



저에너지 EI 이온화원과 새로운 고분해능 GC/Q-TOF를 이용한 식품 매트릭스 내 농약 및 기타 오염물질 스크리닝

응용 개요

저자

Kai Chen and Jennifer Sanderson
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA, USA

서론

식품 내 오염물질 스크리닝에 대한 수요 증가로 인해 효율적인 고감도 테크닉의 필요성이 대두되고 있습니다 [1]. 고분해능 GC/Q-TOF는 GC로 분석 가능한 화합물에 대해 이러한 목적을 충족시키기 위해 탄생했습니다. 동일한 전체 스펙트럼 accurate mass 데이터는 시료 내 화합물에 대한 확실한 식별을 가능케 하며, 정량 기능을 통해 엄격한 잔류 허용 기준(MRL) 요건을 충족시킵니다. 저에너지 전자 충격(EI) 이온화 기능의 추가는 EI 질량 스펙트럼 내 분자 이온에 대한 보존 또는 확인 가능성을 증가시켜, 미지 물질에 대한 연구를 돕습니다. 이 실험에서는 새로운 고분해능, 저에너지 EI GC/Q-TOF를 이용하여 식품 매트릭스 내 농약과 기타 오염물질 스크리닝 방법을 다룹니다.



Agilent Technologies

실험

시료 전처리

균질화된 식품 원재료를 QuEChERS(EN) 키트로 추출하였습니다. 아보카도 추출물의 클린업은 EMR—Lipid dSPE 및 건조 파우치를 이용하였습니다. 브로콜리 추출물은 색소 매트릭스용 dSPE를, 기타는 과일/채소용 dSPE를 이용해 클린업하였습니다. 분석법 평가를 위해 140종 이상의 농약 혼합물을 유기농 매트릭스에 스파이킹하였습니다. 오염물질 스크리닝은 비유기농 식품 추출물에서 수행하였습니다.

기기 분석

컬럼 중간 백플러시 시스템(그림 2)을 장착한 Agilent 7250 GC/Q-TOF 시스템(그림 1)을 이용해 데이터를 수집하도록 머무름 시간 고정 분석법을 설정하였습니다. 표 1은 작동 파라미터를 보여줍니다.



그림 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 시스템.

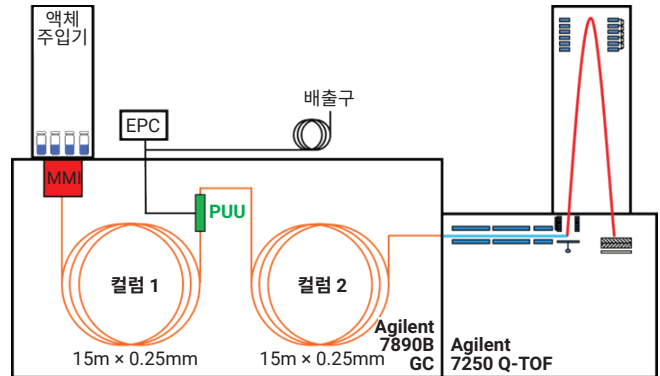


그림 2. 컬럼 중간 백플러시 시스템.

표 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 운용 조건.

파라미터	값
컬럼(각각 2개)	Agilent HP-5 MS UI, 15m × 0.25mm, 0.25µm 필름
주입구	MM1, 4-mm UI liner single taper w wool
주입	2µL, 냉각 비분할
운반 가스	헬륨
주입구 유속(컬럼 1)	~1mL/분 (9.143분에 고정된 Chlorpyrifos-methyl)
PUU 유속(컬럼 2)	컬럼 1 유속 + 0.2mL/분
오븐 프로그램	1분간 60°C 40°C/분~170°C, 0분, 10°C/분~310°C, 3분
백플러시 조건	5분(분석 후) 310°C(오븐) 50psi(Aux EPC) 2psi(주입구)
이송 라인 온도	280°C
이온화원	EI, 70eV, 15eV
이온화원 온도	280°C(70eV) 250°C(15eV)
사중극자 온도	180°C
스펙트럼 수집	45~650m/z 5스펙트럼/초(70eV)

데이터 분석

데이터 처리에는 SureMass를 포함한 Agilent MassHunter Data Analysis Software B.08.00을 사용했습니다.

농약 표적 스크리닝(정량 및 정성 워크플로 조합)은 상업용 GC/Q-TOF 농약 라이브러리 [2]를 기반으로 하였으며, 여기에는 850종 이상 화합물의 accurate mass 스펙트럼과 머무름 시간이 포함되어 있습니다.

기타 오염물질의 비표적 스크리닝은 NIST GC/MS 라이브러리를 기반으로 하였습니다.

결과 및 토의

식품 매트릭스 및 농약

그림 3은 다양한 식품 매트릭스의 복잡성이 이 연구 TIC에 반영되었음을 나타냅니다. 분석법 평가를 위해 스파이킹된 농약은 organochlorines, organophosphorus, carbamates, triazoles, pyrethroids 등이 대표적입니다.

분석법 반복성

그림 4와 5는 10ng/mL 농도로 스파이킹된 모든 식별된 화합물의 머무름 시간과 감응에 대한 반복성(6회 반복)을 보여줍니다.

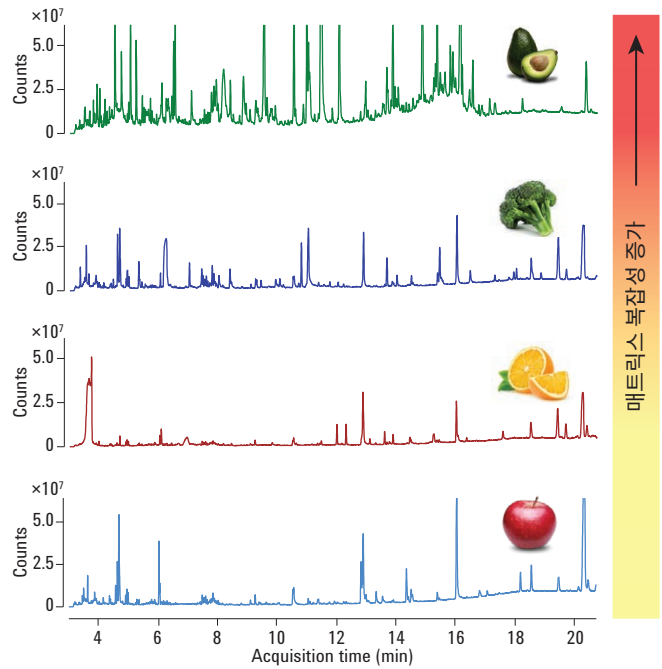


그림 3. 각 농약을 10ng/mL로 스파이킹한 유기농 식품 매트릭스의 총 이온 크로마토그램.

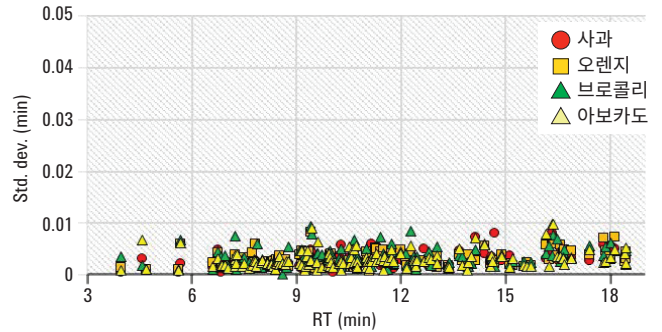


그림 4. 머무름 시간 재현성($SD \leq 0.01$ 분).

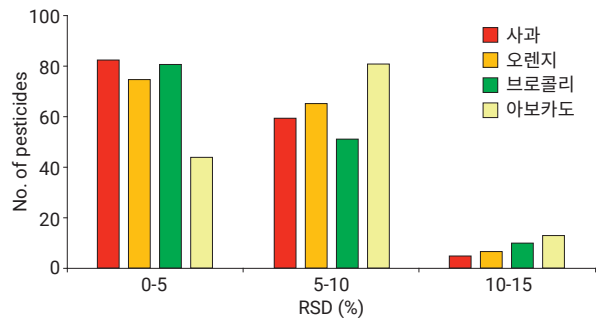


그림 5. 식품 매트릭스 내 농약 감응의 RSD%.

매트릭스 보정 검량

SureMass를 아보카도의 정량, 다중농도 매트릭스 보정 검량(각 농도에서 3회 반복)에 사용하여 표적 농약의 85%가 넘는 수율이 나타났으며, 5~500ng/mL의 범위에서 $R^2 \geq 0.99$ 의 선형 검량선을 얻었습니다. 나머지 농약의 대부분은 동일 농도 범위에서 $R^2 \geq 0.985$ 를 나타냈습니다. 그림 6은 여러 농약 그룹의 사례를 나타내고 있습니다.

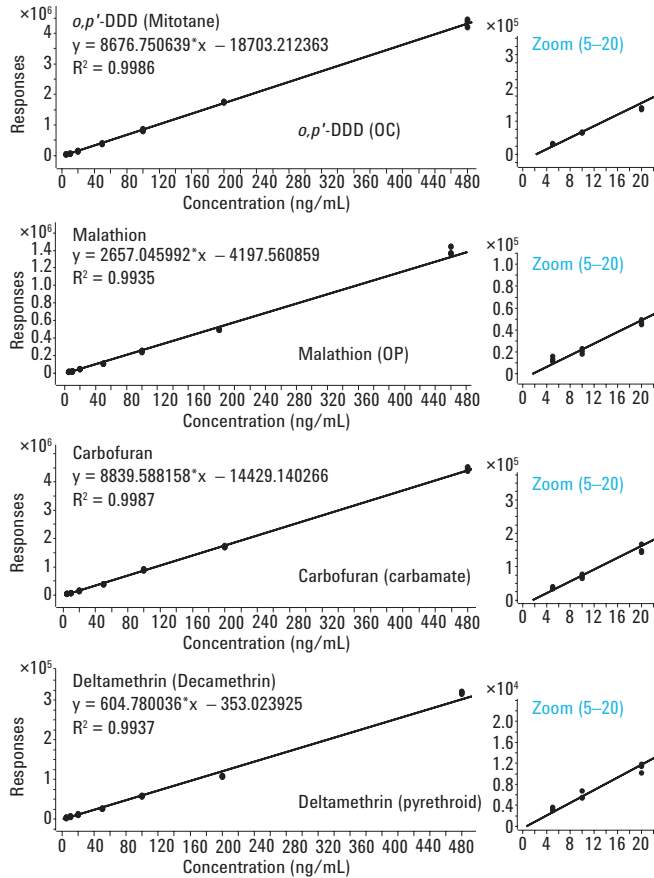


그림 6. 5~500ng/mL의 검량선.

질량 정확도

그림 7은 사례로 쓰인 농약의 넓은 농도 범위에서의 질량 정확도를 보여줍니다. 각 식품 매트릭스 내 검출된 모든 농약은 10ng/mL의 첨가 농도에서 ≤ 5 ppm의 질량 정확도로 측정되었습니다.

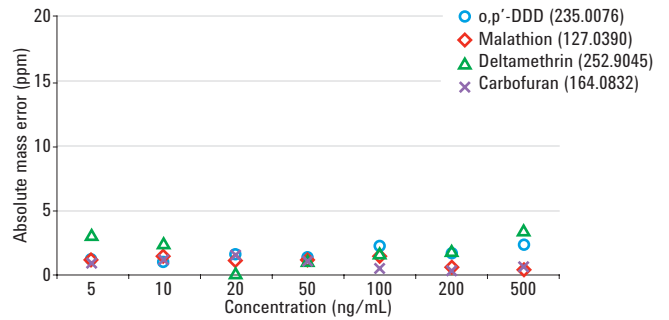


그림 7. 아보카도 매트릭스 내 5~500ng/mL의 사례로 쓰인 농약의 질량 정확도.

표적 스크리닝(정성 분석과 정량 분석 조합)

비유기농 식품 내 농약에 대한 표적 스크리닝은 accurate mass 농약 라이브러리에 사용하였습니다(표 2).

표 2. 비유기농 식품의 비표적 스크리닝 결과

매트릭스	식별된 농약*	농도(ppb)
사과	Boscalid (Nicobifen)	정성 분석만
	Fludioxonil	정성 분석만
	Pyraclostrobin	정성 분석만
	Pyrimethanil	정성 분석만
	TBZ/Thiabendazole	정성 분석만
오렌지	Carbaryl	6.5
	Propiconazole(I & II)	정성 분석만
	Pyrimethanil	정성 분석만
	TBZ/Thiabendazole	정성 분석만
	브로콜리	(1R)-cis-Permethrin
(1R)-trans-Permethrin		30.6
Azoxystrobin		878 (>500)
Boscalid(Nicobifen)		정성 분석만
Dimethomorph(E)		535 (>500)
Fludioxonil		정성 분석만
Pentachlorobenzonitrile		정성 분석만
Pyraclostrobin		정성 분석만
TBP/Tributylphosphate		정성 분석만
λ-Cyhalothrin		43.0

* 식별 기준(조각으로 탐색): 질량 오류 <5ppm(≥이온 2개), RT ≤0.1분, S/N ≥3.
정성 분석만 = 정성 스크리닝만, 검량에는 표준물질 사용 불가능.

비표적 스크리닝

기타 오염물질의 비표적 스크리닝은 SureMass 피크 검출 후 NIST 라이브러리 매칭을 통해 수행하였습니다. 저에너지 EI 스펙트럼은 분자 이온의 확인을 도왔습니다(그림 8).

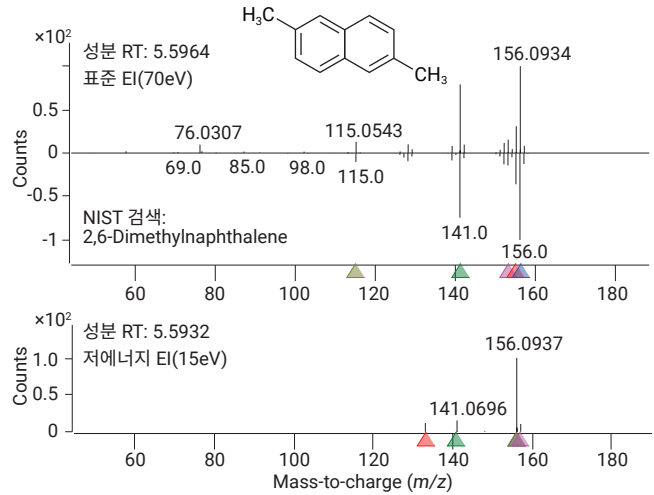


그림 8. 비유기농 브로콜리 추출물의 비표적 스크리닝 사례 결과.

결론

- Agilent 7250 GC/Q-TOF는 다양한 식품 매트릭스 내 농약 스크리닝에 성공적으로 사용되었습니다.
- 안정적인 RT, 재현성 있는 감응, 훌륭한 질량 정확도로 결과의 확실성이 개선되었습니다.
- 매트릭스 보정 검량을 위해 넓은 선형 감응 범위를 성취하였습니다.
- 저에너지 티는 비표적 스크리닝이 원활하게 진행되도록 합니다.

참고 문헌

1. N. Belmonte-Valles, *et al.* "Analysis of pesticides residues in fruits and vegetables using gas chromatography-high resolution time of flight mass spectrometry" *Anal. Methods* **7**, 2162–2171 (2015).
2. K. Chen, S. Nieto, J. Stevens, GC/Q-TOF Surveillance of Pesticides in Food, *Agilent Technologies Application Note*, 5991-7691KO (2016).

자세한 정보

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

www.agilent.com/chem

DE.2675578704

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., 2017, 2020
2020년 9월 16일, 한국에서 발행
5991-8170KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com



Agilent Technologies