

可浸提污染物从微塑料迁移至蔬菜： 最终进入食物链

使用静态顶空 GC/MS 联用 Agilent 8890 GC 和
5977B GC/MSD



作者

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

穆尔西亚大学，化学学院，
分析化学

西班牙穆尔西亚

Jose Juan Rivero

安捷伦科技公司
西班牙马德里

摘要

研究人员正在对微塑料 (MPs)，尤其是海洋环境中的微塑料及其影响进行广泛的研究和评估。然而，对于塑料废弃物（如 MPs）中渗滤物（如添加剂）的迁移性、迁移路径和积累，相关研究非常少，而且关于它们的生态毒性信息也十分有限。本应用简报考察了来自塑料材料的渗滤物在根茎类蔬菜和非根茎类蔬菜中的含量。我们采用了静态顶空气相色谱/质谱联用法 (SHS-GC/MS) 分析样品，将静态顶空 (SHS) 联用 **Agilent 8890 气相色谱仪**和 **Agilent 5977B GC/MSD**。在 114 次分析中共鉴定出 92 种化合物，分别来自 42 种根茎类蔬菜和 72 种非根茎类蔬菜。使用化学计量学方法分析 SHS-GC/MS 数据，成功揭示了根茎类蔬菜和非根茎类蔬菜中塑料相关化合物的含量差异 — 根茎类蔬菜中塑料渗滤物的含量更高。结果表明，所开发的 SHS-GC/MS 方法简单、可靠且稳定，可用于定量分析样品中的塑料相关化合物。几种化合物的定量分析结果表明，样品可能受到聚苯乙烯 (PS) 和/或聚氯乙烯 (PVC) MPs 的污染。

前言

MPs 是指粒径小于 5 mm 的塑料颗粒^[1,2]，其已成为一类普遍存在的污染物，对环境和人类健康都具有潜在的负面影响^[3-5]。由于 MPs 能够在空气、土壤、水体和生物体之间轻易迁移，其毒性及其对食物链可能造成的影响引起了广泛关注。MPs 中含有增塑剂、阻燃剂、稳定剂等多种添加剂，这些物质会向环境中释放有毒物质，从而影响土壤质量和植物健康^[6-8]。

农业系统一旦受到 MPs 污染，将面临严重风险。这些颗粒及其携带的有毒化合物可能被植物根系吸收并在植株内部迁移，从而影响蔬菜品质，并最终进入食物链^[7,9]。了解 MPs 的身份、分布及其对粮食作物的影响，对于评估它们对人类健康的潜在风险至关重要。本应用简报探讨了 MPs 及其相关化合物的检测方法，并强调了在该领域开展进一步研究和加强监管的必要性。

关于蔬菜中有机污染物的研究，多数都集中于持久性有机污染物 (POPs)^[10,11]，这些污染物从样品中提取出来后，通常采用液相色谱 (LC) 进行检测^[12]。然而，对于蔬菜中 MP 相关污染物的积累情况，鲜少得到研究。

本应用简报将介绍：

1. 一种全新开发并验证、用于检测蔬菜中微塑料相关污染物的靶向与非靶向分析方法
2. MP 污染物的定量分析
3. 评估不同蔬菜类型（根茎类蔬菜与非根茎类蔬菜）对 MP 相关污染物摄入量的影响
4. MP 污染物的积累及环境迁移路径

本研究采用 SHS-GC/MS 方法，该方法将静态顶空与 8890 GC 和 5977B GC/MSD 联用，用于评估蔬菜基质中来自塑料残留物的挥发性可浸提物。该技术操作简单、自动化程度高、速度快、成本低、样品前处理要求少，非常适合用于从不同样品中提取挥发性化合物^[13-15]。此外，将 MS 与谱图解卷积和保留指数 (RIs) 相结合，可实现对蔬菜基质中挥发性 MP 相关污染物的高效检测和准确鉴定。

实验部分

试剂

环己烷、戊醛、己醛、乙苯、对二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯、异丙苯、苯甲醛、辛醛、苯乙醛、苯乙酮、对 α -二甲基苯乙烯、壬醛、2,4-二甲基苯酚、4-甲基苯乙酮、2-叔丁基-4-甲基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚的分析标准品均购自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, U.S.)。使用甲苯和萘 (Sigma-Aldrich) 作为内标 (IS)。标准品的纯度大于 99.9%。为便于鉴定，从 Sigma-Aldrich 购得以庚烷为溶剂、浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 C_8 至 C_{40} 烷烃混合物。99.9% 色谱级乙腈 (ACN) 同样购自 Sigma-Aldrich。用 ACN 配制浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的单标储备液，置于棕色瓶中，于 -20°C 保存。每天用 ACN 新鲜配制浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的所有化合物的标准溶液，于 4°C 保存。为了避免使用塑料制品可能带来的干扰，改用玻璃器皿，并用丙酮和 Milli-Q 水清洗。将清洗后的玻璃器皿置于烘箱中，在 60°C 下烘干。

仪器

使用 8890 GC 和配备惰性电子电离 (EI) 离子源的 5977B GC/MSD 进行分析。使用 Gerstel (Mülheim, Germany) 的多功能进样器 (MPS) 进行 SHS 进样，该进样器支持直接进样和顶空 (HS) 进样方法，并与 GC/MSD 系统联用。

使用两根 Agilent J&W HP-5ms 气相色谱柱 (5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷，柱长 15 m \times 内径 0.25 mm，固定相膜厚 0.25 μm) 进行色谱分离，色谱柱之间通过安捷伦吹扫 Ultimate 接头 (PUU) 连接。使用 8890 气相色谱系统的安捷伦气路反吹模块 (PSD) 在中点进行气流和压力控制，同时对连接部位进行吹扫。当最后一种分析物从第二根色谱柱中流出后，中点的压力就会升至 50 psi 以上，此时载气流会反向通过第一根色谱柱，确保气相色谱柱中没有任何与重质组分相关的样品残留。在分析过程中，第一根色谱柱中的氦气载气流速保持在 1 mL/min，第二根保持在 1.2 mL/min。气相色谱升温程序为： 40°C (保持 5 分钟)，然后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 130°C ，再以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C ，最后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 280°C (保

持 1 分钟)。四极杆、离子源和传输线的温度分别为 150、230 和 300 °C。质谱检测器以全扫描模式运行, 质量范围为 m/z 35–500。表 1 为选择离子监测 (SIM) 模式下的保留时间和监测离子。

表 1. 分析标准品的保留时间和特征离子

化合物	保留时间 (min)	目标离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
环己烷	2.9	56	41、84
戊醛	3.4	44	29、58
甲苯 (内标)	5.1	91	65、92
己醛	6.3	44	41、56
乙苯	9.2	91	51、106
对二甲苯	9.3	91	105、106
苯乙烯	10.3	104	78、103
邻二甲苯	10.5	91	77、106
异丙苯	12.1	105	77、120
苯甲醛	13.9	77	105、106
辛醛	16.3	43	44、56
苯乙醛	18.3	91	92、120
苯乙酮	20.2	105	51、77
对 α -二甲基苯乙烯	20.6	117	115、132
壬醛	21.5	57	41、43
2,4-二甲基苯酚	23.5	122	107、121
萘 (内标)	25.1	128	102、130
4-甲基苯乙酮	25.5	119	91、134
2-叔丁基-4-甲基苯酚	33.2	149	121、164
2,4-二叔丁基苯酚	39.0	191	57、206

软件

数据采集和分析采用 Agilent MassHunter Workstation 软件。数据统计分析中使用了 Simca-P 14.1 (Umetrics, Malmö, Sweden) 和 StatGraphics (Statistical Graphics, Rockville, MD, U.S.)。使用目标离子提取离子色谱图 (EIC) 中的分析物峰面积除以相应的内标峰面积, 进行定量分析。

此外, 使用 MS-DIAL 软件 (4.80 版) 进行化合物鉴定, 匹配度标准设置为 70% 以上。

样品和分析流程

我们从市场上不同供应商处共购买了 38 种蔬菜。其中包括马铃薯、小萝卜、胡萝卜、洋葱、红薯、大蒜、茺菁、欧芹、欧洲萝卜、蘑菇、生姜、茴香 (根茎类蔬菜), 以及西兰花、红

辣椒、西红柿、黄瓜、西葫芦、南瓜、甜菜、莴苣、韭菜、茄子、洋葱、芹菜、红球甘蓝、芦笋、菠菜、球生菜、花椰菜和青豆 (非根茎类蔬菜)。对于其中一些蔬菜, 还分析了几个不同的品种。为了减少塑料包装可能带来的干扰, 所选样品都没有包装。所有样品中, 14 种为根茎类蔬菜, 24 种为非根茎类蔬菜。这些蔬菜的不可食用部分 (根部除外) 被丢弃, 且样品未去皮。使用 IKA A 11 基础搅拌器 (Wilmington, NC, U.S.) 将蔬菜样品 (30 g) 粉碎并均质化, 然后将样品储存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱中待分析。另外, 还使用了涡旋振荡仪 (Heathrow Scientific, IL, U.S.) 进行样品处理。

对于 SHS 进样, 将 3 g 均质化蔬菜样品置于 20 mL HS 样品瓶中, 并以 500 ng/g 的浓度添加甲苯和萘 (内标)。将样品置于涡旋振荡仪中, 以 1500 rpm 的转速振荡 10 秒钟使其均质化, 然后在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下孵育 35 分钟, 并以 750 rpm 的转速振荡。使用进样针 (2.5 mL) 从样品上方的顶空中抽取 2 mL 气体, 并以分流模式 (分流比 10:1) 自动进样至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气相色谱系统中。按前文所述进行分析。

结果与讨论

色谱参数的选择

我们考察了几种柱温箱温度条件, 以便实现从胡萝卜样品中分离出的不同化合物的理想分离。结果表明, 可提供最佳分离的柱温箱升温程序为: 以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 5 分钟) 升至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后以 $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (保持 1 分钟)。这一柱温箱升温程序的分析时间约为 58 分钟, 其中第一根色谱柱的指定载气流速为 $1\text{ mL}/\text{min}$, 第二根色谱柱的指定载气流速为 $1.2\text{ mL}/\text{min}$, 以实现有效的色谱分离。尽管胡萝卜样品中释放的所有化合物在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下即可实现分离, 但仍进一步升高了柱温箱温度, 目的是确保其他蔬菜样品中可能含有的与固定相相互作用更强的高沸点物质也能流出。我们还评估了几种进样分流比 (1:30、1:20 和 1:10)。结果表明, 1:10 的分流比能够实现更出色的灵敏度和峰分离度, 因此选择了该分流比进行分析。为避免空气在进样过程中进入 GC/MS 仪器, 不建议使用更高分流比。此外, 在 0.75–2 mL 之间对进样量进行了考察, 最终选择了 2 mL, 因为该进样量下所有化合物的信号最强。对于 HS 进样方法, 供应商不建议使用更高的进样量。

优化样品处理流程

使用 SHS 进样技术采集蔬菜样品释放到气相中的挥发性物质。为确定孵育时间和温度对 SHS 萃取效率的影响和可能的相互作用（均在三个浓度下进行评估），对每种分析物都采用了以峰面积作为分析信号的响应面分析法（面心设计）。为此，使用了 1 g 未加标胡萝卜样品进行了 11 次分析，其中孵育时间范围为 5–35 分钟，温度范围为 100–130 °C。这两个参数都会影响所有所检出挥发物的分析物信号。综合考虑所有分析物的分析响应，相关系数 (R^2) 为 97.8%，表明了方法设计的合理性与可靠性。如图 1 所示，最佳孵育条件为 130 °C 孵育 35 分钟。

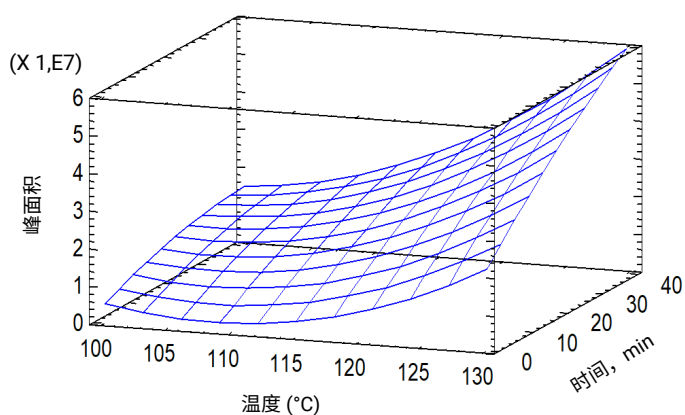


图 1. 使用响应面分析法（面心设计）在优化流程中获得的估计响应面

我们使用 1、2、3、4、5 g 胡萝卜样品进行了分析，以评估不同样品量的影响。对于大多数化合物而言，随着样品量从 1 g 增加到 3 g，峰面积逐渐增加；但当样品量更高时，分析信号大多会下降，这可能是由基质效应造成的。因此后续选择 3 g 作为实验样品量。

蔬菜中 MP 相关化合物的非靶向分析方法

使用 SHS-GC/MS 对 38 种蔬菜样品分别进行了三次重复分析，检测器以全扫描模式运行，以尽可能多地检测蔬菜中可能释放出的挥发性物质。

通过数学解卷积方法 (MS-DIAL) 对质谱进行分析（谱图匹配）并结合使用 RIs，是一种强大的鉴定工具，可为推定的化学结构提供更有力的证据^[16]。这种方法提供了非常准确的鉴定结果。删除重复条目并排除与蔬菜成分和柱流失明显相关的化合物后，共准确鉴定出 92 种化学结构，它们的得分均高于 70%（表 2）。

表 2. 使用 SHS-GC/MS 在样品中检出，并通过 MS-DIAL 进行鉴定的化合物（接下页）

化合物	保留时间 (min)	得分 (%)
正丁烷	2.773	84.6
异丁烷	2.774	90.0
环己烷	2.873	95.0
2-甲基-1,3-二氧戊环	2.900	95.0
叔丁基氯	3.179	83.8
1,1,1-三甲氧基乙烷	3.364	75.8
戊醛	3.382	95.0
N,N-二甲基乙胺	3.409	77.1
2,2-二甲氧基丙烷	3.730	80.1
乙酸乙酯	4.185	84.6
异戊烷	4.279	86.1
异戊醇	4.300	82.9
叔丁基溴	4.317	76.1
2-氯丁烷	4.357	72.0
双(氯甲基)醚	4.410	80.1
甲基异丁基醚	4.484	83.2
甲苯 (内标)	5.054	95.0
3-甲基四氢呋喃	5.089	82.0
环戊烷	5.228	81.5
丙烯酸丙酯	5.322	84.7
己醛	6.287	95.0
戊烷	6.323	80.5
甲基丁基醚	6.527	85.3
2-丙醇	7.285	83.8
甲基丙烯酸甲酯	7.602	80.6
环己烷氧化物	8.630	79.5
(3Z)-己烯醇	8.748	94.6
乙苯	9.243	95.0

化合物	保留时间 (min)	得分 (%)
对二甲苯	9.257	95.0
(2Z)-己烯醇	9.312	93.6
环己烷	9.490	87.5
苯乙烯	10.302	95.0
2,4-己二烯醛	10.467	72.7
邻二甲苯	10.472	95.0
2-庚醇	10.986	82.3
甲酸异戊酯	10.994	80.7
异丙苯	12.125	95.0
苡烯	13.421	90.8
苯甲醛	13.878	95.0
丙烯酸丙酯	14.104	80.7
4-甲基戊烯-3-酮	15.029	71.9
1-辛烯-3-醇	15.089	84.7
苜蓿	15.167	93.3
2,4-二甲基噻唑	15.205	89.2
2-乙基丁醛	15.486	84.8
2-辛酮	15.660	85.2
3-辛醇	15.898	84.4
辛醛	16.261	95.0
甲酸环己酯	16.569	88.0
2,4-庚二烯醛	16.724	88.3
乙酸己酯	16.908	79.4
环辛烷	17.231	76.7
乙基己醇	17.697	82.5
苯乙醛	18.260	95.0
3-甲酸庚酯	18.439	75.2
氧化苯乙烯	18.938	82.5
2-辛烯醛	19.117	91.0
苯乙酮	20.189	95.0
对 α -二甲基苯乙烯	20.596	95.0
3-叔丁基-1-甲基吡咯	20.696	78.8
2-甲硫基吡啶	20.814	80.6
异戊基甲酮	20.918	87.5
4-烯丙基-1,3,5-三甲基吡啶	21.133	84.6
十一烷	21.255	90.1
壬醛	21.492	95.0
1,2,3,5-四甲苯	21.712	91.9
1,2,4,5-四甲苯	21.917	83.1
叔丁基苯	22.864	90.4
2,4-二甲基苯酚	23.496	95.0
2,6-壬二烯醛	23.916	94.1
2-壬烯醛	24.207	95.3
壬醇	24.839	87.4

化合物	保留时间 (min)	得分 (%)
萘 (内标)	25.071	95.0
间甲氧基苯酚	25.213	82.0
间甲基苯甲酰氯	25.271	88.6
4-甲基苯乙酮	25.490	95.0
3-氯酚	25.892	89.0
辛酸乙酯	26.117	86.4
叔戊基苯	26.359	76.6
癸醛	26.445	93.6
1-甲基-4-异丙烯基环己烯	27.504	91.6
对叔丁基苯基甲醚	27.798	71.2
2-甲基苯乙酮	28.520	80.5
2-乙基己醇	29.065	82.2
均三甲基苯甲醛	30.110	83.6
十三烷	30.826	87.3
2,4-癸二烯醛	31.506	81.2
1-(4-甲基苯基)乙醇	32.402	82.4
2-叔丁基-4-甲基苯酚	33.175	95.0
十四烷	35.154	90.2
3'-羟基苯乙酮	36.185	73.3
2,6-二甲基对苯二腈	36.391	87.4
(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	38.694	82.6
2,4-二叔丁基苯酚	38.950	95.7

除了与蔬菜成分相关的物质外，在样品中还检出了许多与塑料有关的添加剂化合物及降解产物。其中某些化合物可能来源于蔬菜成分，也可能来源于聚合物材料，或者两者兼而有之。

在检出的物质中，氯化石蜡（如叔丁基氯和 2-氯丁烷）可以用作 MP 污染的特异性标志物，它们是与 PVC 污染相关的特征产物^[17]。PVC 在农业中广泛用作温室覆盖膜，并且其应用范围正逐步扩大，在许多国家/地区已逐渐取代纸张或稻草用于土壤覆盖^[18]。此外，检测到的苯衍生物（如乙苯）也表明存在 PVC 污染^[19]。在样品中还检测到了酚类物质（紫外线吸收稳定剂^[20]），具体包括 2,4-二甲基苯酚、2-叔丁基-4-甲基苯酚和 2,4-二叔丁基苯酚^[21]。虽然植物中通常也存在酚类化合物，但往往以黄酮类和羟基肉桂酰基糖苷结构形式存在^[22]；因此，烷基酚类化合物也是 MP 污染的潜在标志物。烷基酚常作为添加剂加入到各种聚合物中，同时也是聚碳酸酯 (PC) 的特定降解产物^[23,24]。PC 也是农业领域会用到的一种聚合物材料，例如在番茄种植中用作覆盖材料^[25]。此外，在一些所分析的蔬菜样品中还发现了 2-甲基-1,3-二氧戊环，这种化合物与塑料材料有关，尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 瓶^[26]。此前，在

PET 样品中也检测到了乙酸乙酯^[26]，但这种化合物也是多种蔬菜的香气来源，因此也与蔬菜基质有关。此外，对二甲苯和邻二甲苯等其他苯衍生物是 PVC 和 PET 的特征降解产物，而 PVC 和 PET 是农业活动中常使用的聚合物材料^[27,28]。最后，样品中检出的四甲基苯异构体、异丙苯、苯乙烯、叔戊基苯、对 α -二甲基苯乙烯和苯乙醛表明样品受到了 PS 污染，而 PS 是农业生产中育苗盘常用的塑料材料^[24, 29-32]。

在许多样品中发现了几种饱和烃，包括丁烷、环己烷、异戊烷、环戊烷、戊烷、环辛烷、十一烷、十三烷和十四烷。之所以检测到这些化合物，可能是因为它们用作了塑料发泡剂^[20]，也可能是聚烯烃（如聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE)）生产过程中产生的副产物^[33]，而聚乙烯是农业中最常用的塑料。然而，在样品中未检出通常来源于 PE 的不饱和烃类物质，例如 α,ω -烯烃、1,4-十五碳二烯和丙烯^[18,21,31]。此外，在样品中还检测出几种醛类化合物（戊醛、己醛、2,4-己二烯醛、辛醛、壬醛、2,4-癸二烯醛、癸醛和苯甲醛）。这些化合物之所以存在于塑料材料中，可能是因为聚合物生产过程中可能会发生与热氧化反应相关的次级过程^[34]。而值得注意的是，检出的两类化合物（醛和饱和烃）可能与聚合物材料和/或蔬菜基质都有关系；因此，很难将它们用作 MP 污染的潜在标志物。例如，植物中的饱和烃被认为是植物中已有的脂肪酸通过一系列反应后碳链延长，然后脱去羧基碳原子而形成的^[35]。与此同时，在

样品中检出的苯乙酮衍生物可能来源于植物本身^[36]。此外，醛类、醇类、异硫氰酸酯类、硫化物和腈类等挥发性化合物，已被证明与多种十字花科蔬菜有关^[37]，并且研究发现，苯甲醛在某些蔬菜中是主要的风味化合物^[38,39]。另外，在样品中还检测到了萜类（如芳樟醇、蒎烯和 α -蒎烯）等在植物代谢过程中生成的化合物^[40]。

值得一提的是，样品中未检测到己二酸、丁二醇和对苯二甲酸。这些物质是农业上广泛使用的聚对苯二甲酸丁二酯-己二酸酯共聚物 (PBTA) 的主要降解产物^[41,42]。

总体而言，样品中检测到的塑料相关化合物表明，在种植食品的农业环境中，MPs 及其相关化合物的污染非常严重。因此，有必要对 MPs 进行监管，以确保食品安全。

区分根茎类蔬菜与非根茎类蔬菜的统计研究

我们使用在 114 次分析（其中 42 次为根茎类蔬菜样品，72 次为非根茎类蔬菜样品）中鉴定出的 92 种化合物的峰面积数据进行了统计分析，以评估 MP 相关污染物的含量与蔬菜样品类型（根茎类蔬菜和非根茎类蔬菜）之间的关系。我们使用了 SHS-GC/MS 分析获得的色谱图。为研究样品中污染物水平的潜在差异，通过应用单位方差标尺进行了正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA)。

这两个类别（根茎类和非根茎类蔬菜）在提取的挥发性化合物特征上表现出一些差异，在主成分分析得分图中形成了两个与其化合物相关的不同区域（图 2A）。由于统计分析中涉及的化合物数量较多，因此使用单位方差标尺模型来简化载荷图。这一模型包括塑料相关化合物的峰面积和可用标准，以评估它们对样品分类的贡献并进一步验证所得结果。

如图 2B 中的载荷图所示，多数与塑料相关的化合物位于 X 轴的负数区域，这一区域对应于根茎类蔬菜区域。对样品区分贡献较大的化合物是 2,4-二叔丁基苯酚、异丙苯、2-叔丁基-4-甲基苯酚和 2,4-二甲基苯酚。这些化合物在根茎类样品中的含量较高。烷基酚是常见的塑料添加剂，常用作抗氧化稳定剂或紫外线吸收稳定剂。一般而言，这些化合物并未与聚合物的主链相连，因此可能迁移至农业土壤和植物中^[20]。此外，烷基酚结构是已知的 PC 降解产物^[24]。因此，尽管它们并非特定的聚合物材料，但其存在仍表明可能受到 PC 的污染。另一方面，异

丙苯的存在表明可能受到 PS 的污染，因为异丙苯是 PS 的降解产物之一^[19]。

以上结果表明，这些污染物主要积聚在根部。之前的研究模拟了有机污染物从土壤中被蔬菜的根部和叶部吸收的过程，表明了扩散途径的重要性，该途径取决于土壤参数以及蔬菜和化学物质的类型^[43]。研究表明，根类蔬菜与土壤污染物接触的时间更长，接触面积更大^[44]。因此，根类作物能够吸收更多与塑料相关的有机污染物，进而导致这些污染物的含量更高。此外，蔬菜根部的脂质含量越高，其根部的有机污染物浓度也越高^[45]。相反，有研究表明，与蔬菜相比，水果中微塑料的含量更高，这可能是由于果树具有更大且更复杂的根系，再次表明了根系在蔬菜污染中的关键作用^[9]。同样值得注意的是，在运输过程中，污染物可能会与植物中的其他化合物发生反应，因此，可能难以在植物的上部结构中进行明确鉴定和区分^[46]。

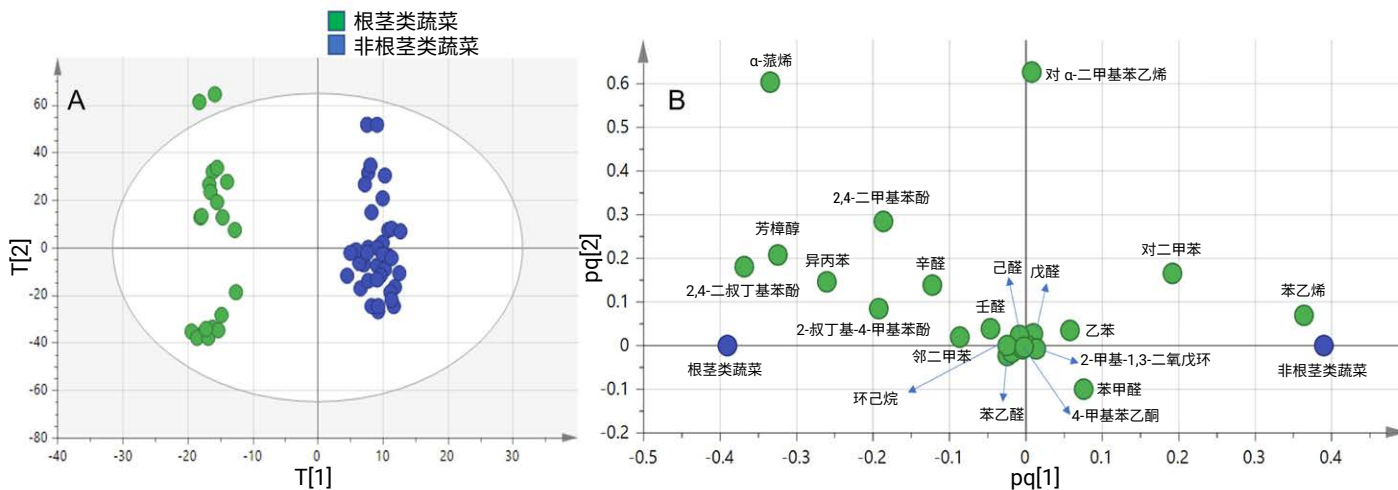


图 2. 根据塑料相关化合物污染程度得到的 (A) 根茎类和非根茎类蔬菜的主成分分析得分和 (B) 载荷图

研究结果表明，所开发的分析方法能够基于挥发性化合物的指纹特征，区分根茎类和非根茎类蔬菜中的 MP 相关塑料污染。

蔬菜中塑料相关化合物的定量分析

我们对所述流程进行了验证，以定量分析样品中发现的有机塑料相关化合物。检测每种化合物的特征离子信号，以进行定量分析（表 1）。按照惯例，使用目标离子（信号最高的离子）进行定量分析；然而，对于某些分析物，为了减轻干扰噪声，选择了位于高 m/z 区域信号较低的离子。标准品包含醛类、苯衍生物和酚类物质，这些物质属于多个化学物质类别，并且与添加剂、单体、降解产物以及塑料材料中通常存在的其他杂质有关^[6,34]。表 3 列出了蔬菜样品中这些化合物最有可能的来源。为构建校准曲线，配制了六个浓度的标准溶液，化合物浓度范围为 0.1–1000 ng/g，内标的添加量为 500 ng/g。以甲苯作为内标，适用于保留时间从环己烷到辛醛的化合物（包括环

己烷和辛醛在内）；以萘作为内标，适用于保留时间从苯乙醛到 2,4-二叔丁基苯酚的化合物。

针对三种不同的蔬菜样品，通过内标直接校准和标准加入法，比较了所有化合物的斜率。ANOVA 检验未发现显著差异（所有分析物的 p 值 > 0.05 ）。由此证明不存在基质效应，可以使用内标直接校准来进行定量分析。

根据信噪比 (S/N) 3 和 10 分别计算检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) (表 3)。根据化合物的不同，LODs 范围为 0.03–15 ng/g，LOQs 范围为 0.1–50 ng/g。利用所开发的 SHS-GC/MS 方法对一个胡萝卜样品进行了 10 次连续分析，并计算方法精度，其中样品加标量为 5 或 100 ng/g（取决于具体分析物），内标为 500 ng/g。所有分析物的相对标准偏差 (RSD) 均低于 13%。

由于缺乏标准物质来计算方法的准确性，我们使用两种蔬菜样品（胡萝卜和西葫芦）进行了回收率研究，其中加标浓

表 3. 所开发的 SHS-GC/MS 方法的分析性能

化合物	线性范围 (ng/g)	LOQ* (ng/g)	LOD** (ng/g)	RSD*** (%)	来源
环己烷	1–100	1	0.3	12	基质/聚合物
戊醛	5–500	5	1.5	8.1	基质/聚合物
己醛	5–500	5	1.5	3.8	基质/聚合物
乙苯	1–100	1	0.3	5.9	PVC
对二甲苯	0.5–50	0.5	0.15	5.9	PVC/PET
苯乙烯	0.1–10	0.1	0.03	4.8	PS
邻二甲苯	0.5–50	0.5	0.15	4.6	PVC/PET
异丙苯	1–100	1	0.3	6.3	PS
苯甲醛	1–100	1	0.3	7.8	基质/聚合物
辛醛	5–500	5	1.5	11	基质/聚合物
苯乙醛	50–1000	50	15	9.0	PS
苯乙酮	50–1000	50	15	8.7	基质/聚合物
对 α -二甲基苯乙烯	1–100	1	0.3	4.3	PS
壬醛	5–500	5	1.5	13	基质/聚合物
2,4-二甲基苯酚	50–1000	50	15	11	聚合物/PC
4-甲基苯乙酮	50–1000	50	15	12	基质/聚合物
2-叔丁基-3-甲基苯酚	0.1–10	0.1	0.03	10	聚合物/PC
2,4-二叔丁基苯酚	0.1–10	0.1	0.03	8.8	聚合物/PC

* 在信噪比为 10 的前提下计算

** 在信噪比为 3 的前提下计算

*** 胡萝卜样品的加标浓度为 5 和 100 ng/g（具体取决于分析物），内标加标浓度为 500 ng/g ($n = 10$)

度分别为 5 和 100 ng/g (取决于具体化合物), 内标浓度为 500 ng/g。为了使化合物在样品中分布均匀, 将加标后的样品在 25 °C 的 HS 样品瓶中放置 1 小时后再进行分析。回收率数据表明, 所有分析物的回收率在 90% 到 110% 之间 (n = 72), 并且所有样品均进行了重复分析。

对于样品的定量分析, 采用了 SHS-GC/MS 靶向分析方法。除 2,4-二甲基苯酚和苯乙酮外, 其他所有化合物均在样品中检测到并进行了定量。这些化合物的定量结果如表 4A 和 4B 所示。

表 4A. 蔬菜样品中的分析物含量 (ng/g) (ND = 未检出)

样品	分析物平均含量 ± 标准偏差 (ng/g) (n = 3)									
	环己烷	戊醛	己醛	乙苯	对二甲苯	苯乙烯	邻二甲苯	异丙苯	苯甲醛	辛醛
甜菜	27 ± 3	1130 ± 130	62 ± 1	ND	ND	25 ± 6	ND	ND	180 ± 20	ND
大蒜	37 ± 3	80 ± 10	3350 ± 120	18140 ± 350	ND	29 ± 1	ND	7.4 ± 0.1	220 ± 30	ND
洋葱	10 ± 2	1750 ± 30	8880 ± 750	ND	ND	1.5 ± 0.1	ND	ND	550 ± 40	ND
芹菜 1	1.9 ± 0.1	140 ± 10	300 ± 30	ND	ND	0.70 ± 0.05	ND	ND	ND	140 ± 30
芹菜 2	4.0 ± 0.5	240 ± 10	181 ± 5	ND	ND	4.2 ± 0.1	ND	ND	ND	60 ± 30
茄子	9.1 ± 0.3	140 ± 10	772 ± 6	ND	ND	ND	ND	ND	90 ± 120	ND
红薯	11 ± 2	400 ± 20	1900 ± 200	ND	ND	ND	ND	ND	320 ± 30	27 ± 3
西兰花	15 ± 1	9220 ± 70	813 ± 2	ND	ND	1.3 ± 0.2	ND	ND	600 ± 50	ND
西葫芦	19 ± 2	1000 ± 50	242 ± 2	ND	ND	0.87 ± 0.01	ND	ND	940 ± 40	ND
南瓜	17 ± 1	310 ± 30	232 ± 1	ND	ND	31 ± 7	ND	ND	442 ± 7	ND
洋葱	38 ± 3		990 ± 70	ND	30 ± 10	1.4 ± 0.1	ND	175 ± 3	650 ± 20	ND
蘑菇 1	50 ± 4	40 ± 5	190 ± 15	ND	ND	18 ± 1	ND	ND	1000 ± 30	ND
蘑菇 2	56 ± 6		220 ± 30	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	830 ± 60	ND
欧洲萝卜 1	15 ± 2	230 ± 27	574 ± 4	ND	ND	ND	ND	ND	151 ± 9	3530 ± 190
欧洲萝卜 2	12 ± 1	90 ± 10	140 ± 8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2440 ± 90
红球甘蓝	14 ± 3		135 ± 6	930 ± 74	ND	0.16 ± 0.02	ND	ND	ND	ND
花椰菜	30 ± 2	1710 ± 220	250 ± 20	40 ± 7	ND	0.35 ± 0.05	ND	ND	350 ± 30	ND
芦笋	26 ± 1	970 ± 110	3680 ± 270	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	330 ± 20	ND
菠菜 1	21 ± 1	1040 ± 140	119 ± 6	ND	ND	5 ± 1	2.1 ± 0.1	ND	269 ± 1	ND
菠菜 2	21 ± 1	820 ± 80	130 ± 20	76 ± 9	ND	13 ± 1	2.2 ± 0.1	ND	280 ± 7	ND
茴香	11 ± 1	160 ± 22	350 ± 30	17 ± 3	ND	0.70 ± 0.02	ND	ND	180 ± 15	200 ± 10
生姜	19 ± 4	290 ± 30	8550 ± 460	ND	ND	6 ± 1	2.6 ± 0.4	ND	310 ± 20	ND
青豆	11 ± 3	2810 ± 120	1040 ± 120	ND	ND	76 ± 9	ND	ND	280 ± 12	ND
普通生菜	19 ± 1	190 ± 10	78 ± 1	ND	ND	0.30 ± 0.04	ND	ND	320 ± 15	ND
球生菜	6 ± 3		450 ± 20	ND	ND	2.2 ± 0.1	ND	ND	290 ± 10	ND
芜菁	13 ± 1	1690 ± 55	310 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	70 ± 8	80 ± 8
马铃薯	9 ± 1	280 ± 10	1130 ± 110	ND	ND	ND	ND	ND	180 ± 12	ND
黄瓜	12 ± 6	1550 ± 110	940 ± 20	13 ± 1	ND	0.39 ± 0.01	ND	ND	950 ± 40	90 ± 10
欧芹	38 ± 2	9660 ± 170	1170 ± 70	3439 ± 8	220 ± 20	81 ± 0.1	10.4 ± 0.1	ND	1170 ± 50	ND
红辣椒	17 ± 3	140 ± 10	260 ± 10	ND	370 ± 30	1.4 ± 0.2	ND	ND	660 ± 70	40 ± 5
韭菜	43 ± 3	5240 ± 280	3620 ± 20	ND	ND	0.30 ± 0.05	0.70 ± 0.01	36 ± 2	260 ± 11	ND
小萝卜 1	15 ± 1	340 ± 140	110 ± 10	ND	ND	8 ± 1	ND	ND	88 ± 5	ND
小萝卜 2	18 ± 1	1000 ± 200	190 ± 10	ND	ND	6.7 ± 0.6	ND	ND	176 ± 7	ND
西红柿 1	9 ± 1	290 ± 50	260 ± 15	70 ± 9	21 ± 8	0.40 ± 0.05	ND	ND	420 ± 10	ND
西红柿 2	5.3 ± 0.1	320 ± 10	350 ± 10	32 ± 1	19 ± 1	ND	ND	ND	220 ± 4	ND
胡萝卜 1	6.1 ± 0.5	90 ± 7	980 ± 30	ND	ND	ND	ND	ND	131 ± 4	700 ± 20
胡萝卜 2	7 ± 4	150 ± 12	343 ± 6	ND	ND	1.2 ± 0.2	ND	ND	92 ± 7	570 ± 20
胡萝卜 3	7 ± 2	230 ± 13	360 ± 10	ND	ND	0.80 ± 0.08	ND	ND	71 ± 6	270 ± 20

表 4B. 蔬菜样品中的分析物含量 (ng/g) (ND = 未检出)

样品	苯乙醛	4-甲基苯乙酮	2-叔丁基-4-甲基苯酚	2,4-二叔丁基苯酚	对 α -二甲基苯乙烯	壬醛
甜菜	1170 \pm 150	ND	13 \pm 2	ND	ND	ND
大蒜	3340 \pm 480	ND	1040 \pm 20	ND	ND	160 \pm 20
洋葱	1870 \pm 80	ND	ND	ND	ND	57 \pm 5
芹菜 1	290 \pm 40	ND	ND	0.30 \pm 0.10	ND	14 \pm 1
芹菜 2	310 \pm 10	ND	ND	0.28 \pm 0.01	ND	9 \pm 1
茄子	870 \pm 90	ND	ND	ND	ND	ND
红薯	1400 \pm 50	ND	ND	ND	14 \pm 4	33 \pm 4
西兰花	6600 \pm 160	ND	ND	0.20 \pm 0.01	ND	108 \pm 7
西葫芦	6190 \pm 240	ND	ND	ND	32 \pm 2	29 \pm 2
南瓜	3590 \pm 80	ND	39 \pm 1	ND	ND	29 \pm 1
洋葱	10900 \pm 100	ND	420 \pm 40	ND	ND	5400 \pm 80
蘑菇 1	4400 \pm 50	ND	ND	0.23 \pm 0.01	ND	ND
蘑菇 2	5060 \pm 220	ND	ND	0.14 \pm 0.01	ND	ND
欧洲萝卜 1	3330 \pm 240	ND	ND	ND	ND	160 \pm 20
欧洲萝卜 2	2340 \pm 80	ND	ND	ND	ND	39 \pm 4
红球甘蓝	190 \pm 15	ND	ND	0.29 \pm 0.01	7.0 \pm 0.5	33 \pm 2
花椰菜	1080 \pm 40	ND	ND	0.30 \pm 0.20	36 \pm 6	150 \pm 3
芦笋	1920 \pm 252	ND	ND	ND	11 \pm 1	50 \pm 1
菠菜 1	700 \pm 70	ND	18 \pm 1	ND	ND	ND
菠菜 2	1260 \pm 150	ND	21 \pm 1	ND	ND	ND
茴香	1250 \pm 160	ND	ND	0.60 \pm 0.01	71 \pm 3	91 \pm 7
生姜	3790 \pm 70	ND	ND	ND	15220 \pm 920	ND
青豆	4360 \pm 560	ND	ND	ND	ND	32 \pm 1
普通生菜	580 \pm 10	ND	ND	ND	ND	36 \pm 4
球生菜	680 \pm 10	ND	ND	ND	5.0 \pm 0.1	75 \pm 7
茺菁	930 \pm 54	ND	ND	ND	ND	141 \pm 1
马铃薯	4430 \pm 170	ND	ND	ND	ND	ND
黄瓜	1970 \pm 280	ND	ND	ND	ND	183 \pm 9
欧芹	4560 \pm 140	1460 \pm 270	ND	ND	28800 \pm 500	100 \pm 10
红辣椒	4250 \pm 104	ND	ND	0.43 \pm 0.06	ND	210 \pm 5
韭菜	2650 \pm 340	ND	ND	ND	180 \pm 10	ND
小萝卜 1	1210 \pm 70	ND	ND	ND	ND	84 \pm 3
小萝卜 2	2364 \pm 8	ND	ND	ND	ND	55 \pm 2
西红柿 1	1710 \pm 53	ND	7.7 \pm 0.1	ND	ND	15 \pm 1
西红柿 2	750 \pm 50	ND	7 \pm 2	ND	ND	19 \pm 4
胡萝卜 1	1300 \pm 60	ND	190 \pm 30	ND	270 \pm 5	105 \pm 5
胡萝卜 2	1000 \pm 140	ND	ND	ND	990 \pm 100	86 \pm 7
胡萝卜 3	1230 \pm 170	ND	ND	ND	940 \pm 140	33 \pm 1

在超过 80% 的样品中检出了苯乙醛、环己烷、苯甲醛和多种脂肪族醛（图 3）。在这些化合物中，苯乙醛可被视为 PS 污染的潜在标志物^[46]，因为之前的研究表明，苯乙醛是由微生物降解 PS 材料中的苯乙烯产生的^[47]。因此，该化合物与苯乙烯共同存在（在 80% 的样品中检出苯乙烯，尽管浓度较低）表明，所研究的蔬菜样品所生长的农业土壤可能存在 PS 污染。然而，苯甲醛和环己烷不能被视为聚合物污染的标志物，因为它们也可能来源于蔬菜基质，如前文所述。

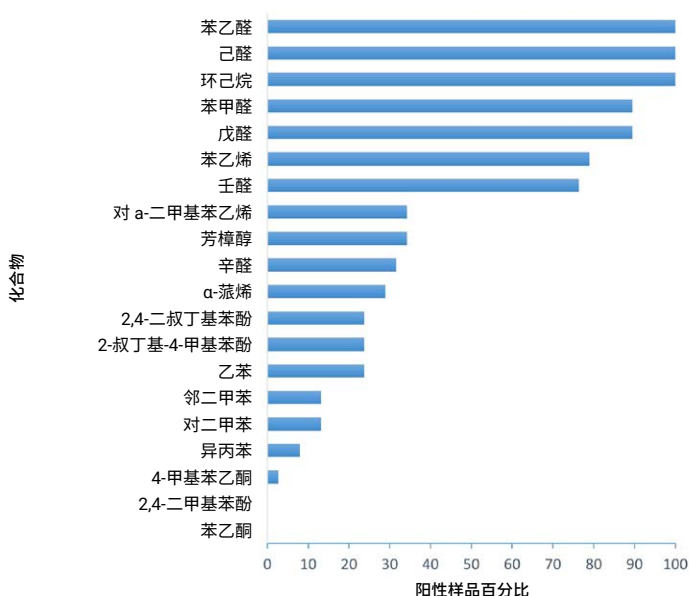


图 3. 蔬菜样品中化合物的阳性检出百分比

己醛可能与聚合物材料有关，因为在原生和再生 PET 样品中均检出了己醛和其他醛类物质^[1]。然而，醛类物质也与蔬菜的风味和感官特性有关^[38]，因此不能被视为聚合物污染的标志物。

其他苯衍生物（如对二甲苯和邻二甲苯）在大约 10% 的样品中检出。此前其他研究者也在聚合物基质中检测到了这些分析物，根据 U.S. EPA 的规定，其在饮用水中的危险浓度为 10 µg/g，这一数值高于在所研究的蔬菜中检测到的浓度（含量最高的是红辣椒样品中的对二甲苯，为 370 ng/g）。这些化合物的存在表明样品受到了 PVC 或 PET 的污染，这两种塑料都是农业应用中的常用材料^[27,28]。

结论

本文开发了一种简单、可靠且稳定的 SHS-GC/MS 方法，该方法使用 Agilent 8890 GC 和 Agilent 5977B GC/MSD 来鉴定并定量蔬菜样品中的塑料相关污染物。该方法是用于评估农业 MP 污染对食品影响的一种初步方法。所获得的数据为研究 MP 渗滤物从农业土壤向蔬菜的迁移情况提供了新信息。通过对 SHS-GC/MS 分析所获得的数据进行化学计量学分析，我们发现这些有机污染物在根茎类蔬菜中的累积量高于非根茎类蔬菜。造成这种差异的主要化学物质包括 2,4-二叔丁基苯酚、异丙苯、2-叔丁基-4-甲基苯酚和 2,4-二甲基苯酚，这些都是与塑料污染有关的化学物质。其中，异丙苯可能与聚苯乙烯 (PS) 污染有关。

使用谱图解卷积保留指数 (RIs) 准确鉴定了共 92 种推定的化合物。此外，对样品中与塑料相关的化合物进行了定量分析。这些化合物的含量范围为 0.14 ng/g (2,4-二叔丁基苯酚) 至 28800 ng/g (对 α-二甲苯乙炔)。所有样品中均检测到苯乙醛，部分样品中检测到苯乙烯、异丙苯和对 α-二甲苯乙炔，表明这些样品受到了 PS 污染。此外，在所研究的蔬菜样品中发现的其他化合物（如二甲苯异构体和乙苯），表明可能存在其他聚合物材料（如聚氯乙烯 (PVC) 或聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)）的污染。

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.; 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.; Patarraico 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. Wiczorek, 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

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-001904

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2025
2025年1月31日, 中国出版
5994-7882ZHCN