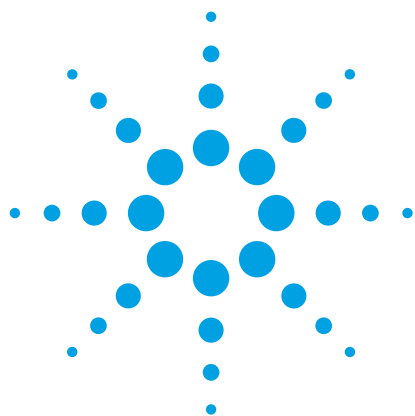




담배 내 다중 잔류농약 분석

담배 내 농약 분석용 Agilent Triple Quadrupole
GC/MS/MS 분석기

응용 자료

식품 검사 및 농산물

저자

Vivian Xianyu Chen 및 Andy Zhai
Agilent Technologies, Inc.
412 Yinglun Road
Shanghai 200131
China

개요

담배에서 162가지 다중 농약을 분석하기 위해 Agilent 7000C Triple Quadrupole GC/MS를 사용한 다중 반응 모니터링(MRM) 분석법을 개발, 평가 하였습니다. 이 시스템에는 다중 모드 주입구가 포함되어 있고 비분할 모드에서 1 μ L를 주입했습니다. GC 컬럼에서 휘발성이 적은 매트릭스 성분들을 시간 대비 효과적으로 제거하기 위해 컬럼 중간 백플러싱 기술을 적용했습니다. 그 덕분에 주기 시간을 단축하고 MS 이온화원 오염을 예방했습니다. 수정된 QuEChERS 시료 전처리 기술을 사용했습니다. 분석법 검증을 위해 다수의 담배 시료를 분석했습니다. 조사한 주요 성능 파라미터는 직선성, 회수율, %RSD, 검출 한계(LOD), 정량 한계(LOQ)입니다.

모든 담배 시료의 수분 함량이 0이라고 가정했을 때, 이 연구에서 0.05 및 0.5mg/kg(농약:담배, w:w)일 때 모든 검사 농약의 95%가 높은 회수율 (70~120%)을 보였고, 대부분 농약의 LOQ가 0.01mg/kg 이하였습니다. 담배 시료의 0.01~2mg/kg(농약:담배, w:w) 범위에서 우수한 직선성을 얻었으며, LOQ 근처 및 0.1mg/kg 농도에서 7회 주입시 우수한 반복성을 얻었습니다.



Agilent Technologies

소개

세계적으로 가치가 높은 작물인 담배는 해충의 공격에 취약하기 때문에 농부들이 다양한 농약으로 해충을 관리합니다. 재배 시 담배잎에 있던 잔류농약은 수확시 그대로 남게 되고, 수확 후 처리 과정에서도 제거되지 않아 최종 제품에 있을 수 있습니다. 농약 사용으로 인체에 미치는 위험에 대한 우려는 전 세계 담배 산업에 담배의 잔류농약에 대한 위험을 더욱 강조합니다. 소비자를 보호하고 잔류농약 농도를 관리하기 위해 118개 농약에 대한 잔류 농도 안내서(GRL)가 발간되었습니다[1].

담배의 다중 잔류농약 분석은 시료 전처리나 분석 검출에서 모두 어려움이 있습니다. 삼중 사중극자 플랫폼의 탠덤 질량 분석기(MS/MS)는 간섭을 최소화할 수 있기 때문에 복잡한 매트릭스에서 미량 수준의 표적 화합물을 스크리닝, 확인 및 정량하는 데 매우 유용합니다. GC/MS/MS 기술은 매우 높은 감도와, 따라서 상당히 낮은 시스템 검출 한계를 제공합니다. 담배 시료의 표적 농약 분석을 위한 담배내 농약 분석용 Agilent 7000C Triple Quadrupole GC/MS/MS 분석기는 162개 농약에 대해 즉시 사용 가능한 분석법을 포함합니다. 또한, 1,000개 이상의 화합물로 구성된 애질런트 농약 및 환경 오염 물질 MRM 데이터베이스(p/n G9250AA)가 포함되어 분석 작업이 간편하고 생산적입니다.

QuEChERS 시료 전처리 기술[2,3,4]은 빠르고, 간편하고, 저렴하면서도 효과적이고 견고하고 안전한 매력적인 특징 때문에 전 세계적으로 다중 잔류농약 분석에 급속히 받아들여졌습니다. QuEChERS 추출물은 MS와 결합된 GC로 분석하여 넓은 범위의 잔류농약을 측정할 수 있습니다. Agilent Bond Elut QuEChERS Extraction 키트는 다양한 매트릭스에서 자주 사용되는 농약에 대해 우수한 회수율을 나타냈습니다[5]. 그러나 QuEChERS로 처리한 담배 추출물은 여전히 매우 복잡하고 고유의 고비점 화합물 등 여러 가지 매트릭스 잔류물이 포함되어 있습니다.

GC/MS/MS 분석에 사용되는 QuEChERS는 GC 분석 컬럼과 MS 이온화원에 오염과 성능 저하를 일으킬 수 있습니다. 그 결과, 피크 모양 불량, 머무름 시간 이동, 활성 분석물질에 대한 반응 손실로 인해 데이터 품질이 낮아질 수 있습니다. 또한, 이 추출물은 GC 분석 컬럼의 수명을 단축하고, 이로 인해 MS 유지보수도 자주 필요하게 됩니다. 농약 분석에서 낮은 정량 한계를 달성하기 위해서는 가장 적절한 기술과 소모품을 사용하여 신뢰할 수 있는 결과를 얻고, 분석 컬럼과 MS 이온화원을 보호하는 것이 필요합니다.

GC 컬럼을 백플러싱하면 매트릭스 내의 고비점 화합물이 통과하지 않아 컬럼 브리딩이 감소하고 고스트 피크가 제거되며 질량 분석기 오염이 최소화됩니다. 그러므로 컬럼 백플러싱은 분석 시간을 상당히 단축하는 동시에, 컬럼 끝부분을 자르는 작업이 줄어들고 MS 이온화원을 자주 세척할 필요가 없어 담배 추출물 분석에 유용합니다. 애질런트의 Capillary Flow Technology(CFT)는 일상적인 컬럼 백플러싱을 가능하게 합니다[6].

Agilent Ultra Inert 불활성 처리과정은 울 라이너의 비활성과 견고성을 크게 향상시킵니다. 울 표면은 완전히 불활성화됩니다. 울이 포함된 Ultra Inert 비분할 라이너는 여러 매트릭스에서 활성 농약 및 까다로운 농약의 정량 분석에 우수한 비활성을 보여주었습니다. 또한, 시료 흐름 경로를 더욱 잘 보호하여 컬럼 수명을 연장하고 MS 이온화원 유지보수 빈도를 낮추어줍니다[7].

이 응용 자료에서는 컬럼 중간 백플러싱과 7000C Triple Quadrupole GC/MS를 사용하여 담배에서 162개 잔류농약을 측정하는 연구를 설명합니다. CORESTA GRL 목록 [1]에 있고, 중국에서 담배 재배에 금지/권장하는 농약 목록에 포함된 것을 선택하였습니다.

실험

QuEChERS 분석법을 사용하여 추출한 담배 매트릭스 바탕시료에 농약 분석용 용액을 첨가했습니다. 그런 다음, GC/MS/MS로 다중 반응 모니터링(MRM)을 사용하여 매트릭스에 일치하는 분석용 검량 표준물질을 분석했습니다. 검량선은 0.01~2mg/kg 범위에서 직선성을 평가했습니다. 농약이 없는 담배 시료에 알려진 농도의 농약 용액을 첨가한 후 QuEChERS로 추출하여 회수율, 반복성, 검출 한계(LOD), 정량 한계(LOQ) 연구에 사용하였습니다. 모든 연구에서 mg/kg 단위는 농약:담배(w:w)를 기준으로 하고, 담배 시료의 수분 함량은 0으로 가정했습니다.

화학 물질 및 시약

모든 시약과 용매는 HPLC 또는 분석 등급이었습니다. J&K Scientific(중국 베이징)의 아세토니트릴(ACN), ANPEL Scientific Instrument(중국 상하이)의 톨루엔, J. T. Baker의 물을 사용했습니다. 아세토니트릴에 섞은 농약 원액(100µg/mL)과 아세토니트릴에 섞은 내부 표준물질 원액(트리페닐 인산, TPP, 1,000µg/mL) 세트는 Ultra Scientific(미국 로드아일랜드, 노스킹스타운)에서 구매했습니다.

시약 용액 준비

농약 원액을 아세토니트릴:톨루엔(2:1, v:v)에 혼합하고 희석하여 농약 합성물 중간 용액($2\mu\text{g/mL}$)을 준비했습니다. 내부 표준물질을 아세토니트릴/(2:1, v:v)에 혼합하고 희석하여 내부 표준물질(ISTD) 중간 용액($20\mu\text{g/mL}$)을 준비했습니다.

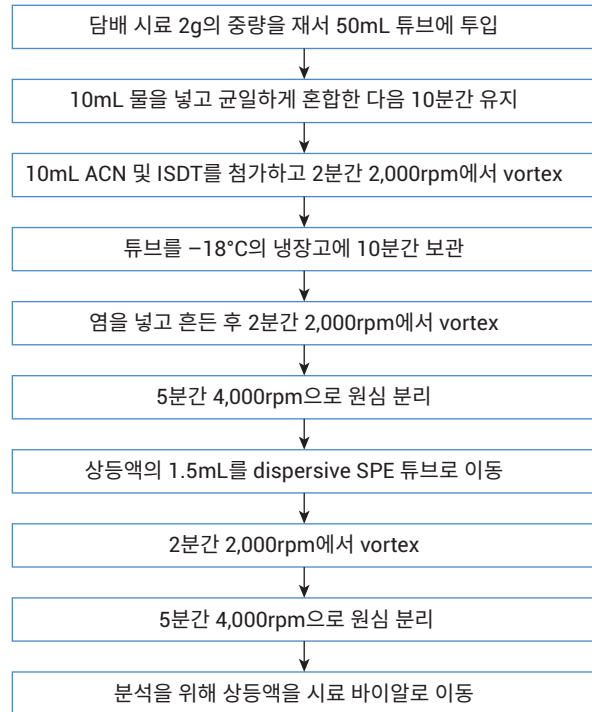
농약 분석용 용액은 매트릭스에 일치하는 표준물질을 준비하는 데 사용했습니다. 분석용 용액에는 일정 농도의 ISTD와 적절한 농도의 농약 분석물질이 포함되어 있습니다. 농약 합성물 중간 용액($2\mu\text{g/mL}$), ISTD 중간 용액($20\mu\text{g/mL}$), 아세토니트릴:톨루엔(2:1, v:v)을 사용하여 분석용 용액을 준비했습니다.

시료 전처리 절차에서 설명한 대로 담배 추출물 바탕시료로부터 매트릭스에 일치하는 분석용 검량 표준물질을 얻었습니다. 적절한 농약 분석용 용액을 첨가하여 $0.01\sim 2\text{mg/kg}$ (농약:담배, w:w) 범위에서 매트릭스에 일치하는 분석용 검량 표준물질을 얻었습니다. 담배 바탕 시료의 수분 함량은 0으로 가정합니다.

시료 전처리

담배 추출물의 전처리는 QuEChERS 분석법의 개정된 영어 버전을 기준으로 했습니다. 10mL 아세토니트릴로 담배 2g을 추출하고, 5mL 톨루엔으로 희석했습니다. 그런 다음, Agilent Bond Elut QuEChERS Extraction Kit(p/n 5982-5650)로 추출하고 Agilent Bond Elut QuEChERS Dispersive Kit(p/n 5982-5022)로 정제했습니다. 전체 분석 절차를 통제하기 위해 추출 전에 ISTD를 시료에 첨가했습니다. QuEChERS 분석 절차는 아래와 같습니다.

담배 바탕 추출물은 시료 처리 절차와 동일하게 전처리했습니다. 단, ISTD 용액을 첨가하지 않았고 마지막 상등액 1mL는 질소 가스를 쏘아 거의 건조한 상태로 만들었습니다.



기기

이 연구는 Agilent 7890A GC와 7000C Triple Quadrupole GC/MS에 전자 이온화(EI)원을 사용하여 수행했습니다. GC 시스템은 전자적 기체역학 제어(EPC), 다중 모드 주입구(MMI), Agilent 7693A Automatic Liquid Sampler 및 AUX EPC 모듈로 제어되는 Purged Ultimate Union에 기초한 백플러싱 시스템이 포함되어 있습니다. Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert GC 15m 컬럼 2개를 사용하여 분석물질을 분리하고 검출기까지 매우 비활성이 높은 흐름 경로를 제공했습니다. Agilent MassHunter 소프트웨어는 기기 제어 및 정성/정량 데이터 분석에 사용했습니다. 머무름 시간 고정으로 MRM 그룹의 시간 세그먼트 창을 조정할 필요가 없습니다[8]. 분석 시간은 40.5분이었고 추가로 5분을 백플러싱에 사용했습니다. Agilent MRM 데이터베이스를 사용하여 매트릭스 간섭은 최소화하고 반응은 극대화하는 MRM 전이를 선택함으로써, 표적 분석물질에 알맞은 MS 수집 분석법을 설정했습니다. 각 농약별 정량 및 정성을 위한 MRM 전이를 선택하고, 충돌 에너지를 최적화했습니다. 그러나 다른 담배 시료에는 다른 전이를 사용하여 매트릭스 효과를 최소화할 수 있습니다. 그러므로 정량 분석법을 설정하기 전에 매트릭스의 데이터를 검토하는 것이 중요합니다.

표 1은 본 연구에 사용된 기기 파라미터를 나타냅니다. 표 2는 소모품을 나타내고, 표 3은 알파벳 순서의 농약명, 각 정량/정성 전이, 충돌 에너지를 나타냅니다.

표 1. 기기 및 분석 조건

GC 조건	
컬럼 1	Agilent J&W DB-5ms UI, 15m × 0.25mm, 0.25μm(p/n 122-5512UI), MMI에서 AUX EPC로 구성
컬럼 2	Agilent J&W DB-5ms UI, 15m × 0.25mm, 0.25μm(p/n 122-5512UI), AUX EPC에서 진공으로 구성
운반 가스	헬륨
주입 모드	비분할
주입 부피	1μL
용매 세척	주입 전 2 × 용매 A, 아세트니트릴, 최대 부피 2 × 용매 B, 톨루엔, 최대 부피 주입 후 5 × 용매 A, 아세트니트릴, 최대 부피 5 × 용매 B, 톨루엔, 최대 부피
시료 세척	1 × 3μL
시료 펌핑 횟수	3
주입 속도	빠름
MMI 온도 프로그램	70°C에서 0분간 유지, 240°C/min로 280°C까지 승온(분석 종료 시점까지).
분할 배출구 퍼지 유량	1.25분에서 50mL/min
가스 절약	10분 후 20mL/min
샬럼 퍼지 유량	3mL/min
오븐 온도 프로그램	60°C에서 1분간 유지, 40°C/min로 120°C까지 승온, 5°C/min로 310°C까지 승온
컬럼 1 유량	1mL/min
컬럼 2 유량	1.2mL/min
머무름 시간 고정	클로르피리포스-메틸을 18.700분에 고정
분석 시간	40.5분
분석 후	310°C에서 5분, AUX EPC 압력 50psi, 주입구 압력 2psi
MS 조건	
MS 이온화원	EI, -70 eV
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	180°C
이송 라인 온도	280°C
용매 지연	3.75분
헬륨 quench 가스	2.25mL/min
질소 충돌 가스	1.5mL/min
수집 모드	다중 반응 모니터링
MS1/MS2 분리능	넓음
시간 세그먼트	표 3 참조
수집 파라미터	표 3 참조

표 2. 소모품

바이알	갈색, write-on spot, 100/pk (p/n 5182-0716)
바이알 캡	파란색, 나사 캡, 100/pk(p/n 5182-0717)
바이알 삽입튜브	150μL 유리 및 폴리머 발, 100/pk(p/n 5183-2088)
샬타	어드밴스드 그린, 50/pk(p/n 5183-4759)
주입 라이너	4mm id 라이너, UI, 비분할, 단일 테이퍼, 유리 슝 (p/n 5190-2293)
Agilent Bond Elut QuEChERS Extraction Kit EN	p/n 5982-5650
Agilent Bond Elut QuEChERS Dispersive Kit	p/n 5982-5022

표 3. 표적 농약의 정량 및 정성 MRM 전이*

성분	정량		정성		성분	정량		정성	
	전이	CE	전이	CE		전이	CE	전이	CE
3-Hydroxycarbofuran	180.0 → 137.0	15	137.0 → 107.0	15	Diazinon	304.0 → 179.0	15	137.1 → 84.0	10
Acephate	136.0 → 42.0	5	142.0 → 96.0	5	Dichlorvos	184.9 → 93.0	10	185.0 → 109.0	15
Acetamiprid	152.0 → 116.1	15	126.0 → 73.0	25	Dicloran	160.1 → 124.1	10	206.1 → 176.0	10
Acibenzolar-S-methyl	135.0 → 63.1	20	182.0 → 181.1	5	Dieldrin	262.9 → 193.0	35	262.9 → 191.0	35
Alachlor	237.0 → 160.1	5	269.0 → 188.0	5	Difenoconazole	322.8 → 264.8	15	264.9 → 202.0	20
Aldrin	262.9 → 192.9	35	262.9 → 190.9	35	Diiflubenzuron	153.0 → 125.0	15	153.0 → 91.0	30
<i>alpha</i> -Endosulfan	262.8 → 192.9	30	195.0 → 160.0	10	Dimefox	110.0 → 47.0	35	153.0 → 110.0	10
Atrazine	214.9 → 58.1	10	214.9 → 200.2	5	Dimetachlone	187.0 → 152.0	5	243.0 → 187.0	10
Azinphos-ethyl	160.0 → 77.1	20	160.0 → 77.0	20	Dimethoate	86.9 → 46.0	15	92.9 → 63.0	10
Azinphos-methyl	160.0 → 77.1	20	132.0 → 51.0	30	Dimethomorph (E)	301.0 → 139.0	15	300.9 → 165.0	10
Azoxystrobin	344.1 → 171.9	40	344.1 → 329.0	15	Dimethomorph (Z)	301.0 → 139.0	15	300.9 → 165.0	10
Benalaxyl	266.0 → 148.1	5	233.9 → 146.0	20	Diphenamid	167.1 → 165.1	20	167.1 → 152.1	15
Benfluralin	292.0 → 264.0	5	292.0 → 206.0	10	Disulfoton	88.0 → 60.0	5	142.0 → 81.0	10
Benfuracarb	190.0 → 102.0	10	190.0 → 74.0	20	Disulfoton sulfone	213.0 → 96.9	15	152.9 → 97.0	10
<i>beta</i> -Endosulfan	241.0 → 206.0	25	206.9 → 172.0	15	Disulfoton sulfoxide	97.0 → 65.0	20	212.0 → 97.0	30
Bifenthrin	181.2 → 165.2	25	181.2 → 166.2	10	Endosulfan-sulphate	271.9 → 237.0	15	273.8 → 238.9	15
Bitertanol	170.1 → 141.1	20	170.1 → 115.0	40	Endrin	262.8 → 193.0	35	263.0 → 228.0	20
Bromacil	205.0 → 188.0	15	207.0 → 190.0	15	EPN	157.0 → 110.0	15	141.0 → 77.1	15
Bromophos	330.8 → 315.8	15	328.8 → 313.8	15	Ethion	230.9 → 129.0	20	231.0 → 175.0	10
Butralin	266.0 → 220.2	10	266.0 → 174.2	20	Ethoprophos	157.9 → 97.0	15	157.9 → 114.0	5
Cadusafos	158.8 → 97.0	15	157.9 → 96.9	15	Famoxadone	329.9 → 223.9	10	330.0 → 224.0	5
Captafol	310.8 → 78.8	15	150.0 → 71.9	5	Fenamiphos (phenamiphos)	303.0 → 154.0	15	303.0 → 180.0	20
Captan	116.9 → 82.0	30	149.0 → 70.0	15	Fenamiphos sulfone	319.8 → 292.0	10	291.8 → 214.0	10
Carbaryl	144.0 → 115.1	20	144.0 → 116.1	10	Fenamiphos-sulfoxide	304.0 → 196.0	5	304.0 → 122.0	15
Carbofuran	221.0 → 164.0	10	164.0 → 103.0	25	Fenchlorphos (Ronnel)	285.0 → 269.9	15	286.9 → 272.0	15
Carbosulfan	118.0 → 76.0	5	160.0 → 62.0	20	Fenitrothion	277.0 → 260.1	5	277.0 → 109.0	15
Chinomethionate (oxythioquinox)	233.9 → 206.1	10	233.9 → 148.1	25	Fensulfothion	291.8 → 156.0	15	292.8 → 96.8	20
Chlorantraniliprole	278.0 → 249.0	25	278.0 → 215.0	30	Fenthion	278.0 → 169.0	15	278.0 → 109.0	15
Chlordane (<i>cis</i> -)	372.9 → 265.9	20	271.9 → 236.9	15	Fenthion sulfone	309.9 → 105.0	10	124.9 → 47.0	10
Chlordane (<i>trans</i> -)	271.7 → 236.9	15	372.8 → 265.8	15	Fenthion sulfoxide	125.0 → 47.0	10	278.0 → 109.0	15
Chlordimeform	151.9 → 117.1	10	180.9 → 140.0	15	Fenvalerate	224.9 → 119.0	15	167.0 → 125.1	5
Chlorfenvinphos	266.9 → 159.1	15	268.9 → 161.0	15	Flucythrinate	156.9 → 107.1	15	198.9 → 107.0	25
Chlornitrofen	316.6 → 286.6	15	316.6 → 195.6	25	Flumetralin	143.0 → 107.1	20	157.0 → 109.0	25
Chlorobenzilate	251.1 → 139.1	15	139.1 → 75.1	30	Folpet	260.0 → 130.0	15	261.8 → 130.1	15
Chlorothalonil	263.8 → 133.0	40	264.0 → 168.0	25	Fonofos	245.9 → 137.0	5	245.9 → 109.0	15
Chlorpyrifos	196.9 → 169.0	15	198.9 → 171.0	15	Formothion	124.9 → 47.0	15	170.0 → 93.0	5
Chlorpyrifos-methyl	285.9 → 92.9	20	124.9 → 47.0	15	<i>gamma</i> -HCH (lindane)	219.0 → 183.0	5	181.0 → 145.0	15
Chlorthal-dimethyl (DCPA)	300.9 → 223.0	25	298.9 → 221.0	25	HCH (<i>alpha</i> -)	216.9 → 181.0	5	219.0 → 183.0	5
Clomazone	125.0 → 89.0	15	204.0 → 78.0	30	HCH (<i>beta</i> -)	218.9 → 183.1	5	219.0 → 183.0	5
Cyfluthrin	226.0 → 206.0	15	162.9 → 127.0	5	HCH (<i>delta</i> -)	217.0 → 181.1	5	219.0 → 183.1	5
Cyhalothrin (<i>lambda</i>)	208.0 → 181.0	5	181.1 → 152.0	25	Heptachlor	271.7 → 236.9	15	273.7 → 238.9	15
Cypermethrin	165.1 → 127.1	5	163.1 → 127.1	5	Heptachlor epoxides (<i>cis</i> -)	352.8 → 262.9	15	354.8 → 264.9	15
Dazomet	161.9 → 89.0	5	89.0 → 46.0	15	Heptachlor epoxides (<i>trans</i> -)	182.9 → 118.9	25	289.0 → 219.0	30
DBCP	157.0 → 75.0	5	155.0 → 75.0	5	Heptenophos	124.0 → 89.0	10	124.0 → 63.0	35
Deltamethrin	252.9 → 93.0	15	253.0 → 174.0	5	Hexachlorobenzene	283.8 → 213.9	30	281.8 → 211.9	30
Demeton-O	88.0 → 60.0	5	171.0 → 115.0	10	Indoxacarb	202.9 → 134.0	15	203.0 → 78.0	30
Demeton-S	88.0 → 60.0	5	126.0 → 65.0	10	lprobenfos	245.9 → 91.0	15	203.9 → 91.0	5
Demeton-S-methyl	88.0 → 60.0	5	142.0 → 78.9	10	lprodione	313.8 → 55.9	20	313.8 → 244.9	10
Demeton-S-methyl sulfone	169.1 → 109.0	15	169.1 → 125.1	5	Isazophos	257.0 → 119.0	15	257.0 → 162.0	5
					Isopropalin	264.0 → 222.2	5	238.0 → 165.2	10

*참고: 여러 인공물이 포함된 분석물질의 경우, 가장 반응이 높은 물질을 분석하고 정량하였습니다.

표 3. 표적 농약의 정량 및 정성 MRM 전이*

성분	정량 전이	CE	정성 전이	CE	성분	정량 전이	CE	정성 전이	C
Isoprothiolane	162.1 → 85.0	20	189.1 → 89.0	20	Pendimethalin (penoxaline)	251.8 → 162.2	10	251.8 → 161.1	15
Leptophos	377.0 → 362.0	20	376.8 → 361.8	20	Permethrin	163.0 → 127.0	5	183.1 → 165.1	10
Malathion	172.9 → 99.0	15	126.9 → 99.0	5	Phorate	121.0 → 47.0	30	260.0 → 75.0	10
Metalaxyl	234.0 → 146.1	20	234.0 → 174.1	10	Phosalone	182.0 → 75.1	30	182.0 → 111.0	15
Methamidophos	141.0 → 64.0	20	141.0 → 95.0	5	Phosphamidon (E)	264.0 → 127.0	15	264.0 → 72.0	10
Methidathion	144.9 → 85.0	5	144.9 → 58.1	15	Phosphamidon (Z)	264.0 → 127.0	15	192.9 → 127.0	5
Methiocarb	168.0 → 109.1	15	168.0 → 91.0	30	Piperonyl butoxide	176.1 → 103.1	25	176.1 → 131.1	15
Methiocarb sulfone	200.0 → 121.0	15	185.0 → 121.0	5	Pirimicarb	238.0 → 166.2	10	166.0 → 55.1	20
Methomyl	105.0 → 88.0	5	105.0 → 58.0	10	Pirimiphos-methyl	290.0 → 125.0	20	232.9 → 151.0	5
Methoprene	153.0 → 111.1	5	153.0 → 83.0	20	Profenofos	338.8 → 268.7	15	207.9 → 63.0	30
Methoxychlor	227.0 → 169.1	25	227.0 → 141.1	40	Propoxur	110.0 → 63.0	25	110.0 → 64.0	15
Metolachlor	238.0 → 162.2	10	162.2 → 133.2	15	Prothiofos	308.9 → 238.9	15	266.9 → 239.0	5
Mevinphos	127.0 → 95.0	15	192.0 → 127.0	10	Pyrazophos	221.0 → 193.1	10	232.0 → 204.1	10
Mexacarbate	165.1 → 134.0	10	165.1 → 150.0	15	Quinalphos	298.0 → 156.0	20	157.0 → 102.0	30
Mirex	271.8 → 236.8	15	273.8 → 238.8	15	Quizalofop- <i>p</i> -ethyl	371.8 → 298.9	10	163.0 → 136.0	10
Monocrotophos	192.0 → 127.1	10	127.1 → 95.0	15	Schradan	153.1 → 46.1	15	199.0 → 92.0	5
Myclobutanil	179.0 → 125.1	10	150.0 → 123.0	15	Tefluthrin	177.1 → 87.0	30	177.1 → 127.1	15
Naled	144.9 → 109.0	15	184.9 → 93.0	15	Teflubenzuron	197.0 → 135.0	30	197.0 → 142.0	25
Napropamide	271.0 → 72.1	15	128.0 → 72.1	5	Terbufos	230.9 → 129.0	20	230.9 → 175.0	10
Nitrofen	202.0 → 139.1	20	282.9 → 253.0	10	Terbufos sulfone	264.0 → 97.0	25	199.0 → 97.0	20
<i>o,p'</i> -DDD	235.0 → 165.2	20	237.0 → 165.2	20	Tetrachlorvinphos	330.8 → 108.9	15	328.8 → 108.9	15
<i>o,p'</i> -DDE	246.0 → 176.2	30	248.0 → 176.2	30	Tetradifon	158.9 → 111.0	20	353.8 → 226.8	10
<i>o,p'</i> -DDT	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	Thiamethoxam	212.0 → 139.0	15	212.0 → 125.0	10
Omethoate	155.9 → 110.0	5	155.9 → 79.0	20	Thionazin	143.0 → 79.0	10	175.0 → 79.0	10
Oxadixyl	163.0 → 132.1	5	232.9 → 146.1	10	Triadimefon	208.0 → 181.1	5	208.0 → 111.0	20
Oxamyl	98.0 → 58.0	10	145.0 → 71.9	20	Triadimenol	168.0 → 70.0	10	128.0 → 65.0	25
<i>p,p'</i> -DDD	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	Triazophos	257.0 → 162.1	5	161.2 → 134.2	5
<i>p,p'</i> -DDE	315.8 → 246.0	15	246.1 → 176.2	30	Trichlorfon	145.0 → 109.0	12	109.0 → 79.0	10
<i>p,p'</i> -DDT	235.0 → 165.0	20	237.0 → 165.0	20	Triflururon	139.0 → 75.0	30	139.0 → 111.0	15
Parathion	290.9 → 109.0	10	138.9 → 109.0	5	Trifluralin	305.9 → 264.0	5	290.0 → 248.0	5
Parathion-methyl	262.9 → 109.0	10	232.9 → 109.0	10	Uniconazole	234.1 → 137.0	15	234.1 → 165.1	10
Penconazole	248.0 → 192.1	15	248.0 → 157.1	25	Vamidothion	141.9 → 78.9	10	145.0 → 87.0	5

참고: 여러 인공물이 포함된 분석물질의 경우, 가장 반응이 높은 물질을 분석하고 정량하였습니다.

결과 및 토의

회수율

표 4는 각각 0.05와 0.5mg/kg일 때 담배 시료 3회를 반복 분석한 회수율 평균을 나타냅니다. 두 농도에서 농약의 95%가 70~120%의 우수한 회수율을 나타냈습니다. 평균 회수율 70~120%와 RSD ~ 20%는 잔류농약 분석에서 널리 사용되는 검증 기준이지만 분석 목적에 따라 다른 기준을 사용하고 타당성을 검증해야 합니다. 예를 들어, 농약 데이터 프로그램(PDP)은 PDP 시료 분석에 사용한 분석법에 평균 50~150%의 회수율을 요구합니다[9]. PDP의 주된 목적이 공개 데이터를 제공하고, 다중 잔류물 분석법에 최대한 많은 농약을 포함하는 것이 좋기 때문입니다.

만약 일관성이 있을 경우(RSD ~ 20%), 회수율이 70~120% 범위에서 벗어난 일부 화합물도 QuEChERS로 분석할 수 있으나 특별한 주의가 필요합니다. 캡탄, 클로로탈로닐, 다이플루벤주론, 폴펫 등의 화합물은 염기에 민감하고 아세트나이트릴에서도 불안정합니다. 이러한 물질은 염기성 화합물(높은 pH)이 있는 경우 분해되는 경향이 있으며, 분석 중에 매트릭스 회수율과 정밀도 면에서 문제를 일으킵니다. 이 연구에서는 사용하지 않았지만, 캡탄-d6과 폴펫-d4 등의 내부 표준물질을 검토하는 것이 좋습니다[10]. 특히, 주입 횟수가 40회 이상으로 오랜 시간이 걸리는 배치에서 회수율을 제어하고 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있습니다. Benfuracarb과 Carbosulfan 등의 화합물은 산에 민감하고 낮은 pH에서 분해됩니다.

표 4. 분석법 검증 데이터: 162개 농약의 직선성, 회수율(n = 3), %RSD(n = 3), LOD 및 LOQ

농약	직선성		회수율 및 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05mg/kg		0.5mg/kg			
	직선 범위 (mg/kg)	R ²	회수율 (%)	%RSD	회수율 (%)	%RSD		
3-Hydroxycarbofuran	0.01-2	0.9958	95.26	11.98	106.21	6.17	0.0416	0.1388
Acephate	0.01-2	0.9973	78.95	9.89	76.12	4.11	0.0036	0.0121
Acetamiprid	0.01-2	0.9985	101.3	2.34	107.03	2.11	0.0074	0.0246
Acibenzolar-S-methyl	0.01-2	0.9976	88.61	0.48	98.16	1.65	0.0014	0.0045
Alachlor	0.01-2	0.9984	99.29	3.2	100.68	1.86	0.0015	0.0052
Aldrin	0.01-2	0.9997	92.71	0.93	105.2	0.86	0.002	0.0068
<i>alpha</i> -Endosulfan	0.01-2	0.9993	101.24	4.88	108.07	2.46	0.0026	0.0088
Azinphos-ethyl	0.01-2	0.9925	92.8	2.32	94.73	2.32	0.0018	0.0059
Azinphos-methyl	0.01-2	0.9942	103.94	5.11	88.6	0.57	0.0213	0.0711
Azoxystrobin	0.01-2	0.9977	104.3	6.05	108.05	1.68	0.0037	0.0125
Benalaxyl	0.01-2	0.9996	104.12	2.07	106.13	2.77	0.001	0.0034
Benfluralin	0.01-2	0.9796	86.6	3.81	85.13	2.57	0.0023	0.0077
Benfuracarb	0.01-2	0.9990	78.45	2.82	78.57	3.09	0.0023	0.0077
<i>beta</i> -Endosulfan	0.01-2	0.9993	103.62	5.35	105.88	1.83	0.0067	0.0223
Bifenthrin	0.01-2	0.9999	103.37	1.28	108.8	1.61	0.0026	0.0088
Bitertanol	0.01-2	0.9994	103.58	2.89	106.16	1.45	0.0027	0.0089
Bromacil	0.01-2	0.9992	96.42	1.63	101.98	1.86	0.0013	0.0044
Bromophos	0.01-2	0.9990	95.63	1.96	102.49	1.6	0.0012	0.0041
Butralin	0.01-2	0.9764	86.01	2.22	84.08	2.05	0.0025	0.0083
Cadusafos	0.01-2	0.9990	94.92	5.19	100.05	2.46	0.0026	0.0086
Captafol	0.01-2	0.9991	94.37	22.53	74.16	10.38	0.0222	0.0739
Captan	0.01-2	0.9954	77.23	3.74	79.66	9.92	0.0061	0.0204
Carbaryl	0.01-2	0.9991	98.84	0.78	102.09	2.79	0.0032	0.0107
Carbofuran	0.01-2	0.9967	113.25	13.81	107.89	1.65	0.0134	0.0446
Carbosulfan	0.01-2	0.9980	83.01	5.14	98.27	0.6	0.0018	0.0059
Chinomethionate (oxythioquinox)	0.01-2	0.9989	63.97	5.88	58.37	2.49	0.0017	0.0056
Chlorantraniliprole	0.01-2	0.9982	129.44	2.96	123.13	3.23	0.004	0.0132
Chlordane (<i>cis</i> -)	0.01-2	0.9994	94.74	7.3	105.68	2.6	0.0031	0.0103
Chlordane (<i>trans</i> -)	0.01-2	0.9995	97.11	2.41	105.74	1.86	0.0027	0.0091
Chlordimeform	0.01-2	0.9996	92.57	2.85	93.24	1.97	0.0026	0.0086
Chlorfenvinphos	0.01-2	0.9989	101.32	3.62	104.28	1.26	0.0011	0.0037
Chlornitrofen	0.01-2	0.9886	92.29	1.41	93.14	3.44	0.0039	0.0129
Chlorobenzilate	0.01-2	0.9996	101.61	1.95	107.34	1.65	0.0011	0.0037
Chlorothalonil	0.01-2	0.9958	31.84	15.52	46.19	3.11	0.0019	0.0065
Chlorpyrifos	0.01-2	0.9992	95.06	6.73	105.14	1.95	0.0025	0.0085
Chlorpyrifos-methyl	0.01-2	0.9982	94.51	3.18	100.01	1.85	0.0023	0.0076
Chlorthal-dimethyl (DCPA)	0.01-2	0.9996	99.72	3.62	106.3	1.58	0.0008	0.0027
Clomazone	0.01-2	0.9995	97.78	2.71	100.83	3.97	0.0014	0.0045
Cyfluthrin	0.01-2	0.9940	99.34	4.3	99.79	2.14	0.0014	0.0047
Cyhalothrin (<i>lambda</i>)	0.01-2	0.9931	96.48	3.61	95.36	0.57	0.0012	0.004
Cypermethrin	0.01-2	0.9927	103.83	5.85	101.93	1.04	0.0025	0.0083
Dazomet	0.01-2	0.9971	78.53	7.59	88.67	2.76	0.003	0.0099
DBCP	0.01-2	0.9999	86.41	0.64	93.17	6.56	0.0019	0.0062
Deltamethrin	0.01-2	0.9864	95.48	6.67	91.64	2.23	0.003	0.0101
Demeton-O	0.01-2	0.9991	107.06	10.43	101.67	2.54	0.0017	0.0057
Demeton-S	0.01-2	0.9980	94.01	6.46	98.75	2.47	0.002	0.0065
Demeton-S-methyl	0.01-2	0.9979	93.46	6.69	99.2	2.36	0.004	0.0133
Demeton-S-methyl sulfone	0.01-2	0.9945	90.44	4.22	86.32	3.97	0.0031	0.0103
Diazinon	0.01-2	0.9992	95.75	3.04	100.53	3.04	0.003	0.0099
Dichlorvos	0.01-2	0.9999	112.03	5.74	122.71	3.44	0.0037	0.0122

농약	직선성		회수율 및 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05mg/kg		0.5mg/kg			
	직선 범위 (mg/kg)	R ²	회수율 (%)	%RSD	회수율 (%)	%RSD		
Dicloran	0.01-2	0.9950	93.75	2.11	95.61	4.68	0.0028	0.0092
Dieldrin	0.01-2	0.9998	105.82	5.78	108.27	2.73	0.0043	0.0142
Difenoconazole	0.01-2	0.9985	105.12	2.14	108.8	1.27	0.0034	0.0115
Dimefox	0.01-2	0.9997	90.95	8.55	94.64	5.17	0.0036	0.0121
Dimetachlone	0.01-2	0.9998	99.98	5.29	105.32	1.69	0.003	0.01
Dimethoate	0.01-2	0.9960	97.04	5.59	98.46	0.61	0.003	0.0101
Dimethomorph (E)	0.01-2	0.9990	104.55	4.02	109.43	1.11	0.0017	0.0055
Dimethomorph (Z)	0.01-2	0.9997	105.95	3.4	113.19	2.29	0.0028	0.0093
Diphenamid	0.01-2	0.9996	101.55	4.29	105.3	1.21	0.0011	0.0036
Disulfoton	0.01-2	0.9984	92.8	1.86	99.38	2.75	0.0023	0.0075
Disulfoton sulfone	0.01-2	0.9965	94.79	5.19	99.66	0.95	0.0026	0.0088
Disulfoton sulfoxide	0.01-2	0.9976	105.45	8.03	104.96	8.06	0.003	0.01
Endosulfan-sulphate	0.01-2	0.9995	102.74	2.37	106.35	1.13	0.0009	0.0031
Endrin	0.01-2	0.9994	94.83	3.33	105.86	1.11	0.0039	0.0129
EPN	0.01-2	0.9946	96.29	3.99	97.99	2.26	0.0014	0.0048
Ethion	0.01-2	0.9959	97.75	4.41	101.84	2.27	0.0016	0.0052
Ethoprophos	0.01-2	0.9989	93.44	5.69	100.76	1.57	0.0033	0.0108
Famoxadone	0.01-2	0.9845	96.3	7.56	94.2	1.15	0.0039	0.0131
Fenamiphos (phenamiphos)	0.01-2	0.9991	99.23	3.11	102.83	1.86	0.0023	0.0075
Fenamiphos sulfone	0.01-2	0.9979	101.7	3.25	102.54	1.47	0.0013	0.0045
Fenamiphos-sulfoxide	0.01-2	0.9840	97.96	6.87	86.91	0.81	0.002	0.0067
Fenchlorphos (Ronnell)	0.01-2	0.9990	97.07	4.74	104.12	0.96	0.002	0.0065
Fenitrothion	0.01-2	0.9804	86.01	3.82	86.01	0.74	0.0026	0.0085
Fensulfothion	0.01-2	0.9874	113.76	2.77	120.81	3.12	0.0028	0.0094
Fenthion	0.01-2	0.9994	97.7	5.98	103.19	0.1	0.0024	0.0078
Fenthion sulfone	0.01-2	0.9979	93.67	6.96	97.65	2.82	0.0031	0.0102
Fenthion sulfoxide	0.01-2	0.9976	95.04	4.15	96.24	1.56	0.002	0.0066
Fenvalerate	0.01-2	0.9878	112.17	1.57	95.4	2.55	0.0072	0.0241
Flucythrinate	0.01-2	0.9959	106.16	2.37	106.38	2.89	0.0009	0.0031
Flumetralin	0.01-2	0.9904	90.29	5.57	93.81	1.97	0.0023	0.0076
Folpet	0.01-2	0.9906	75.72	5.77	71.03	8.01	0.0025	0.0082
Fonofos	0.01-2	0.9985	93.59	3.44	98.78	2.8	0.0017	0.0056
Formothion	0.01-2	0.9971	86.49	2.55	87.42	3.52	0.0029	0.0098
gamma-HCH (lindane)	0.01-2	0.9988	93.99	1.46	96.48	4.32	0.0013	0.0043
HCH (alpha-)	0.01-2	0.9991	94.48	2.64	100.32	3.89	0.0015	0.0049
HCH (beta-)	0.01-2	0.9981	97.69	3.91	98.73	3.95	0.0012	0.0039
HCH (delta-)	0.01-2	0.9990	96.07	3.67	97.4	4.18	0.0013	0.0043
Heptachlor	0.01-2	0.9967	89.21	3.27	98.28	2.77	0.0013	0.0043
Heptachlor epoxides (cis-)	0.01-2	0.9993	95.93	3.73	105.75	2.06	0.002	0.0066
Heptachlor epoxides (trans-)	0.01-2	0.9996	104.44	6.65	106.73	2.91	0.0037	0.0125
Heptenophos	0.01-2	0.9989	93.56	5.38	99.32	2.22	0.0029	0.0098
Hexachlorobenzene	0.01-2	0.9997	83.24	2.29	95.74	3.13	0.0015	0.0051
Indoxacarb	0.01-2	0.9998	106.45	3.22	115.42	1.11	0.003	0.0099
Iprobenfos	0.01-2	0.9968	96.43	3.84	100.83	1.52	0.0035	0.0117
Iprodione	0.01-2	0.9999	99.45	5.51	105.61	2.37	0.0025	0.0085
Isazophos	0.01-2	0.9988	97.65	2.42	98.61	5.92	0.0029	0.0096
Isopropalin	0.01-2	0.9822	87.37	1.75	87.92	1.55	0.0024	0.0081
Isoprothiolane	0.01-2	0.9996	101.5	1.29	106.6	1.06	0.0009	0.0029
Leptophos	0.01-2	0.9991	96.11	3.87	104	1.77	0.0016	0.0052
Malathion	0.01-2	0.9976	96.68	4.77	100.62	1.21	0.0021	0.007
Metalaxyl	0.01-2	0.9997	99.25	4.16	105.66	1.52	0.0026	0.0087

농약	직선성		회수율 및 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05mg/kg		0.5mg/kg			
	직선 범위 (mg/kg)	R ²	회수율 (%)	%RSD	회수율 (%)	%RSD		
Methamidophos	0.01-2	0.9985	64.8	9.05	72.27	3.05	0.004	0.0134
Methidathion	0.01-2	0.9980	94.26	2.82	98.29	1.07	0.0023	0.0075
Methiocarb	0.01-2	0.9993	97.78	4.25	102.84	1.89	0.0017	0.0057
Methiocarb sulfone	0.01-2	0.9973	92.5	2.96	100.65	1.07	0.0035	0.0118
Methomyl	0.01-2	0.9970	120.17	10.64	106.37	10.74	0.006	0.0201
Methoprene	0.01-2	0.9988	107.7	10.08	104.43	3.23	0.0179	0.0595
Methoxychlor	0.01-2	0.9970	93.03	1.39	94.25	5.39	0.0022	0.0072
Metolachlor	0.01-2	0.9991	97.92	2.1	103.27	1.29	0.0009	0.003
Mevinphos	0.01-2	0.9992	95.16	4.22	97.9	1.37	0.0058	0.0195
Mexacarbate	0.01-2	0.9991	99.65	4.42	101.16	3.76	0.0021	0.007
Mirex	0.01-2	0.9995	88.83	1.75	103.68	1.92	0.001	0.0032
Monocrotophos	0.01-2	0.9946	88	10.24	90.02	2.7	0.0052	0.0172
Myclobutanil	0.01-2	0.9997	103.08	1	106.29	1.24	0.0013	0.0044
Naled	0.01-2	0.9872	27.35	2.48	15.82	18.06	0.0019	0.0062
Napropamide	0.01-2	0.9995	101.99	1.08	105.75	1.08	0.0025	0.0083
Nitrofen	0.01-2	0.9924	93.4	2.75	94.42	1.19	0.0028	0.0095
o,p'-DDD	0.01-2	0.9997	101.75	0.8	110.48	1.03	0.001	0.0034
o,p'-DDE	0.01-2	0.9997	95.92	1.07	107.07	0.81	0.0015	0.0051
o,p'-DDT	0.01-2	0.9975	95.75	1.18	100	4.94	0.0021	0.007
Omethoate	0.01-2	0.9961	83.31	11.12	82.39	4.61	0.0037	0.0123
Oxadixyl	0.01-2	0.9995	106.24	3.18	106.29	1.77	0.0015	0.0051
Oxamyl	0.01-2	0.9971	107.18	8.43	96.25	5.86	0.0207	0.0689
p,p'-DDD	0.01-2	0.9991	105.79	2.1	109.09	1.4	0.001	0.0032
p,p'-DDE	0.01-2	0.9990	158.52	6.65	111.94	2.2	0.0105	0.035
p,p'-DDT	0.01-2	0.9967	100.53	3.45	95.5	6.79	0.0036	0.0119
Parathion	0.01-2	0.9754	88.29	3.98	86.33	1.52	0.003	0.0099
Parathion-methyl	0.01-2	0.9863	87.19	4.1	88.47	3.18	0.0028	0.0094
Penconazole	0.01-2	0.9994	100.09	3.94	103.44	0.47	0.0018	0.0059
Pendimethalin (penoxaline)	0.01-2	0.9769	82.87	3.16	83.8	1.8	0.003	0.0099
Permethrin	0.01-2	0.9993	102.01	0.87	107.26	1.24	0.002	0.0066
Phorate	0.01-2	0.9978	94.43	3.97	98.14	2.82	0.0029	0.0095
Phosalone	0.01-2	0.9986	96.62	2.4	100.12	1.4	0.0012	0.0039
Phosphamidon (E)	0.01-2	0.9971	93.1	13.39	98.58	3.89	0.0012	0.0041
Phosphamidon (Z)	0.01-2	0.9972	97.94	4.64	98.44	2.45	0.0015	0.005
Piperonyl butoxide	0.01-2	0.9996	110.28	1.59	106.4	2.06	0.0023	0.0075
Pirimicarb	0.01-2	0.9997	101.58	1.97	103.44	1.41	0.0014	0.0047
Pirimiphos-methyl	0.01-2	0.9981	95.16	4.76	101.25	1.21	0.0017	0.0058
Profenofos	0.01-2	0.9988	98.56	2.31	104.9	1.83	0.0024	0.0082
Propoxur	0.01-2	0.9993	97.23	4.97	103.62	1.99	0.0026	0.0087
Prothiofos	0.01-2	0.9989	97.98	1.05	103.32	1.17	0.0016	0.0052
Pyrazophos	0.01-2	0.9970	99.63	1.98	100.77	1.4	0.0015	0.005
Quinalphos	0.01-2	0.9984	99.95	3.3	101.18	3.7	0.0041	0.0138
Quizalofop-p-ethyl	0.01-2	0.9988	102.46	4.23	107.96	1.99	0.0014	0.0048
Schradan	0.01-2	0.9939	94.61	7.7	85.95	3.14	0.0023	0.0076
Tefluthrin	0.01-2	0.9996	101.33	1.27	105.38	3.87	0.0014	0.0048
Teflubenzuron	0.01-2	0.9996	95.89	6.64	99.87	5.37	0.0016	0.0052
Terbufos	0.01-2	0.9965	92.01	5.13	97.03	3.05	0.0024	0.0079
Terbufos sulfone	0.01-2	0.9972	91.68	4.51	100.41	2.53	0.0013	0.0042
Tetrachlorvinphos	0.01-2	0.9989	97.53	1.72	99.85	1.16	0.0025	0.0082
Tetradifon	0.01-2	0.9997	103.63	2.25	106.68	2.12	0.0008	0.0028
Thiamethoxam	0.01-2	0.9986	101.04	3.29	100.03	1.66	0.0018	0.006

농약	직선성		회수율 및 %RSD				LOD (mg/kg)	LOQ (mg/kg)
			0.05mg/kg		0.5mg/kg			
	직선 범위 (mg/kg)	R ²	회수율		회수율			
			(%)	%RSD	(%)	%RSD		
Thionazin	0.01-2	0.9988	94.57	5.34	100.92	2.39	0.0028	0.0094
Triadimefon	0.01-2	0.9994	97.77	3.36	103.18	2.13	0.002	0.0066
Triadimenol	0.01-2	0.9998	96.31	4.96	104.37	0.66	0.0017	0.0058
Triazophos	0.01-2	0.9976	101.33	1.78	101.32	2.38	0.0022	0.0073
Trichlorfon	0.01-2	0.9970	86.41	12	84.19	5.46	0.0042	0.0138
Triflumuron	0.01-2	0.9993	96.79	4.56	103.99	1.55	0.0031	0.0103
Trifluralin	0.01-2	0.9887	91.83	6.06	92.37	2.27	0.0034	0.0113
Uniconazole	0.01-2	0.9995	102.08	2.6	104.09	0.82	0.0025	0.0084
Vamidothion	0.01-2	0.9944	86.29	11.05	85.34	2.68	0.0024	0.0081

컬럼 백플러싱

GC/MS/MS 시스템은 Purged Ultimate Union(PUU)을 사용하고 그 구성은 그림 1과 같습니다. 백플러싱은 분석 후 5분이 지났을 때 PUU의 압력을 높이고 주입구 압력을 낮추어 수행했습니다. 이렇게 하면 컬럼의 흐름이 역전되어 고비점 매트릭스 성분들이 컬럼 헤드에서 주입구 분할 배출구를 통해 퍼지됩니다. PUU를 설치한 상태에서는 질량 분석기의 진공을 깨지 않고 주입구와 GC 컬럼 유지보수가 가능합니다. 그림 2는 5분간 백플러싱으로 분석 컬럼을 세척하고 담배 추출물에서 표적 분석물질의 주기 시간을 낮추었음을 보여줍니다.

이 연구를 진행하는 동안, 농축 담배 추출물 1 μ L을 200회 이상 GC/MS/MS 시스템에 주입하였고 그림 3과 같이 컬럼이나 MS 성능에 문제가 발생하지 않았습니다.

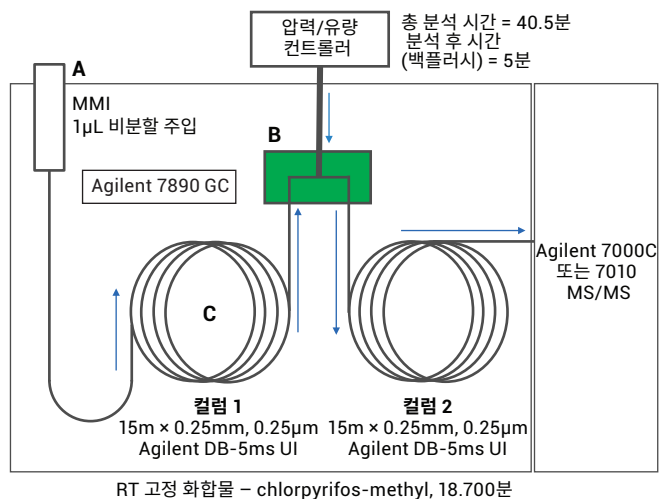


그림 1. 애질런트 담배 분석기의 하드웨어 다이어그램
MRM 분석에 사용한 GC/MS/MS 시스템은 A) 다중 모드 주입구, B) Purged Ultimate Union, C) Agilent J&W DB-5ms UI, 15m $\times$ 0.25mm, 0.25 μ m, GC 컬럼 2개로 구성되었습니다.

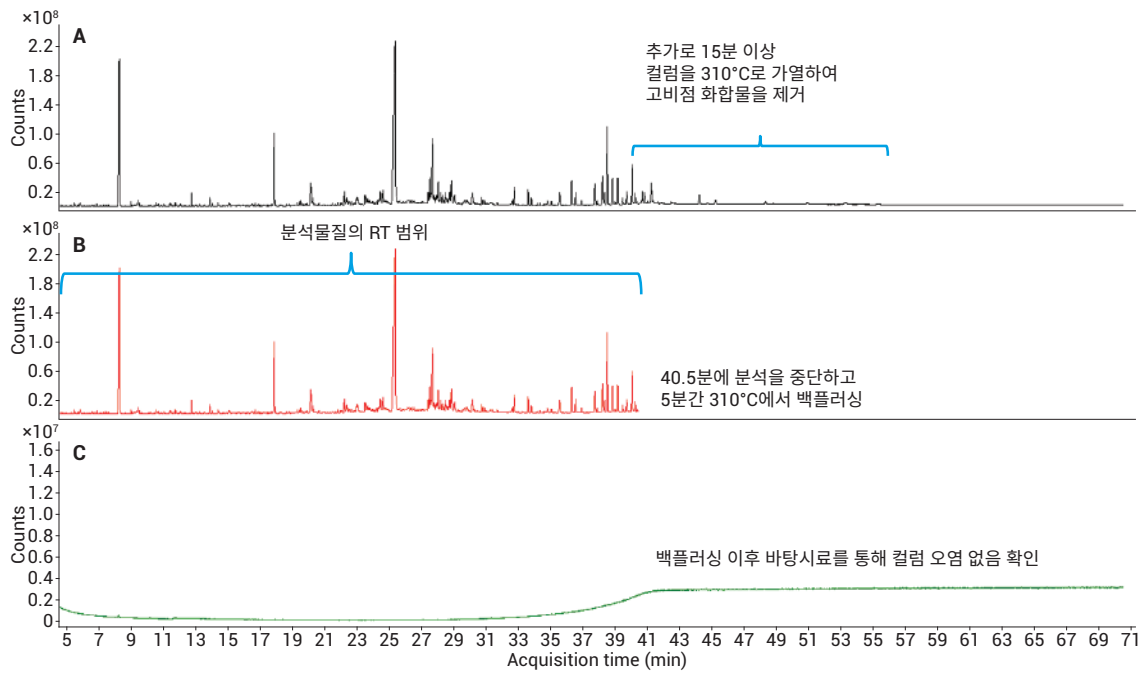


그림 2. 백플러싱으로 분석 컬럼을 세척하고 담배 추출물내 표적 분석물질의 주기 시간을 줄였습니다.

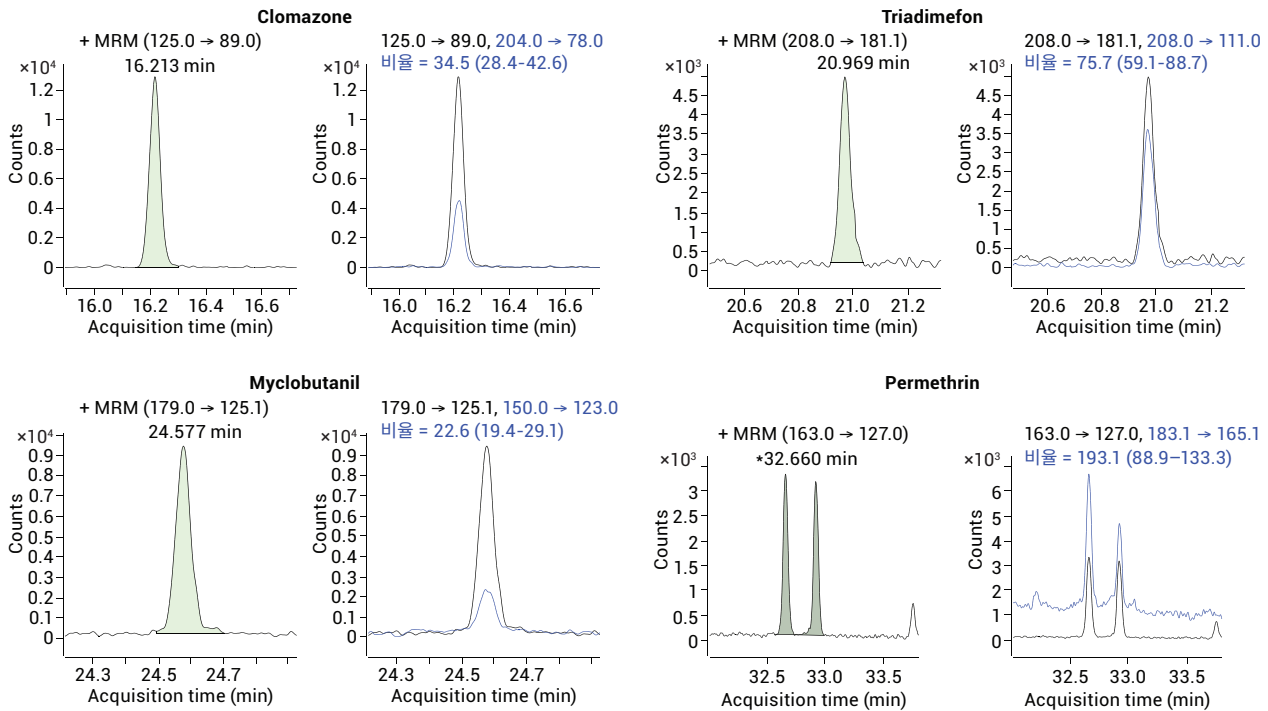


그림 3. 농축 담배 추출물 1μL을 200회 이상 주입한 후 0.01mg/kg에서 클로마존, 트라이아디메폰, 마이클로뷰타닐, 페르메트린의 크로마토그램

정확한 검량

8개의 검량 매트릭스 표준물질을 연속적으로 주입하고 상관 계수 값(R²)을 측정한 결과, 92% 이상이 0.99를 초과했습니다. 날레드, 트리플루랄린, 벤프루랄린, 파라티온-메틸, 페니트로티온, 이소프로팔린, 펜다이메탈린, 펜셀포티온, 클로르나이트로펜, 페나미포스-숑폭시드, 펜발러레이트, 델타메트린, 파목사돈의 R² 값은 0.98~0.99입니다. 파라티온과 부트랄린의 R² 값은 0.97~0.98입니다. 그림 4는 담배에서 일반적으로 검출되는 농약 6개에 대해 담배 매트릭스에서 얻은 검량선입니다. 여기서는 트라이아디메폰, 메타락실, 아이소프로티올레인, 클로마존, 아세트아미프리트, 사이플루트린이 해당합니다.

유기인산염을 포함한 일부 농약은 용매에서 분해됩니다. 이런 농약의 경우 순수한 고체상 표준물질로 보관하는 것이 좋습니다. 직선성을 개선하기 위해 시기 적절하게 희석하여 분석하는 것이 좋습니다. 이 연구의 현재 MS 게인 요소 설정은 10입니다. 필요한 경우, 직선 범위를 넓히기 위해 낮출 수도 있습니다.

MRL보다 훨씬 낮은 LOQ

LOD 및 LOQ 계산은 EPA 모델을 따르는데, 99% 신뢰도에서 t-값을 사용하여 반복 주입했습니다[11]. 본 연구에서는 알려진 저농도의 농약을 추가한 담배 매트릭스 바탕시료를 7회 반복 주입하여 분석하고 LOD와 LOQ를 계산했습니다. 모든 162개 농약의 LOQ는 ACAC에서 발표한 GRL보다 매우 낮았습니다[1].

모든 162개 농약을 GC/MS로 분석하여 더 낮은 LOQ를 얻을 수도 있지만, 일부 농약은 LC/MS를 사용하는 것이 좋습니다. 다이플루벤주론, 테플루벤주론, 트리플루무론 등의 벤조일우레아 살충제, 벤프루라카, 카르바릴, 카보퓨란, 3-h-하이드록시카보퓨란, 카포살판, 메티오카브, 메토밀, 옥사밀, 피리미카브 등의 카르바산염 계열, 에세페이트, 아진포스-에틸/메틸, 다이메토에이트, 메타미도포스, 모노크로토포스, 날레드, 오메토에이트 등의 극성이 강하거나 그 외에 문제가 있는 유기 인산 화합물, 아세트아미프리트, 티아메톡삼 등의 네오니코티노이드 계열, 비할로겐화 피레드로이드 등이 이에 해당합니다.

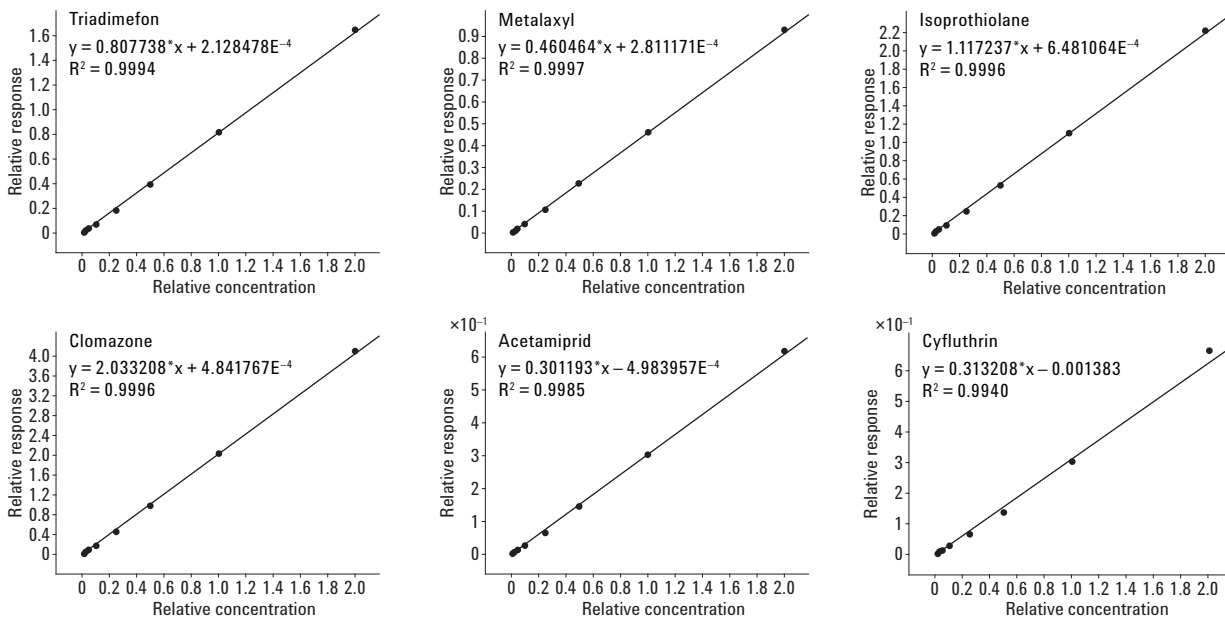


그림 4. 담배 시료내 대표 농약인 트라이아디메폰, 메타락실, 아이소프로티올레인, 클로마존, 아세트아미프리트, 사이플루트린에 대한 검량선

LOQ에 영향을 미칠 수 있는 기타 특징으로는 농약 안정성과 전자 이온화 사용시 특징적 전구이온이 없는 경우가 있습니다. 전자 이온화를 사용할 때 카타폴, 메토프렌과 같은 농약은 EI 스펙트럼이 조각화되어 있고 특징적 전구이온, 생성이온 또는 MRM 전이가 없어 LOQ에 영향을 미칩니다. 일부 농약에서 LOQ가 불량한 이유는 대개 '분해'가 원인입니다. 날레드와 트리클로르폰은 상온에서도 디클로르보스로 분해되기 때문에 이 세 가지 농약을 함께 분석하고 디클로르보스만 사용하여 정량하는 경우가 있습니다. 테플루벤주론은 3가지 주요 인공물로 분해되고 이 연구에서는 반응이 가장 높은 인공물만 분석했습니다. 캡탄은 EI 스펙트럼이 조각화되어 있을 뿐만 아니라 1,2,3,6-테트라하이드로프탈리미드로 분해되는 성향이 있어 LOD와 LOQ에 영향을 미칩니다.

우수한 RSD

그림 5A는 LOQ에 가까운 농도와 0.1mg/kg에서 각각 시료를 7회 연속 주입한 결과를 보여줍니다. 검사 대상 농약 162개 중에서 LOQ에 가까운 농도에서 159개가, 0.1mg/kg에서 161개가 15% 미만의 %RSD를 나타냈습니다.

그림 5B는 0.05와 0.5mg/kg 농도에서 계산한 양을 기준으로 일정한 %RSD 값에서 담배에서 검출된 농약 수를 나타냅니다. %RSD 값은 회수율 연구 시료를 3회 반복 주입하여 얻었고 각 시료를 GC/MS/MS에 한 번씩 주입했습니다. 검사한 162개 농약 중에서 0.05mg/kg일 때 160개 (98.8%)가, 0.5 mg/kg일 때 161개(99.4%)가 15% 미만의 %RSD를 나타냈습니다.

두 연구에서 반복성이 모두 우수하게 나타났으며, 가장 까다로운 분석물질인 오메토에이트, 아세페이트, DDT를 포함하고 있음에도 불구하고 농약의 95%에서 15% 미만의 RSD를 얻었습니다. *p,p'*-DDT와 메톡시클로르와 같은 일부 농약은 구조가 유사하고 GC 주입구에서 분해되어 신호 변동을 일으키는 것으로 알려져 있습니다. 이 경우, 적절한 분석물질별 ISTD를 최종 추출물에 첨가한 다음, 기기로 분석하여 신호를 표준화할 수 있습니다. *p,p'*-DDT의 경우, 라벨링 처리한 ISTD(¹³C₁₂-*p,p'*-DDT)를 추출 후에 첨가하면 분해와 기타 잠재적 GC 관련 문제를 비용 효율적으로 해결할 수 있습니다.

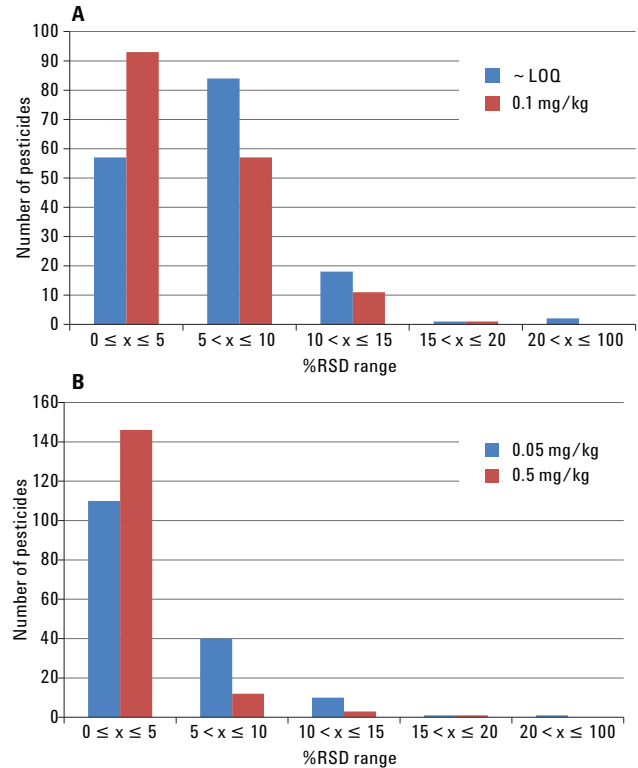


그림 5. 담배 시료에서 162개 농약의 %RSD 분포: (A) LOQ에 가까운 농도와 0.1mg/kg에서 시료 1개를 7회 연속 주입, (B) 0.05와 0.5mg/kg 농도에서 회수율 연구 시료를 3회 반복 주입

매트릭스 효과

일부 농약은 다른 매트릭스에서 일관적인 반응을 보였으나, 일부 농약은 매트릭스 강화/억제나 심지어 약간의 머무름 시간 차이로 각 매트릭스에서 다른 반응을 나타냈습니다. 0.1mg/kg로 첨가한 다이설포톤 숄폭시드, 포르모티온, 헵테노포스, 테플루트린을 프로브로 사용했습니다. 그림 6은 2개 국가의 3가지 담배 시료에서 매트릭스 효과를 나타냅니다

다. 다이설포톤 숄폭시드와 포르모티온은 담배 시료 1과 2에서보다 담배 시료 3에서 매트릭스 강화가 강하게 나타납니다. 다이설포톤 숄폭시드의 머무름 시간도 시료별로 달랐습니다. 헵테노포스와 테플루트린은 3가지 시료에서 모두 일관적 결과를 보여주었습니다. 그러므로 매트릭스 효과는 분석물질에 따라 다르며, 매트릭스에 일치하는 검량을 사용하여 정확한 정량 결과를 얻는 것이 중요합니다.

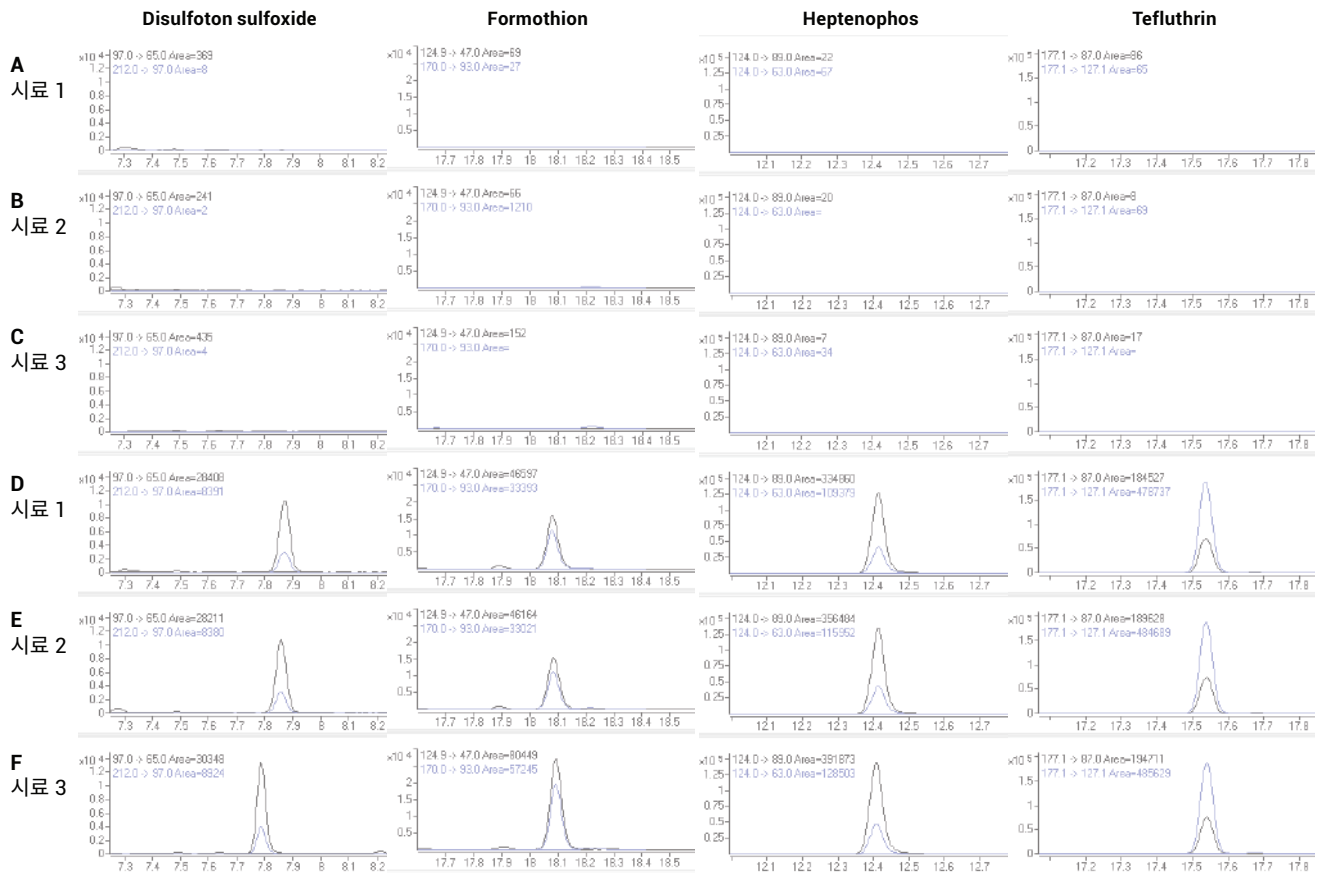


그림 6. 3개의 담배 시료에서 다이설포톤 숄폭시드, 포르모티온, 헵테노포스, 테플루트린의 크로마토그램. (A-C) 3가지 담배 시료의 매트릭스 바탕시료, (D-F) 3가지 매트릭스 바탕시료에 0.1mg/kg로 첨가

결론

담배의 농약 분석을 위한 Agilent 7000C Triple Quadrupole GC/MS/MS 분석기는 복잡한 매트릭스의 표적 농약 분석에 감도가 높고 견고한 도구입니다. 비활성 시료 경로와 GC 컬럼 백플러싱을 함께 사용할 때 본 시스템은 농약 검출 한계를 더 낮출 수 있습니다. 열 특성을 개선한 고감도 EI 추출기 이온화원은 담배 시료에서도 신뢰성 있는 미량 분석이 가능하며, Triple-Axis HED-EM 검출기는 HED-EM의 이중 축외 구조로 중성 노이즈를 낮춥니다. 이러한 기능들 덕분에 ACAC가 발표한 GRL 이하의 LOQ가 가능했습니다. 담배 시료에서 162개 농약의 92% 이상이 우수한 직선성($R^2 > 0.99$)을 나타냈고, 95% 이상이 우수한 분석 반복성(%RSD < 15%)을 보여주었습니다. Agilent Bond Elut QuEChERS Extraction 및 Dispersive Kit를 사용한 수정된 QuEChERS 분석법에서는 모든 검사 농약의 95%에서 70~120%의 우수한 회수율을 나타냈습니다.

감사의 글

도움을 주신 Cynthia Cai, Chunxiao Wang 및 Jianguo Ji (Agilent Technologies, Inc.)에게 감사 인사를 전합니다.

참고문헌

1. CORESTA Guide No. 1 - *The concept and implementation of CPA guidance residue levels*, July 2013. Agro-Chemical Advisory Committee (ACAC) of the Cooperation Center for Scientific Research Relative to Tobacco (CORESTA), Paris, France.
2. Anastassiades, M.; Lehotay, S. J.; Stainbahr, D.; Schenck, F. J. *J. AOAC Int.* **2003**, *86*, 412-431.
3. Lehotay, S. J.; de Kok, A.; Hiemstra, M.; Bodegraven, P. J. *J. AOAC Int.* **2005**, *88*, 595-614.
4. <http://www.quechers.com>
5. Zhao, L.; Schultz, D.; Stevens, J. Analysis of Pesticide Residues in Apple Using Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC Kits by GC/MS; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5990-4068EN, **2012**.
6. Meng, C-K. Improving Productivity and Extending Column Life with Backflush; Application brief, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5989-6018EN, **2006**.
7. Zhao, L.; Broske, A. D.; Mao, D.; Vickers, A. Evaluation of the Agilent Ultra Inert Deactivation for Active Compounds Analysis by GC; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5990-7380EN, **2011**.
8. Wylie, P. L.; Meng, C-K. A Method for the Trace Analysis of 175 Pesticides Using the Agilent Triple Quadrupole GC/MS/MS; Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5990-3578EN, **2009**.
9. www.ams.usda.gov/science/pdp
10. *Analysis of Captan and Folpet via QuEChERS and GCMS(CI) - Brief Description*. EU Reference Laboratory for Single Residue Methods, Fellbach, Germany.
11. *Analytical Detection Limit Guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits*, April 1996. Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program, Madison, WI, USA.

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다.
애질런트 제품에 대한 더 자세한 정보를 알아보시려면
www.agilent.com/chem을 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 문서에 포함된 오류나 이 문서의 제공, 이행 또는 사용과 관련하여 발생한 부수적인 또는 결과적인 손해에 대해 책임을 지지 않습니다.

이 발행물의 정보, 설명 및 사양은 사전 공지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc., 2015
2015년 4월 29일, 한국에서 인쇄

5991-5763KO

서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr



Agilent Technologies