<sup>22</sup>、アルキルフェノールは MP 汚染の潜在的なマーカーです。アルキルフェノールは、さまざまなポリマーへの添加剤として一般的に添加されており、ポリカーボネート (PC) の特定分解生成物でもあります。<sup>23,24</sup> PC は、トマト生産時のカバーなど、農作業で用いられる別のポリマー材料です。<sup>25</sup> さらに、分析した野菜の一部には、プラスチック材料、特にポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルに関連する 2-メチル-1,3-ジオキソランが含まれているものもありました。<sup>26</sup> 酢酸エチルは以前にも PET サンプルで検出されたことがあります<sup>26</sup>、この化合物はいくつかの野菜の香りの原因でもあり、野菜マトリックスとも関連しています。さらに、p-キシレンや o-キシレンなどの他のベンゼン由来の物質

は、農業で一般的に使用されるプラスチックである PVC や PET の特徴的な分解生成物です。<sup>27,28</sup>最後に、サンプル中に検出されたテトラメチルベンゼン異性体、クメン、スチレン、*tert*-ペンチルベンゼン *p*, $\alpha$ -ジメチルスチレン、およびフェニルアセトアルデヒドは、農業生産プロセス中の苗トレイに一般的に使用されるプラスチックである PS からの汚染を示しています。<sup>24, 29-32</sup>

調査したサンプルの多くで、数種類の飽和炭化水素（ブタン、シクロヘキササン、イソペンタン、シクロペンタン、ペンタン、シクロオクタン、ウンデカン、トリデカン、テトラデカン）が検出されました。これらの化合物は、プラスチック発泡剤としての使用に関連している可能性があり<sup>20</sup>、ポリプロピレン（PP）やポリエチレン（PE）などのポリオレフィンの製造プロセス中に生成される副産物でもあります。<sup>33</sup>後者は、農業用途で最も多く使用されるプラスチックです。しかし、 $\alpha$ , $\omega$ -アルケン、1,4-ペンタデカジエン、プロピレンなどの PE 由来の不飽和炭化水素は、サンプル中には検出されませんでした。<sup>18,21,31</sup> サンプル中にはさらに、数種類のアルデヒド（ペンタナール、ヘキサナール、2,4-ヘキサジエナール、オクタナール、ノナナール、2,4-デカジエナール、デカナール、ベンズアルデヒド）も同定されました。これらの化合物は、ポリマー製造時に起こる熱酸化反応に関連する二次プロセスに起因してプラスチック材料中に存在する可能性があります。<sup>34</sup>ただし、検出された化合物の両方のファミリー（アルデヒドと飽和炭化水素）は、ポリマー材料や植物マトリックスに関連している可能性があるため、MP 汚染の潜在的なマーカーとして使用することは困難であることに注意する必要があります。例えば、植物中の飽和炭化水素は、あらかじめ形成されていた脂肪酸の伸長によって生成され、その後カルボキシル炭素が失われると考えられており<sup>35</sup>、サンプル中に検出されたアセトフェノン誘導体は植物起源に関連したものである可能性がありま

す。<sup>36</sup>さらに、アルデヒド、アルコール、イソチオシアネート、硫黄化合物、ニトリルなどの揮発性化合物がいくつかのアブラナ科野菜と関連していることが示されており<sup>37</sup>、一部の野菜ではベンズアルデヒドが主要な風味化合物として見出されています。<sup>38,39</sup>テルペン（リナロール、カンフェン、 $\alpha$ -ピネン）などの植物の代謝中に生成される化合物もサンプル中に検出されました。<sup>40</sup>

サンプル中にアジピン酸、ブタンジオール、テレフタル酸が検出されなかったことは特筆に値します。これらの種は、農業で広く使用されているポリブチレンアジペート-コ-テレフタレートポリマー（PBTA）の主な分解生成物です。<sup>41,42</sup>

概して、サンプル中のプラスチック関連化合物の存在は、食品が栽培される農業環境において MP およびその関連化合物による重大な汚染があることを強く示しています。従って、食品の安全性を確保するためには、明らかに MP を規制する必要があります。

### 食用根菜類と非食用根菜類の相違に関する統計的検討

114 回の分析で同定された 92 種類の化合物（食用根菜類では 42 種類、非食用根菜類では 72 種類）のピーク面積データを使用して、MP 関連汚染物質による汚染レベルと野菜サンプルの種類（食用根菜類と非食用根菜類）の関係を評価する統計解析を実施しました。SHS-GC/MS 分析により得られたクロマトグラムを適用しました。サンプル中の汚染物質レベルの潜在的な差異を探るために、単位分散スケールを適用して直交部分最小二乗判別分析（OPLS-DA）を実施しました。

定義した2つのクラス（食用根菜類と非食用根菜類）は、抽出された揮発性化合物のプロファイルに若干の違いを示し、それらの化合物に関連する主成分分析スコアプロットにおいて2つの異なる領域が生成されました（図2A）。統計解析に含まれる化合物の数が多いため、単位分散スケールリングモデルを適用して、ローディングプロットを簡素化しました。このモデルには、サンプル分類への寄与を評価し、得られた結果を裏付けるために、利用可能な標準とともにプラスチック関連化合物のピーク面積が含まれています。

図2Bのローディングプロットに示されているように、プラスチックに関連する化合物種の大部分は、食用根菜類の領域に対応するX軸の負の領域にあります。サンプルディスクリミネーションに高い寄与をした化合物は、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、クメン、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、および2,4-ジメチルフェノールでした。これらの化合物は、食用根のサンプル中に多くの量が存在していました。アルキルフェノールは、酸化安定剤や紫外線吸収安定剤として使用される一般的なプラスチック添加剤です。一般的に、これらの化合物はポリマーの骨格に結合していないため、農業用土壌や植物に移行する可能性があります。<sup>20</sup> さらに、アルキルフェノール構造はPCの分解生成物として知られています。<sup>24</sup> 従って、

これらは特にポリマー材料の一種ではありませんが、その存在はPCによる汚染の可能性を示唆しています。また、クメンはPSの分解生成物の1つであるため、クメンの存在はPSによる汚染を示しています。<sup>19</sup>

これらの結果は、これらの汚染物質が主に根に蓄積することを示唆しています。これまでの研究に、土壌からの有機汚染物質の野菜の根と葉による吸収をシミュレーションで説明したものがありますが、ここでは土壌パラメータや野菜・化学物質の種類に依存する拡散経路の重要性が示されています。<sup>43</sup> 根菜類は土壌汚染物質にさらされる時間が長く、さらされる面積も大きくなります。<sup>44</sup> そのため、プラスチック関連の有機汚染物質が根菜類に多く取り込まれ、残留レベルが高くなっている可能性があります。さらに、野菜の根の脂質含有量が高いほど、根の有機汚染物質の濃度も高くなります。<sup>45</sup> 対照的に、果物の方が野菜よりもMPのレベルが高いことを示す他の研究もありますが、これは果樹の根系がより大きく複雑なのが原因である可能性があり、これもまた、野菜の汚染における根の重要な役割を強く示すものです。<sup>9</sup> また、汚染物質は輸送過程で他の植物化合物と反応して変化する可能性があり、そのため植物の上部では区別できないことにも注目に値します。<sup>46</sup>

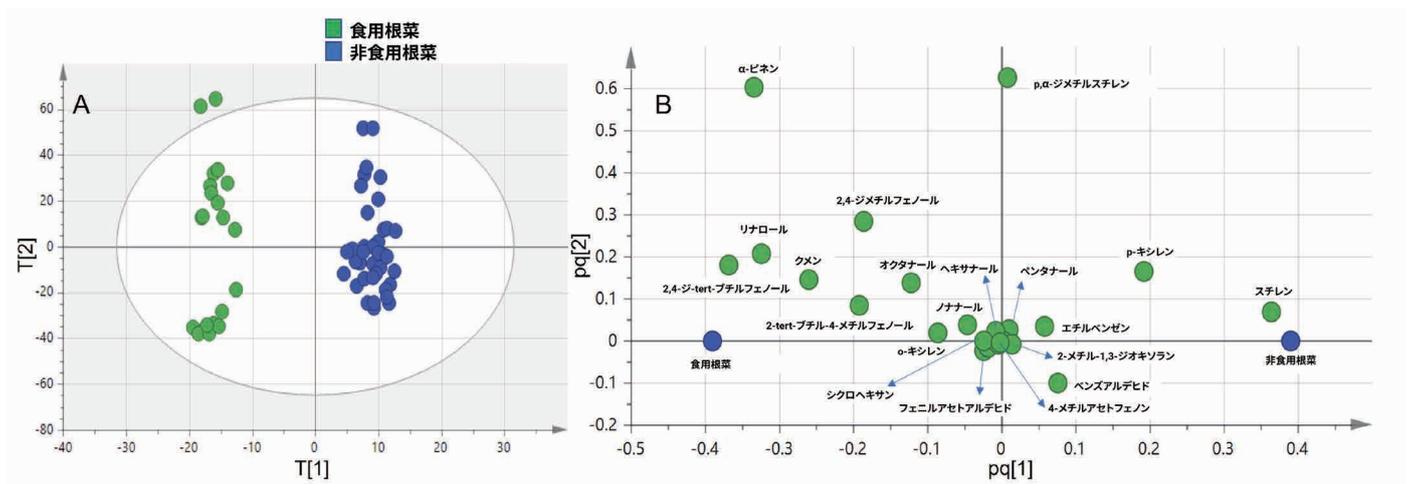


図2. プラスチック関連化合物による汚染に対応する食用根菜類と非食用根菜類の主成分分析スコア (A) とローディングプロット (B)

得られた結果により、ここで開発された分析メソッドを用いて、揮発性化合物の指紋に基づいて、食用根菜類と非食用根菜類の間の MP 関連プラスチック汚染を区別できることが実証されました。

### 野菜中のプラスチック関連化合物の定量

サンプル中に含まれる有機プラスチック関連化合物を定量化するために、記載手順の検証を行いました。定量的手法を実施するために、各化合物の特性イオン信号を測定しました (表 1)。通常の慣行に従い、ターゲットイオン (最も高い信号を持つイオン) を定量情報に使用しましたが、特定の分析対象物については、干渉ノイズを軽減するために、高 *m/z* 領域で信号が低い別のイオンを使用しました。標準には、アルデヒド、ベンゼン誘導体、フェノール類があり、これらはいくつかの化学ファミリーに属し、プラスチック材料に通常含まれる添加剤、モノマー、分解生成物、その他の不純物に関連している可能性があります。<sup>6,34</sup> 野菜サンプル中のこれらの化合物のそれぞれ最も可能性の高い発生源を表 3 に示します。検量線を作成するために、化合物に対して 0.1 ~ 1,000 ng/g の 6 つのレベルで調製された標準溶液を使用し、IS を 500 ng/g で添加しました。トルエンは、シクロヘキサンからオクタナールまでのリテンションタイムを持つ化合物 (両方を含む) の IS として使用し、ナフタレ

ンはフェニルアセトアルデヒドから 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールまでの化合物に適用しました。

すべての化合物の傾きを、IS による直接キャリブレーションと 3 つの異なる野菜サンプルへの標準添加メソッドによって比較しました。ANOVA 試験を適用しましたが、有意差は見出せませんでした (すべての分析対象物について *p* 値 > 0.05)。従って、マトリックス効果が存在しないことが証明され、IS による直接キャリブレーションによって定量化を実施しました。

検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) は、それぞれ信号対雑音 (S/N) 比 3 と 10 を考慮して計算しました (表 3)。LOD は化合物に依存して 0.03 ~ 15 ng/g、LOQ は 0.1 ~ 50 ng/g の範囲でした。このメソッドの精度は、提案の SHS-GC/MS メソッドを適用し、500 ng/g の IS で分析対象物に応じて 5 ng/g と 100 ng/g でスパイクされたニンジンサンプル 1 つを 10 回連続分析することによって計算しました。相対標準偏差 (RSD) は、すべての分析対象物で 13 % 未満でした。

メソッドの正しさを計算するための参照物質がなかったため、化合物に応じて 5 および 100 ng/g でスパイクされた 2 つの野菜サンプル (ニンジンとズッキーニ) と、500 ng/g の IS を使用して回収率に関する検討を

表 3. 開発した SHS-GC/MS メソッドの分析特性

化合物	直線範囲 (ng/g)	LOQ* (ng/g)	LOD** (ng/g)	RSD*** (%)	ソース
シクロヘキサン	1 ~ 100	1	0.3	12	マトリックス/ポリマー
ペンタナール	5 ~ 500	5	1.5	8.1	マトリックス/ポリマー
ヘキサナール	5 ~ 500	5	1.5	3.8	マトリックス/ポリマー
エチルベンゼン	1 ~ 100	1	0.3	5.9	PVC
<i>p</i> -キシレン	0.5 ~ 50	0.5	0.15	5.9	PVC/PET
スチレン	0.1 ~ 10	0.1	0.03	4.8	PS
<i>o</i> -キシレン	0.5 ~ 50	0.5	0.15	4.6	PVC/PET
クメン	1 ~ 100	1	0.3	6.3	PS
ベンズアルデヒド	1 ~ 100	1	0.3	7.8	マトリックス/ポリマー
オクタナール	5 ~ 500	5	1.5	11	マトリックス/ポリマー
フェニルアセトアルデヒド	50 ~ 1,000	50	15	9.0	PS
アセトフェノン	50 ~ 1,000	50	15	8.7	マトリックス/ポリマー
<i>p</i> , <i>α</i> -ジメチルスチレン	1 ~ 100	1	0.3	4.3	PS
ノナナール	5 ~ 500	5	1.5	13	マトリックス/ポリマー
2,4-ジメチルフェノール	50 ~ 1,000	50	15	11	ポリマー /PC
4-メチルアセトフェノン	50 ~ 1,000	50	15	12	マトリックス/ポリマー
2- <i>tert</i> -ブチル-3-メチルフェノール	0.1 ~ 10	0.1	0.03	10	ポリマー /PC
2,4-ジ- <i>tert</i> -ブチルフェノール	0.1 ~ 10	0.1	0.03	8.8	ポリマー /PC

\* S/N 比 10 で計算。

\*\* S/N 比 3 で計算。

\*\*\* ニンジンサンプルは、分析対象物に応じて 5 および 100 ng/g でスパイクされ、IS は 500 ng/g でスパイクされました (n = 10)。

実施しました。サンプル中で化合物が適切に分散されるように、添加したサンプルは分析前に HS バイアル内で 25 °C、1 時間保持しました。回収率データは、すべての分析対象物で 90 ~ 110 % (n = 72) の範囲でした。分析は 2 回行いました。

サンプルの定量には、SHS-GC/MS による開発したターゲットアプローチを使用しました。2,4-ジメチルフェノールとアセトフェノンを除くすべての化合物がサンプル中で検出され、定量化されました。定量された化合物の濃度を表 4A と 4B に示します。

表 4A. 野菜サンプル中の分析対象物質含有量 (ng/g) (ND = 検出されず)

サンプル	平均分析物含有量 ± 標準偏差 (ng/g) (n = 3)									
	シクロヘキサン	ペンタナール	ヘキサナール	エチルベンゼン	p-キシレン	スチレン	o-キシレン	クメン	ベンズアルデヒド	オクタナール
チャード	27 ± 3	1,130 ± 130	62 ± 1	ND	ND	25 ± 6	ND	ND	180 ± 20	ND
ニンニク	37 ± 3	80 ± 10	3,350 ± 120	18,140 ± 350	ND	29 ± 1	ND	7.4 ± 0.1	220 ± 30	ND
アーティチョーク	10 ± 2	1,750 ± 30	8,880 ± 750	ND	ND	1.5 ± 0.1	ND	ND	550 ± 40	ND
セロリ1	1.9 ± 0.1	140 ± 10	300 ± 30	ND	ND	0.70 ± 0.05	ND	ND	ND	140 ± 30
セロリ2	4.0 ± 0.5	240 ± 10	181 ± 5	ND	ND	4.2 ± 0.1	ND	ND	ND	60 ± 30
ナス	9.1 ± 0.3	140 ± 10	772 ± 6	ND	ND	ND	ND	ND	90 ± 120	ND
サツマイモ	11 ± 2	400 ± 20	1,900 ± 200	ND	ND	ND	ND	ND	320 ± 30	27 ± 3
ブロッコリ	15 ± 1	9,220 ± 70	813 ± 2	ND	ND	1.3 ± 0.2	ND	ND	600 ± 50	ND
ズッキーニ	19 ± 2	1,000 ± 50	242 ± 2	ND	ND	0.87 ± 0.01	ND	ND	940 ± 40	ND
カボチャ	17 ± 1	310 ± 30	232 ± 1	ND	ND	31 ± 7	ND	ND	442 ± 7	ND
タマネギ	38 ± 3		990 ± 70	ND	30 ± 10	1.4 ± 0.1	ND	175 ± 3	650 ± 20	ND
マッシュルーム1	50 ± 4	40 ± 5	190 ± 15	ND	ND	18 ± 1	ND	ND	1,000 ± 30	ND
マッシュルーム2	56 ± 6		220 ± 30	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	830 ± 60	ND
パースニップ1	15 ± 2	230 ± 27	574 ± 4	ND	ND	ND	ND	ND	151 ± 9	3,530 ± 190
パースニップ2	12 ± 1	90 ± 10	140 ± 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,440 ± 90
赤キャベツ	14 ± 3		135 ± 6	930 ± 74	ND	0.16 ± 0.02	ND	ND	ND	ND
カリフラワー	30 ± 2	1,710 ± 220	250 ± 20	40 ± 7	ND	0.35 ± 0.05	ND	ND	350 ± 30	ND
アスパラガス	26 ± 1	970 ± 110	3,680 ± 270	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	330 ± 20	ND
ホウレンソウ1	21 ± 1	1,040 ± 140	119 ± 6	ND	ND	5 ± 1	2.1 ± 0.1	ND	269 ± 1	ND
ホウレンソウ2	21 ± 1	820 ± 80	130 ± 20	76 ± 9	ND	13 ± 1	2.2 ± 0.1	ND	280 ± 7	ND
ウイキョウ	11 ± 1	160 ± 22	350 ± 30	17 ± 3	ND	0.70 ± 0.02	ND	ND	180 ± 15	200 ± 10
ショウガ	19 ± 4	290 ± 30	8,550 ± 460	ND	ND	6 ± 1	2.6 ± 0.4	ND	310 ± 20	ND
インゲン豆	11 ± 3	2,810 ± 120	1,040 ± 120	ND	ND	76 ± 9	ND	ND	280 ± 12	ND
コモンレタス	19 ± 1	190 ± 10	78 ± 1	ND	ND	0.30 ± 0.04	ND	ND	320 ± 15	ND
アイスバーグレタス	6 ± 3		450 ± 20	ND	ND	2.2 ± 0.1	ND	ND	290 ± 10	ND
カブ	13 ± 1	1,690 ± 55	310 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	70 ± 8	80 ± 8
ジャガイモ	9 ± 1	280 ± 10	1,130 ± 110	ND	ND	ND	ND	ND	180 ± 12	ND
キュウリ	12 ± 6	1,550 ± 110	940 ± 20	13 ± 1	ND	0.39 ± 0.01	ND	ND	950 ± 40	90 ± 10
パセリ	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
赤トウガラシ	17 ± 3	140 ± 10	260 ± 10	ND	370 ± 30	1.4 ± 0.2	ND	ND	660 ± 70	40 ± 5
ニラネギ	43 ± 3	5,240 ± 280	3,620 ± 20	ND	ND	0.30 ± 0.05	0.70 ± 0.01	36 ± 2	260 ± 11	ND
ダイコン1	15 ± 1	340 ± 140	110 ± 10	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	88 ± 5	ND
ダイコン2	18 ± 1	1,000 ± 200	190 ± 10	ND	ND	6.7 ± 0.6	ND	ND	176 ± 7	ND
トマト1	9 ± 1	290 ± 50	260 ± 15	70 ± 9	21 ± 8	0.40 ± 0.05	ND	ND	420 ± 10	ND
トマト2	5.3 ± 0.1	320 ± 10	350 ± 10	32 ± 1	19 ± 1	ND	ND	ND	220 ± 4	ND
ニンジン1	6.1 ± 0.5	90 ± 7	980 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	131 ± 4	700 ± 20
ニンジン2	7 ± 4	150 ± 12	343 ± 6	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	92 ± 7	570 ± 20
ニンジン3	7 ± 2	230 ± 13	360 ± 10	ND	ND	0.80 ± 0.08	ND	ND	71 ± 6	270 ± 20

表 4B. 野菜サンプル中の分析対象物質含有量 (ng/g) (ND = 検出されず)

サンプル	フェニルアセトアルデヒド	4-メチルアセトフェノン	2-tert-ブチル-4-メチルフェノール	2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	p,α-ジメチルスチレン	ノナール
チャード	1,170 ± 150	ND	13 ± 2	ND	ND	ND
ニンニク	3,340 ± 480	ND	1,040 ± 20	ND	ND	160 ± 20
アーティチョーク	1870 ± 80	ND	ND	ND	ND	57 ± 5
セロリ 1	290 ± 40	ND	ND	0.30 ± 0.10	ND	14 ± 1
セロリ 2	310 ± 10	ND	ND	0.28 ± 0.01	ND	9 ± 1
ナス	870 ± 90	ND	ND	ND	ND	ND
サツマイモ	1,400 ± 50	ND	ND	ND	14 ± 4	33 ± 4
ブロッコリ	6,600 ± 160	ND	ND	0.20 ± 0.01	ND	108 ± 7
ズッキーニ	6,190 ± 240	ND	ND	ND	32 ± 2	29 ± 2
カボチャ	3,590 ± 80	ND	39 ± 1	ND	ND	29 ± 1
タマネギ	10,900 ± 100	ND	420 ± 40	ND	ND	5,400 ± 80
マッシュルーム 1	4,400 ± 50	ND	ND	0.23 ± 0.01	ND	ND
マッシュルーム 2	5,060 ± 220	ND	ND	0.14 ± 0.01	ND	ND
パースニップ 1	3,330 ± 240	ND	ND	ND	ND	160 ± 20
パースニップ 2	2,340 ± 80	ND	ND	ND	ND	39 ± 4
赤キャベツ	190 ± 15	ND	ND	0.29 ± 0.01	7.0 ± 0.5	33 ± 2
カリフラワー	1,080 ± 40	ND	ND	0.30 ± 0.20	36 ± 6	150 ± 3
アスパラガス	1,920 ± 252	ND	ND	ND	11 ± 1	50 ± 1
ホウレンソウ 1	700 ± 70	ND	18 ± 1	ND	ND	ND
ホウレンソウ 2	1,260 ± 150	ND	21 ± 1	ND	ND	ND
ウイキョウ	1,250 ± 160	ND	ND	0.60 ± 0.01	71 ± 3	91 ± 7
ショウガ	3,790 ± 70	ND	ND	ND	15,220 ± 920	ND
インゲン豆	4,360 ± 560	ND	ND	ND	ND	32 ± 1
コモンレタス	580 ± 10	ND	ND	ND	ND	36 ± 4
アイスバーグレタス	680 ± 10	ND	ND	ND	5.0 ± 0.1	75 ± 7
カブ	930 ± 54	ND	ND	ND	ND	141 ± 1
ジャガイモ	4,430 ± 170	ND	ND	ND	ND	ND
キュウリ	1,970 ± 280	ND	ND	ND	ND	183 ± 9
パセリ	4,560 ± 140	1,460 ± 270	ND	ND	28,800 ± 500	100 ± 10
赤トウガラシ	4,250 ± 104	ND	ND	0.43 ± 0.06	ND	210 ± 5
ニラネギ	2,650 ± 340	ND	ND	ND	180 ± 10	ND
ダイコン 1	1,210 ± 70	ND	ND	ND	ND	84 ± 3
ダイコン 2	2,364 ± 8	ND	ND	ND	ND	55 ± 2
トマト 1	1,710 ± 53	ND	7.7 ± 0.1	ND	ND	15 ± 1
トマト 2	750 ± 50	ND	7 ± 2	ND	ND	19 ± 4
ニンジン 1	1,300 ± 60	ND	190 ± 30	ND	270 ± 5	105 ± 5
ニンジン 2	1,000 ± 140	ND	ND	ND	990 ± 100	86 ± 7
ニンジン 3	1,230 ± 170	ND	ND	ND	940 ± 140	33 ± 1

サンプルの 80 % 以上で、フェニルアセトアルデヒド、シクロヘキサン、ベンズアルデヒド、および多くの脂肪族アルデヒドが検出されました (図 3)。これらの種の中で、フェニルアセトアルデヒドは PS 汚染の潜在的なマーカーとすることが考えられます。<sup>46</sup> これは、以前の研究で PS 材料中の微生物によるスチレン分解からフェニルアセトアルデヒドが生成されることが実証されているためです。<sup>47</sup> 従って、サンプルの 80 % にスチレンとともにこの化合物が (低濃度であっても) 存在することは、検討対象の野菜が栽培された農業用土壌が PS に汚染されていることを示唆しています。ただし、ベンズアルデヒドとシクロヘキサンは前述のように、植物マトリックスに由来することもあるため、ポリマー汚染のマーカーとみなすことはできません。

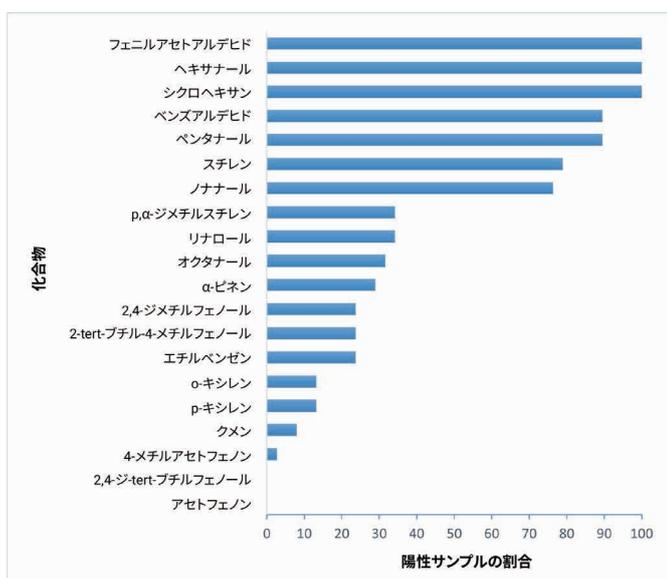


図 3. 野菜サンプル中の化合物の陽性検出率

ヘキサナールは、他のアルデヒドとともに、未使用およびリサイクル PET サンプル中で発見されているため、ポリマー材料に関連している可能性があります。<sup>1</sup>しかし、アルデヒドは、野菜の風味や官能特性にも関係しているため<sup>38</sup>、ポリマー汚染のマーカーとみなすことはできません。

p-キシレンや o-キシレンなどの他のベンゼン誘導体は、サンプルの約 10 % で検出されました。これらの分析対象物質は、他の著者らによってポリマーマトリックスでも検出されています。EPA の定義による飲料水に対する危険レベルは 10 µg/g で、この値は今回の検討対象の野菜で検出されたレベルよりも高い値です (最高値は赤トウガラシのサンプル中の p-キシレンの 370 ng/g です)。これらの化合物の存在は、農業用途でよく使用されるプラスチックである PVC または PET による汚染があることを示しています。<sup>27,28</sup>

## 結論

Agilent 8890 GC と Agilent 5977B GC/MSD を使用し、野菜サンプル中のプラスチック関連汚染物質を同定・定量化する簡単で信頼性が高く堅牢な SHS-GC/MS 手法を開発しました。このメソッドは、農業における MP 汚染が食品に与える影響を評価する予備的なアプローチです。得られたデータは、農業土壌から野菜への MP 溶出性物質の移動性に関して新たな情報を追加します。SHS-GC/MS 分析から得られたデータセットにケモメトリクスを適用した結果、これらの有機汚染物質の蓄積は、非食用根菜類よりも食用根菜類で高いことが実際に示されました。この違いに主に寄与したのは、プラスチック汚染に関連する化学物質である 2,4-ジtert-ブチルフェノール、クメン、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、および 2,4-ジメチルフェノールでした。中でも、ポリスチレン (PS) 汚染にクメンが関連している可能性があります。

スペクトルデータのデコンボリューションリテンション指数 (RI) を使用して、合計 92 個の推定化合物が正確に同定されました。サンプル中のプラスチック関連化合物を定量しました。2,4-ジtert-ブチルフェノールと p,α-ジメチルスチレンの含有量は、それぞれ 0.14 ~ 28,800 ng/g の範囲でした。すべてのサンプルにフェニルアセトアルデヒドが存在し、一部のサンプルにスチレン、クメン、p,α-ジメチルスチレンが存在していたことから、PS 汚染が示唆されました。調査対象の野菜で見つかったキシレン異性体やエチルベンゼンなどの他の化合物は、ポリ塩化ビニル (PVC) やポリエチレンテレフタレート (PET) などの他の高分子材料による汚染の可能性を強く示しました。

## 参考文献

1. 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
2. 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
3. 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.; Sakkiah, 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.; Matsuoka, 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.; Humber, 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. Jacquin, 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

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-001904

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, January 31, 2025

5994-7882JAJP