

Agilent JetClean 자동 세척 이온화원을 이용하여 식품과 사료 중 농약 분석에서 감도와 재현성 유지

응용 자료

저자

Jessica Westland
Agilent Technologies, Inc.

개요

Agilent JetClean 자동 세척 이온화원을 사용 및 미사용한 Agilent 7010A 시리즈 QQQ GC/MS로 유기농 꿀 추출물 내 약 200종의 다양한 농약에 대해 분석하였습니다. 0.13mL/분의 연속 H₂ 유속에서 JetClean을 이용하여 크로마토그래피 피크 모양과 베이스라인을 개선하였으며, 특히 늦게 용리되는 보다 높은 분자량(MW)의 분석물질에 대해 더욱 개선하였습니다. 결과적으로 JetClean 사용 및 미사용 상태의 R² 값은 매우 비슷했습니다. 99% 신뢰 수준을 이용해 2.5ppb의 스파이킹된 꿀 추출물에 대한 10회 반복 측정으로부터 MDL을 계산하였습니다. JetClean을 사용한 대부분의 분석물질은 낮은 ppb MDL을 얻었으며, JetClean 미사용 시의 평균 MDL은 0.170ppb이고, JetClean 사용 시의 평균 MDL은 0.147ppb이었습니다. JetClean 사용 및 미사용 시, 2.5ppb에서 수행된 반복 측정은 비슷한 %RSD 값이 나타났습니다. 모든 결과는 MS 이온화원으로 낮은 연속 H₂ 흐름을 주입하면 농약 분석 과정 중 성능을 유지하기 위한 옵션으로 간주될 수 있음을 나타냅니다.



Agilent Technologies

서론

천여 종의 다양한 농약이 전 세계 농업에서 식품 및 식료품 재배를 위해 사용됩니다. 생산자들은 합리적인 가격의 식품 수요를 충족시키기 위해 농약을 사용해야 하며, 이로 인해 전 세계적으로 상품 중 잔류 농약 모니터링의 필요성이 높아지고 있습니다. 동시에 빠르고 쉽고 경제적이며 효과적이고 견고하고 안전한(QuEChERS) 분석법과 같은 간단한 시료 전처리 분석법이 식품 및 사료 시료 분석에 사용되고 있으며, 이는 종종 추출물 내에 상당량의 매트릭스를 남깁니다. 분석 실험실에서는 분석 농약 감응에 부정적인 영향을 미치며 결과적으로 이온화원 세척 필요성을 야기하는 이들 매트릭스 잔류물 때문에 어려움을 겪고 있습니다.

Agilent JetClean 자동 세척 이온화원(JetClean)은 수동 이온화원 세척 간의 시간을 줄이며, 동시에 감도와 재현성의 저하 없이 복잡한 시료를 분석할 수 있습니다[1]. JetClean 자동 세척 이온화원은 정밀하게 측정된 수소 가스(H_2) 흐름을 MS 이온화원으로 도입시키며, Agilent MassHunter Data Acquisition Software(B.07.05)로 이를 제어합니다. 적절한 H_2 유속(μL /분)은 이온화원, 렌즈 및 기타 구성 요소의 표면을 세척하기 위한 조건을 생성합니다. 이와 같은 조치는 안정적인 검출 환경을 유지하도록 도와주고 복잡한 매트릭스 내 감응 안정성을 제공합니다. JetClean은 2개의 작동 모드에서 사용 가능합니다.

- 수집 및 세척(즉 온라인) 모드: 분석 과정에서 H_2 를 지속적으로 도입합니다.
- Clean only(즉 오프라인) 모드: 실행 후 또는 시퀀스 후에만 H_2 를 도입합니다.

실험

시료 전처리

식품 중 잔류 농약 분석에 초점을 둔 많은 실험실들은 일상 분석에서 QuEChERS 분석법을 사용합니다[2,3]. 이 직관적인 시료 전처리 분석법은 단일 추출로 낮은 농도의 수백 종 농약을 분석할 수 있도록 합니다. 2개 세라믹 균질기를 이용하여 5g의 유기농 꿀 시료를 5mL의 물과 vortex 처리하였습니다. Acetonitrile(ACN) 10mL를 추가하고 2분 동안 시료를 vortex 처리하였습니다. QuEChERS EN 염(p/n 5982-5650)을 첨가하고 GenoGrinder 수직 진탕기에 2분간 뚜껑을 씌운 튜브를 방치한 후, 5분 동안 5,000rpm으로 원심분리했습니다. 꿀 추출물 6mL를 일반 과일 및 채소용 QuEChERS dSPE(p/n 5982-5056)로 옮겼습니다. 추출물을 2분간 vortex 처리하고 5,000rpm에서 5분 동안 원심분리했습니다[4].

기기

모든 분석은 Agilent 7693B 자동 시료 주입기와 Agilent 7010A QQQ GC/MS를 장착한 Agilent 7890B GC에서 수행하였습니다. 표 1은 GC 및 백플러시 파라미터를 보여주고, 표 2는 MS/MS 분석법 파라미터를 보여줍니다. GC는 4mm ultra inert, 비분할, 싱글 테이퍼, 유리솜 라이너(p/n 5190-2293)를 갖춘 멀티모드 주입구(MMI)로 구성됩니다. 중간 컬럼/실행 후 백플러시를 위해 주입구로부터 Purged Ultimate Union(PUU)을 통해 2개의 Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert 컬럼(15m × 0.25mm, 0.25 μm ; p/n 19091S-431 UI)을 연결하였습니다(그림 1).



그림 1. 최적의 MRM 응용을 위한 컬럼 구성

표 1. Agilent 7890B GC 분석법 조건

파라미터	값
MMI 주입 모드	고온 비분할
주입량	1 μL
주입구 온도	280°C
운반 가스	He, 일정 유속 1.00mL/분 (컬럼 2 = 1.20mL/분)
MS 이송 라인 온도	280°C
오븐 프로그램 (40분 분석법)	1분간 60°C 40°C/분의 속도로 120°C까지, 0분, 5°C/분의 속도로 310°C까지, 0분
PUU 백플러시 설정*	
타이밍	실행 후 1.5분간
오븐 온도	310°C
Aux EPC 압력	약 50psi
주입구 압력	약 2psi

*백플러시 조건은 이 응용 분석법을 위해 최적화되었습니다.

MS 수집 분석법 개발

Agilent MassHunter Pesticide & Environmental Pollutant Enhanced MRM Database(Rev. A.04.00)의 유기농 꿀 매트릭스 최적화 전이를 사용해, 195종 표적 농약 평가에 대한 MRM 분석법을 개발하였습니다(그림 2)[5]. 화합물별 탑 3개(가장 높은 감응) MRM을 선택하여 분석을 수행하였습니다.

표 2. Agilent 7010A MS/MS 파라미터

파라미터	값
전자 에너지	70eV
튜닝	atunes.eihs.tune.xml
EM gain	10
MS1 및 MS2 분해능	넓음
충돌 셀	1.5mL/분 N ₂ 및 2.25mL/분 He
정량/정성 전이	매트릭스 최적화
측정 시간	타임 세그먼트(TS)에 따라 다름*
이온화원 온도	300°C
사중극자 온도	150°C
세척 작동	수집 및 세척
H ₂ 유속(mL/분)	0.13mL/분**

* TS에서 약 5스캔/초의 스캔 속도를 성취하기 위해 각 TS 내 모든 측정 시간에 동일한 값(10 미만의 값은 설정되지 않음)을 주었습니다.

** H₂ 유속(mL/분)은 가능한 가장 낮은 유속으로 설정되었습니다.

Agilent JetClean 작동

MS 이온화원으로 도입된 H₂ 흐름은 먼저 EPC 모듈을 통과하였습니다. 애질런트의 차세대 혁신 기술인 JetClean 자동 세척 이온화원은 H₂ 흐름 제어를 MS로 이동합니다(그림 3). 이 응용은 JetClean의 수집 및 세척 작동 모드를 사용해 지속적인 온라인 세척을 수행하였습니다(그림 4~6). Agilent MassHunter 소프트웨어의 설정과 작동 과정은 간단하며, 모든 것은 MS 에서 제어 가능합니다.

A	B	C	D	E	F	G
1	Compound Name	CAS #	Target	My Target Compound List		
2	1 Phenol	108-95-2	Target	Create New Target List		
3	2 Dimefox	115-26-4	Target	Save Current Target List		
4	3 Dichlorobenzene, 1,2-	95-50-1	Target	Manage Target Lists		
5	4 DBCP (Dibromo-3-chloropropane, 1,2-)	96-12-8	Target	Add Compounds		
6	5 Ethiolate	2941-55-1	Target	Remove Compounds		
7	6 Methamidophos	10255-92-6	Target	Import CAS Numbers		
8	7 Dichlorvos	62-73-7	Target	Build MRM Table		
9	8 Trichlorfon	52-68-6	Target	Home		
10	9 Disulfoton-sulfoxide	2497-07-6	Target			
11	10 Phthalide	87-41-2	Target			
12	11 EPTC	759-94-4	Target			
13	12 Mevinphos, Z-	338-45-4	Target			
14	13 Mevinphos, E-	7786-34-7	Target			
15	14 Butylate	2008-41-5	Target			
16	15 Acephate	30560-19-1	Target			
17	16 Acenaphthene-d10	15067-26-2	Target			
18	17 Heptenophos	23560-59-0	Target			
19	18 Omethoate	1113-02-6	Target			
20	19 Thionazin	297-97-2	Target			
21	20 Propoxur	114-26-1	Target			
22	21 Demeton-S-methyl	919-86-8	Target			
23	22 Cycloate	1134-23-2	Target			
24	23 Ectenophos	13194-48-4	Target			
25	24 Naled	300-76-5	Target			
26	25 Bendicarb	22781-23-3	Target			
27	26 Trifluralin	1582-09-8	Target			
28	27 Benfluralin	1861-40-1	Target			
29	28 Monocrotophos	6923-22-4	Target			
30	29 Cadusafos	95465-99-9	Target			
31	30 Phorate	298-02-2	Target			
32	31 BHC-alpha (benzene hexachloride)	319-84-6	Target			
33	32 Hexachlorobenzene	118-74-1	Target			

그림 2. Agilent P&EP MRM Enhanced Database(A.04.00)의 표적 화합물 목록의 상단 부분 스크린샷

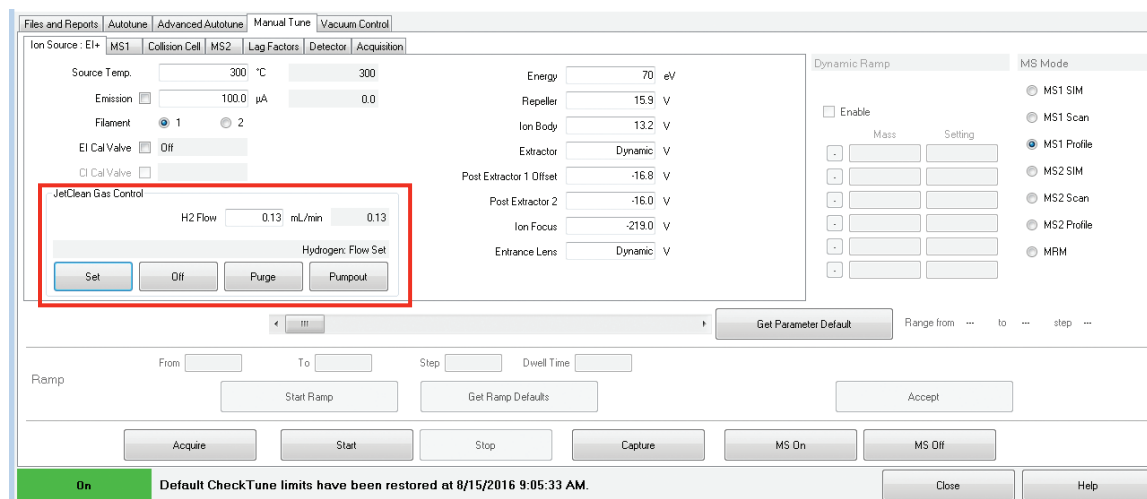


그림 3. Agilent MassHunter Data Acquisition QQQ MS Tune(B.07.05)과 Agilent JetClean Gas Control 뷰

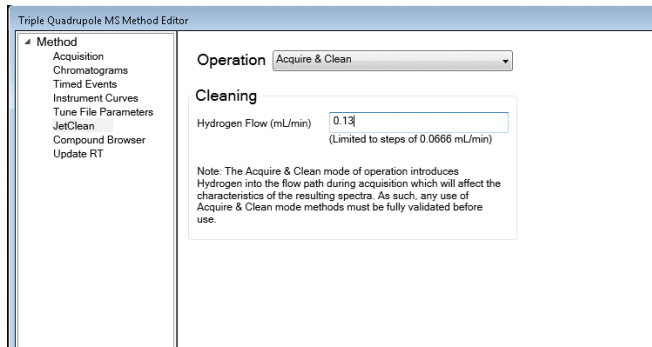


그림 4. Agilent MassHunter Data Acquisition QQQ MS Method Editor Jet Clean 설정(B.07.05) 뷰

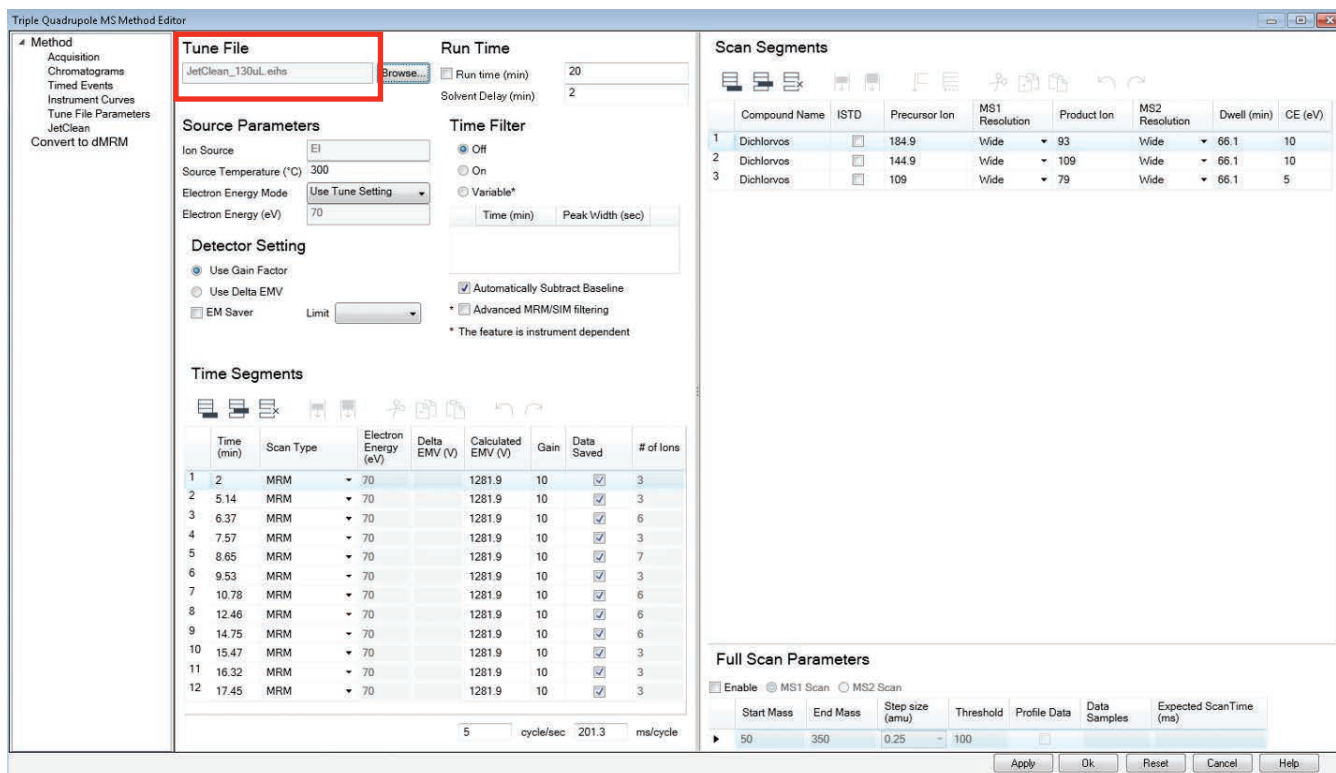


그림 5. Agilent JetClean Tune File이 로딩된 Agilent MassHunter Data Acquisition QQQ MS Method Editor Acquisition Tab(B.07.05) 뷰

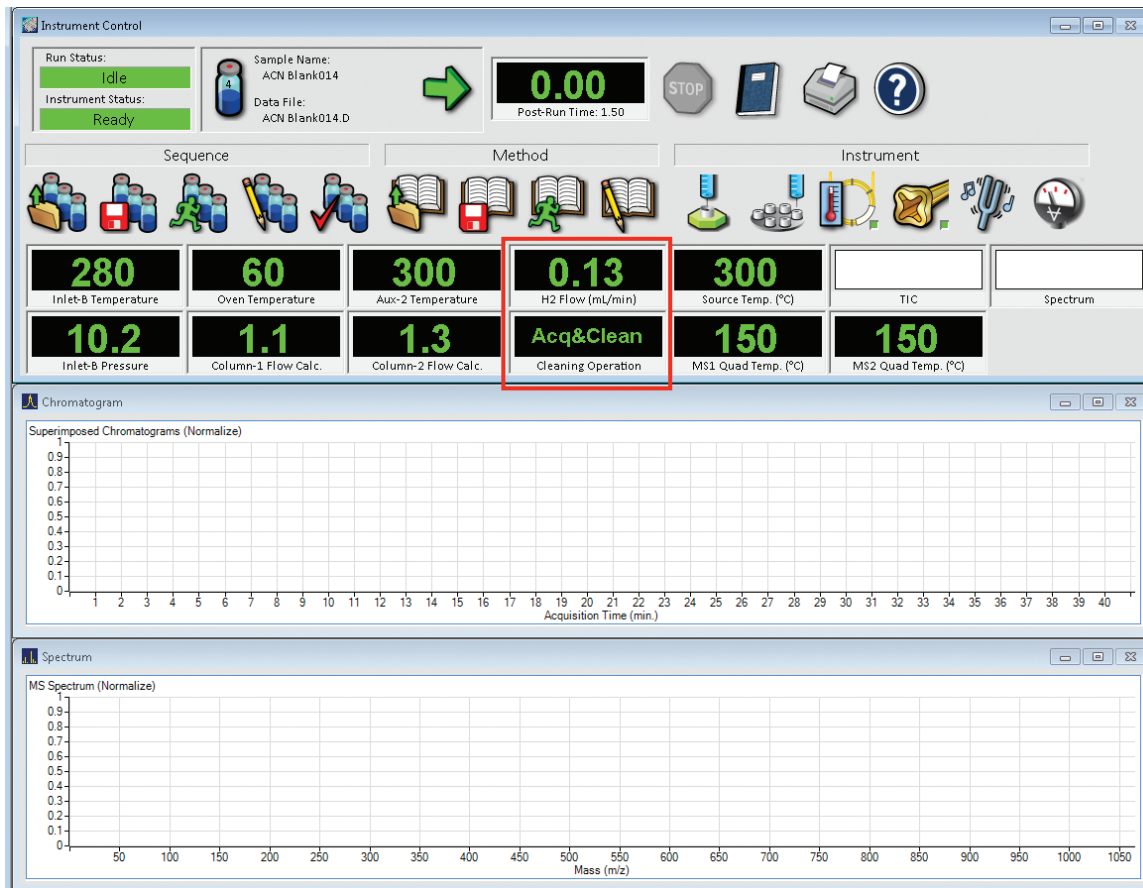


그림 6. JetClean 모니터와 Agilent MassHunter Data Acquisition Instrument Control(B.07.05) 뷰

크로마토그래피 성능

다음 크로마토그램(그림 7~13)은 약 2.5ppb의 유기농 꿀 (화합물별 서로 다른 농도)에 대한 40분간의 크로마토그래피 분석 과정에서 용리되는 분석물질들 보여줍니다. 크로마토그램은 JetClean 사용 및 미사용 시의 표적 화합물과 그들의 매트릭스 최적화 MRM 전이를 나타냅니다. 크로마토그램에서 볼 수 있듯이, JetClean을 사용하면 늦게 용리되는 높은 분자량(MW) 분석물질의 피크 모양과 베이스라인은 개선될 수 있습니다.

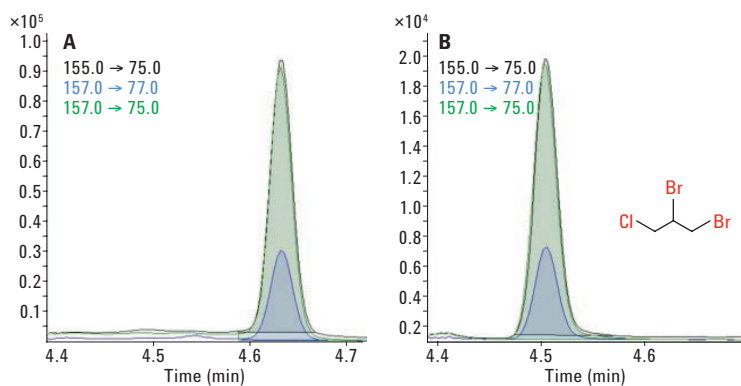


그림 7. DBCP(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

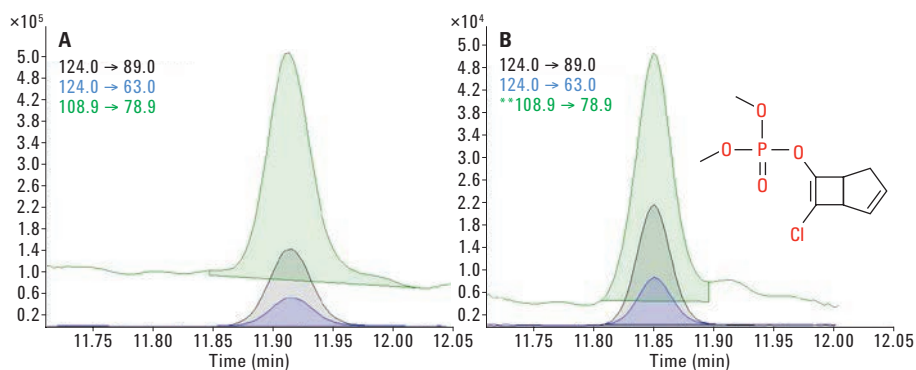


그림 8. Heptenophos(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

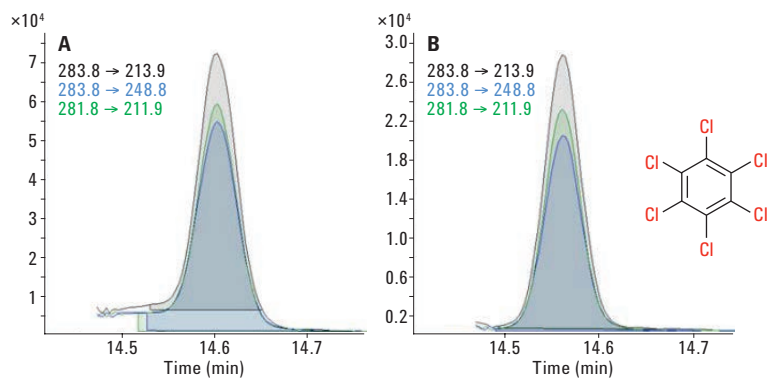


그림 9. Hexachlorobenzene(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

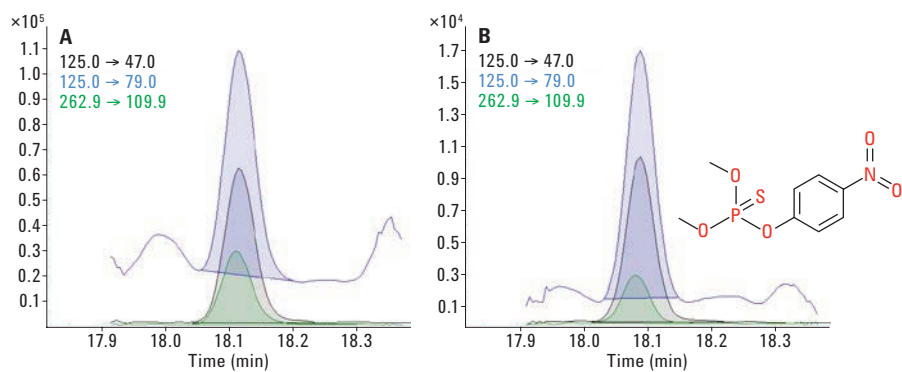


그림 10. Parathion-methyl(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

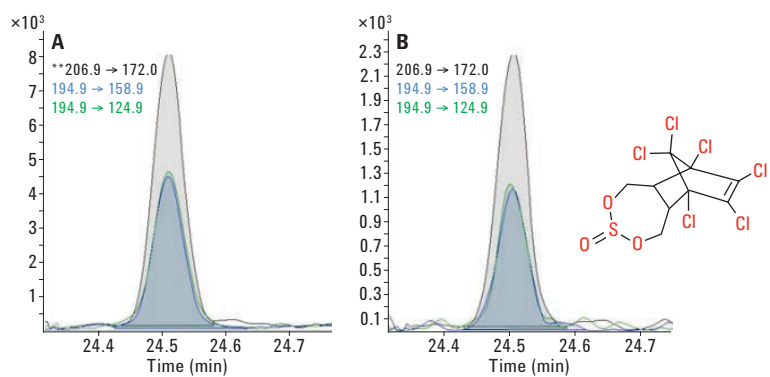


그림 11. Endosulfan-II(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

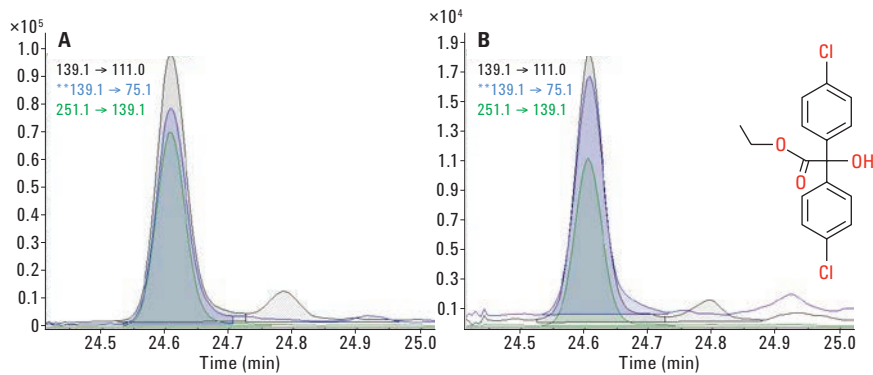


그림 12. Chlorobenzilate(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

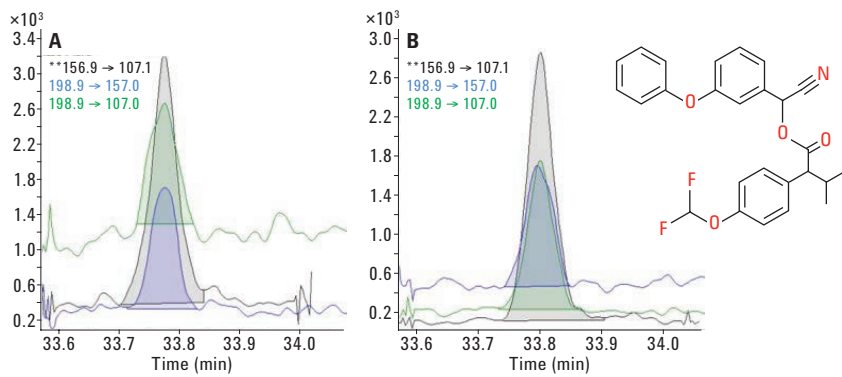


그림 13. Flucythrinate-I(유기농 꿀 내)의 크로마토그램 예시, Agilent JetClean 미사용(A), Agilent JetClean 수집 및 세척 모드에서 0.13mL/분 유속(B)

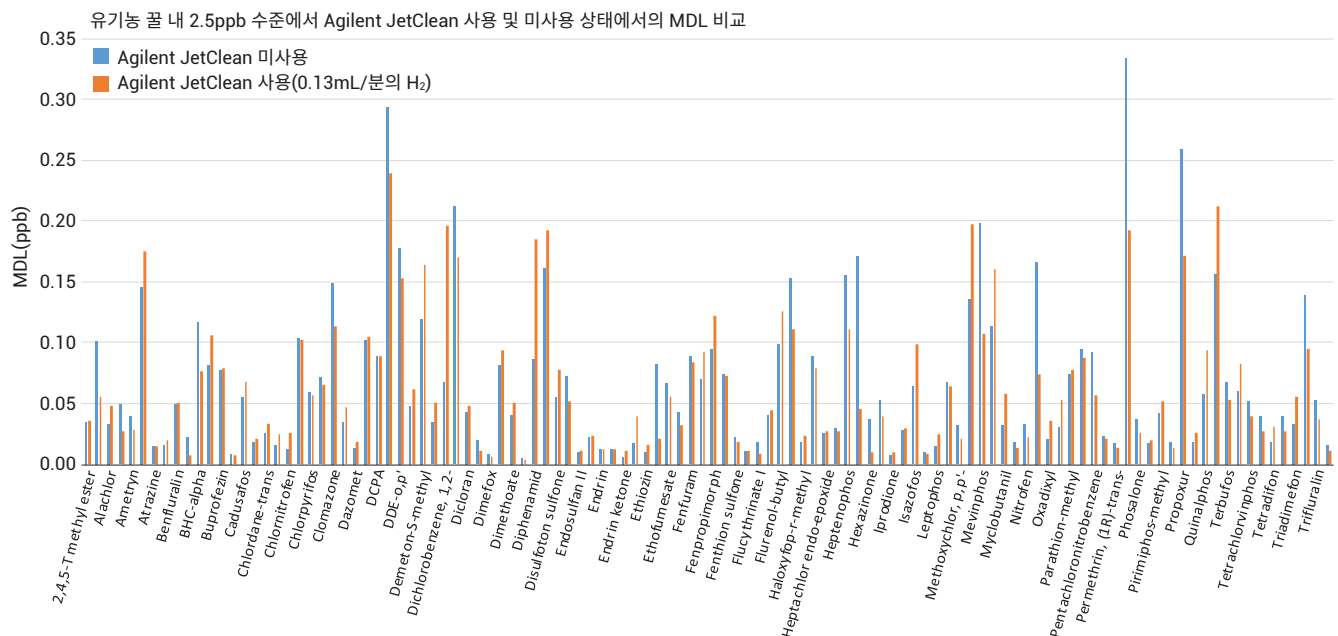


그림 14. 유기농 꿀 내 2.5ppb 수준에서 Agilent JetClean 사용 및 미사용 상태에서의 선택된 표적 화합물 MDL 비교

결과 및 토의

표 3에는 테스트된 다양한 농약의 대표 표적 분석물질에 대한 R^2 값과 통계적으로 얻은 분석법 검출 한계(MDL)가 나열되어 있습니다. 대부분 분석물질의 검량 범위는 0.12~50ppb이었지만, 일부 분석물질의 가장 낮은 농도는 배제되었습니다. 결과적으로 JetClean(0.13mL/분의 H_2 유속) 사용 및 미사용 상태의 R^2 값은 매우 비슷했습니다. 99% 신뢰 수준을 이용해 2.5ppb의 스파이킹된 꿀 추출물에 대한 10회 반복 측정으로부터 MDL을 계산하였습니다. JetClean(0.13mL/분의 H_2 유속)을 사용한 대부분의

분석물질은 보다 낮은 MDL을 얻었으며, JetClean 미사용 시의 평균 MDL은 0.170ppb이고, JetClean 사용 시의 평균 MDL은 0.147ppb이었습니다.

농약 분석에서 JetClean의 사용은 분석 과정 중 전체 분석물질의 감응을 감소시켰습니다(감응 감소의 정도는 화합물에 따라 다름). 감응이 감소되었다는 것을 관찰되었지만, 이는 분석물질의 신뢰성 있는 식별과 요구된 한계 이하의 정량에 영향을 끼치지 않았습니다. JetClean 사용 및 미사용 시, 2.5ppb에서 수행된 반복 측정은 비슷한 %RSD 값이 나타났습니다.

표 3. 2.5ppb 수준에서 유기농 꿀 내 선택된 표적 분석물질의 R^2 값 및 MDL

분석물질	R^2		%RSD		분석물질	R^2		%RSD	
	JetClean 미사용	JetClean 사용	JetClean 미사용	JetClean 사용		JetClean 미사용	JetClean 사용	JetClean 미사용	JetClean 사용
Aldrin	0.998	0.997	0.05	0.03	Flucythrinate I	0.998	0.992	0.02	0.01
Atrazine	0.998	0.997	0.01	0.02	Flurenol-butyl	0.997	0.997	0.10	0.13
Azinphos-ethyl	0.997	0.995	0.02	0.02	Genite	0.999	0.997	0.15	0.11
Benfluralin	0.998	0.994	0.05	0.05	Haloxypop-r-methyl	0.998	0.994	0.02	0.02
Butralin	0.997	0.991	0.01	0.01	Heptachlor	0.998	0.996	0.09	0.08
Cadusafos	0.998	0.996	0.06	0.07	Heptachlor endo-epoxide	0.997	0.992	0.03	0.03
Carboxin	0.997	0.994	0.02	0.02	Iprobenfos	0.997	0.993	0.05	0.04
Chlordane-trans	0.997	0.998	0.03	0.03	Iprodione	0.998	0.999	0.01	0.01
Chlornitrofen	0.998	0.997	0.01	0.03	Irgarol	0.998	0.997	0.03	0.03
Chlorpyrifos	0.998	0.994	0.06	0.06	Isazofos	0.997	0.993	0.06	0.10
Cloquintocet-mexyl	0.998	0.993	0.03	0.05	Methidathion	0.997	0.995	0.07	0.06
DCPA	0.997	0.994	0.09	0.09	Methoxychlor, <i>p,p'</i> -	0.998	0.996	0.03	0.02
DDD- <i>p,p'</i>	0.997	0.997	0.29	0.24	Metolachlor	0.998	0.990	0.14	0.20
DDE- <i>o,p'</i>	0.997	0.995	0.18	0.15	Mirex	0.997	0.995	0.11	0.16
DDT- <i>p,p'</i>	0.998	0.996	0.05	0.06	Myclobutanil	0.998	0.998	0.03	0.06
Dicloran	0.997	0.993	0.04	0.05	Napropamide	0.997	0.996	0.02	0.01
Dieldrin	0.997	0.994	0.02	0.01	Nitrofen	0.998	0.995	0.03	0.02
Dimethenamid-P	0.998	0.993	0.08	0.09	Oxadixyl	0.998	0.994	0.02	0.04
Dimethomorph I	0.999	0.995	0.00	0.00	Oxythioquinox	0.998	0.996	0.03	0.05
Disulfoton-sulfoxide	0.997	0.992	0.07	0.05	Parathion-methyl	0.997	0.995	0.07	0.08
Endosulfan sulfate	0.997	0.996	0.02	0.02	Pentachloronitrobenzene	0.997	0.997	0.09	0.06
Endrin	0.999	0.994	0.01	0.01	Pentoxazone	0.999	0.993	0.02	0.02
Endrin	0.999	0.994	0.01	0.01	Piperonyl butoxide	0.998	0.997	0.02	0.02
Endrin ketone	0.997	0.996	0.01	0.01	Profenofos	0.997	0.996	0.02	0.01
EPN	0.997	0.996	0.02	0.04	Pyrazophos	0.998	0.996	0.02	0.03
Ethiozin	0.997	0.992	0.01	0.02	Quinalphos	0.998	0.996	0.06	0.09
Ethofenprox	0.998	0.992	0.08	0.02	Tefluthrin	0.998	0.994	0.16	0.21
Ethofumesate	0.998	0.991	0.07	0.06	Terbufos	0.997	0.996	0.07	0.05
Fenitrothion	0.997	0.991	0.07	0.09	Terbufos sulfone	0.998	0.992	0.06	0.08
Fenpropimorph	0.997	0.995	0.10	0.12	Thionazin	0.998	0.994	0.04	0.03
Fenthion	0.998	0.995	0.07	0.07	Trifluralin	0.997	0.994	0.05	0.04
Fenthion sulfone	0.997	0.994	0.02	0.02	Triphenyl phosphate	0.997	0.993	0.02	0.01

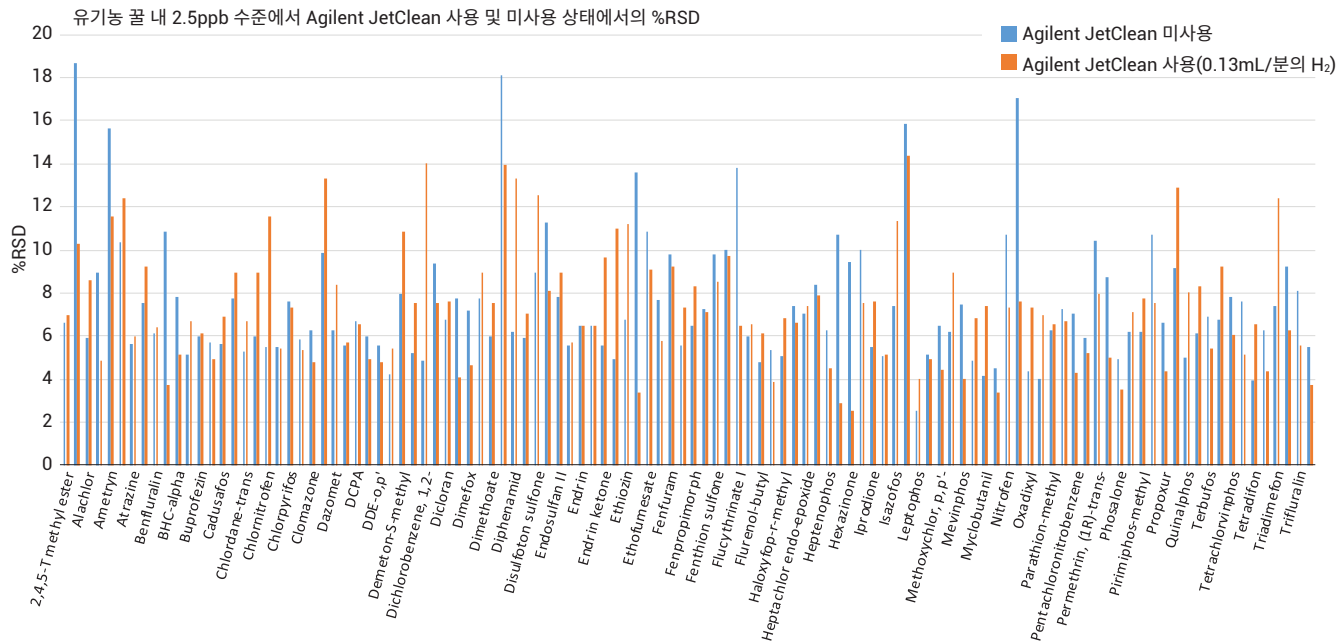


그림 15. 유기농 꿀 내 2.5ppb 수준에서 Agilent JetClean 사용 및 미사용 상태에서의 선택된 표적 화합물 %RSD

결론

Agilent JetClean 자동 세척 이온화원을 사용 및 미사용한 Agilent 7010 시리즈 QQQ GC/MS의 수집 및 세척 모드에서 유기농 꿀 추출물 내 약 200종의 다양한 농약에 대해 분석하였습니다(0.13mL/분의 연속 유속). 크로마토그래피 피크 모양과 베이스라인(늦게 용리된 높은 분자량의 화합물)의 개선, 유사한 R^2 값, 증가의 %RSD 및 낮은 ppb의 MDL 등은 MS 이온화원에서 낮은 연속 H_2 흐름을 사용하는 것은 농약 분석 과정 중 성능을 유지할 수 있는 옵션이라는 것을 나타냈습니다.

참고문헌

1. K. A. Anderson, et al. "Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses" *J. Chromatogr. A* **1419**, 89-98 (2015).
2. M. Anastassiades, et al. *AOAC Int.* **86**, 412-431 (2003).
3. S. J. Lehotay, K. Mastovská, A. R. Lightfield. *J. AOAC Int.* **88**, 615-629 (2005).
4. J. Westland, J. Stevens. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7303EN (2016).
5. Pesticides and Environmental Pollutants (P&EP) Standard MRM Database User's Manual G9250AA Rev. A.4.00, *Agilent Technologies*, publication number G3445-90040.

자세한 정보

이러한 데이터는 일반적인 결과를 나타냅니다. 애질런트의 제품 및 서비스에 대한 자세한 정보는 애질런트 웹사이트 (www.agilent.com/chem)를 방문하십시오.

www.agilent.com/chem

애질런트는 이 자료의 오류 또는 장비의 설치, 성능, 이 자료의 사용 등과 관련된 사고나 결과적 손상에 대해 법적 책임을 지지 않습니다.

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

© Agilent Technologies, Inc., 2016
2016년 9월 28일
한국에서 인쇄
5991-7342KO

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



Agilent Technologies