

식품 포장재 내 첨가물의 빠른 분석

ASAP(Atmospheric Pressure Solid Analysis Probe)가 설치된 Agilent 6120 Single Quadrupole MS 시스템의 사용과 MassWorks에 의한 accurate mass 확인



저자

Hirokazu Sawada, PhD.
Agilent Technologies, Inc.

개요

본 응용 자료는 크로마토그래피 분리 없이 직접 도입 탐침 이온화원을 사용해 식품 포장재로부터 추출한 화합물을 분석하는 과정을 기술하였습니다. 검출된 화합물의 분자식은 Cerno MassWorks 소프트웨어를 사용해 확인하였습니다. MassWorks는 단일 사중극자 질량 스펙트럼의 질량 정확도를 향상시키는 혁신적인 보정 기술을 사용합니다. 화합물 데이터베이스에서 첨가제의 분자식을 검색함으로써 식품 포장지 속 첨가제의 존재 여부를 확인하였습니다.

소개

질량 분석 시스템의 사용 편의성과 분석 속도가 향상되면서 지난 5년간 질량 분석(MS)을 이용한 응용은 상당히 증가했습니다. 그러나 시료 전처리 및 액체 크로마토그래피(LC) 분리로 인해 분석의 복잡성과 시간을 증가시키고 있습니다. 따라서 크로마토그래피에 의한 분리 없이 질량 분석기로 직접 시료를 주입하는 방법이 날로 각광을 받고 있습니다.

크로마토그래피 분리과정 없이 직접 이온화를 수행하는 한 가지 방법은 ASAP (Atmospheric Pressure Solid Analysis Probe)를 사용하는 것입니다(그림 1). ASAP는 대기압 이온화를 통해 고체 및 액체 시료 내 휘발성 또는 준 휘발성 물질의 직접 분석을 빠르게 수행할 수 있는 효율적인 도구입니다. 이것은 시료가 비교적 단순하고 LC 분리가 필요치 않을 경우 생산적인 시료 도입법입니다. 게다가 시료의 직접 이온화는 시료 전처리 또는 크로마토그래피에 의한 분리가 불필요하여 시간을 절약하게 됩니다.



그림 1. ASAP 이온화원

단일 사중극자 질량분석기는 표적 성분의 분자량 관련 정보를 제공하는 강력하고, 비용 효율적이며, 작동이 간편한 도구입니다. 하지만 사중극자 질량 분석법은 보통 미지 화합물을 식별하기에 충분한 accurate mass 데이터는 제공하지 못합니다. 이러한 한계를 극복하기 위해, MassWorks 소프트웨어로 MS 데이터를 보정하고 accurate mass 데이터로 변환하였습니다. 이 보정은 알려진 보정 표준물질의 분석을 통해 이루어집니다. 사중극자 MS 시스템으로부터 얻어진 accurate mass 데이터를 시료에서 발견된 미지 성분의 원소 조성을 확정하는 데 경제적으로 사용할 수 있습니다.

식품 포장재의 빠른 분석에 대한 타당성 연구를 위해 ASAP를 Agilent 6120 Single Quadrupole 시스템에 연결하여 사용하였습니다. 관찰된 이온의 원소 조성을 확정하기 위해, MassWorks를 통해 MS 데이터를 accurate mass 데이터로 보정한 후 CLIPS(Calibrated Lineshape Isotope Profile Search)를 이용해 분석하였습니다.

실험 조건:

상업용 식품 포장지 약 300mg을 측정해 테트라하이드로퓨란(THF) 5 mL에 용해시킵니다. 용해된 시료를 glass capillary에 넣습니다. 과부하를 방지하기 위해 넘쳐난 시료를 닦아낸 후 캐필러리를 장착한 탐침을 통해 시료를 이온화원에 도입합니다. 시료는 이온화원 내에서 가열된 질소 가스에 의해 기화되고, 대기압 화학이온화(APCI)를 통한 코로나 방전에 의해 이온화됩니다. 그림 2는 전체 시료 도입 과정을 보여줍니다.



1단계: 시료를 캐필러리에 넣습니다.



2단계: 캐필러리를 탐침에 삽입한 다음 탐침을 이온화원에 삽입합니다.



3단계: 이온화를 시작합니다.

그림 2. 시료 도입 과정

그림 3은 ASAP 이온화원에 연결된 인퓨전 펌프를 보여줍니다. MassWorks 및 이어지는 원소 조성 결정에 필요한 보정을 수행할 경우, 시린지 펌프를 이용해 보정 표준물질을 주입합니다. 비타민 D3 용액 (100ng/μL)이 표준물질로 사용되었으며, 느린 유속(약 50μL/분)으로 주입되었습니다.



그림 3. MassWorks를 이용한 accurate mass 보정에 사용되는 보정물질 주입용 인퓨전 펌프가 설치된 ASAP/MS 시스템의 구성

결과 및 토의

그림 4A는 식품 포장지의 THF 추출물 분석을 통해 얻어진 총 이온 크로마토그램입니다. 그림 4B는 MassWorks를 이용한 accurate mass 보정을 수행한 후의 질량 스펙트럼을 나타냅니다. 식품 포장지의 THF 추출물을 주입하여 데이터를 수집한 후, 인퓨전 펌프를 이용해 비타민 D3(C₂₇H₄₅O⁺, m/z 385) 표준용액을 주입하였습니다. 크로마토그래피 분리 없는 빠르고 직접적인 분석을 통해 식품 포장지 시료에서 m/z 403.2463의 특징적 이온을 검출하였습니다. MassWorks 내 CLIPS 검색을 통해 가장 가능성 있는 원소 조성은 가장 높은 스펙트럼 정확도(99.5%)를 갖는 C₂₀H₃₅O₈⁺ (양성자 부가물)인 것으로 밝혀졌습니다. 그림 5는 상위 6개 주요 결과물을 스펙트럼 정확도 순으로 배열한 것으로, 정확도는 보정 후 측정된 MS

프로파일 데이터와 주어진 후보 분자식에 대해 계산된 데이터 사이의 적합성을 측정해 얻어졌습니다.

여기서의 CLIPS 화학식 검색은 질량 범위 내 다수 화합물과는 대조적으로 MassWorks 보정에 단 하나의 보정 이온이 사용되었다는 사실을 보충하기 위해 비교적 넓은, ±25mDa 질량 오류 범위에서 수행되었음을

유의하십시오. 흥미롭게도, 99.0% 이상의 스펙트럼 정확도를 갖는 단 두 가지의 가능 원소 조성이 발견되어, 97.0% 미만의 스펙트럼 정확도로 멀리 떨어진 세 번째 및 나머지 후보들을 어렵지 않게 제외시킬 수 있었습니다. 이는 원소 조성 확정에 있어 스펙트럼 정확도가 지닌 강력함을 보여주는 좋은 예시입니다.

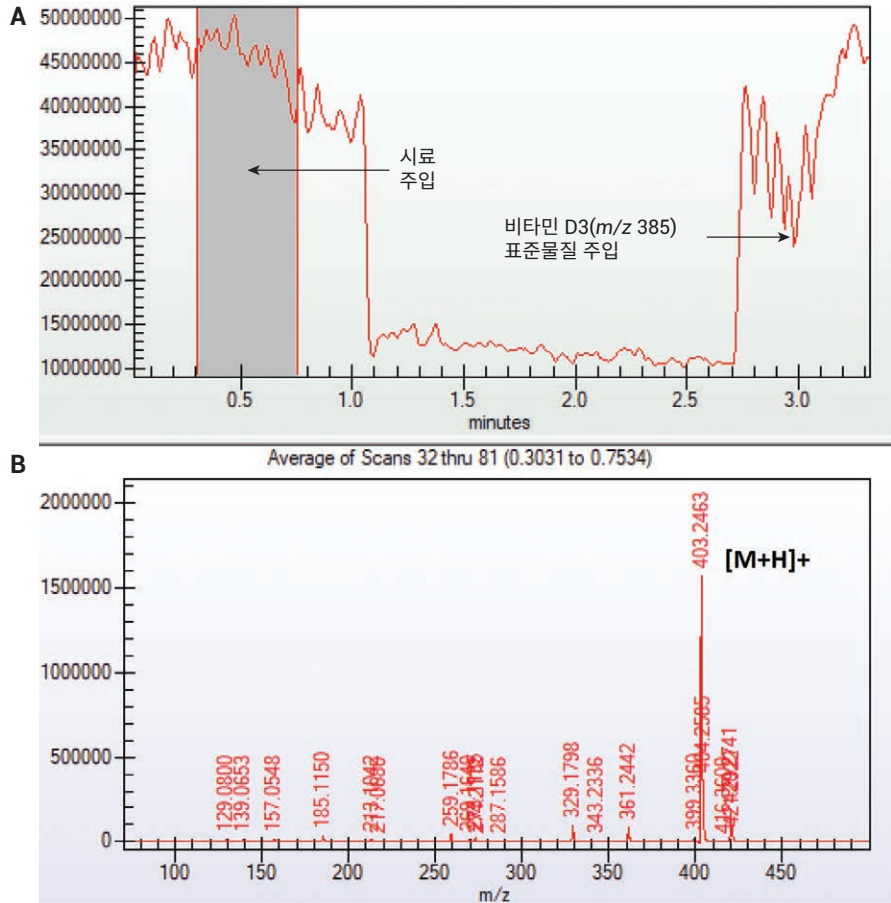


그림 4. A) ASAP가 설치된 질량 분석기로 식품 포장지 추출물을 주입하여 얻은 총 이온 크로마토그램(TIC). B) 식품 포장지의 추출물 분석을 위한 MassWorks 보정의 결과로 나타난 accurate mass 스펙트럼

CLIPS Results for average of scans 32 thru 81							
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy	RMSE	DBE
1	C ₂₀ H ₃₅ O ₈	403.2326	13.6555	33.8639	99.5178	2,819	3.5
2	C ₂₁ H ₃₉ O ₇	403.2690	-22.7300	-56.3676	99.2697	4,269	2.5
3	C ₂₄ H ₃₅ O ₅	403.2479	-1.6007	-3.9694	96.8556	18,381	7.5
4	C ₂₇ H ₃₁ O ₃	403.2268	19.5287	48.4288	94.3708	32,907	12.5
5	C ₂₈ H ₃₅ O ₂	403.2632	-16.8568	-41.8027	93.4936	38,034	11.5
6	C ₃₁ H ₃₁	403.2420	4.2726	10.5955	91.0215	52,486	16.5

그림 5. 미지의 m/z 403.2463 이온에 대한 MassWorks CLIPS 원소 조성 확인 결과표

ASAP가 설치된 단일 사중극자 질량분석기와 MassWorks 소프트웨어의 조합으로 식품 포장지에 포함된 미지 성분을 빠르게 분석하고 분자식을 경제적으로 확정할 수 있었습니다.

여기서 얻어진 결과의 구조는 여러 공공 데이터베이스에서 검색이 가능합니다. 그림 6은 본 분석을 통해 얻은 원소 조성을 사용해, 화학 데이터베이스 중 하나인 ChemSpider에서 온라인 검색으로 얻은 결과를 보여줍니다. 이 결과는 acetyl tributyl citrate를 가리키며, 이는 식품 포장지에 가소제로 자주 사용되는 성분입니다.

결론

ASAP가 설치된 Agilent 6120 Single Quadrupole Mass Spectrometer LC/MSD를 사용해 식품 포장지 내 성분을 빠르게 분석하는 방법을 시험했습니다. 이 신속한 분석은 MassWorks에서 요구되는 보정 표준물질 주입을 포함해 수 분 내에 이루어졌습니다. MassWorks 소프트웨어는 분석에서 얻어진 보정 표준물질 데이터를 활용해 사중극자 질량분석 데이터를 accurate mass 데이터로 변환할 수 있으며, 미지 성분의 원소 조성을 확정할 수 있습니다. 얻어진 원소 조성을 화합물 데이터베이스에서 검색해 식품 포장지에 포함된 첨가제를 알아냈습니다. 본 연구를 통해 이 시스템 구성이 첨가제의 신속하고 accurate mass 분석에 적합함을 확인했습니다.

ASAP 탐침은 IonSense, Inc가 제공하는 직접 분석을 위한 이온화원입니다.

MassWorks는 Cerno Bioscience가 제공하는 후처리 MS 보정 및 분석 소프트웨어입니다.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
2018년 3월 16일, 한국에서 인쇄
5991-8977KO

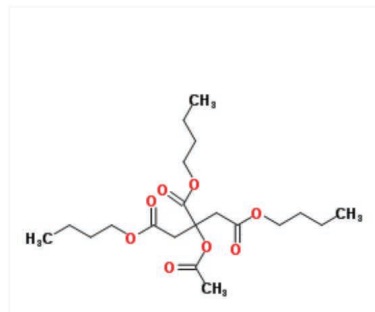
서울시 용산구 한남대로 98, 일신빌딩 4층 우)04418
한국애질런트테크놀로지스(주) 생명과학/화학분석 사업부
고객지원센터 080-004-5090 www.agilent.co.kr

ChemSpider

Search and share chemistry

Simple Structure Advanced History

< Found 38 results
Search term: **C₂₀H₃₄O₈** (Found by molecular formula)



Tributyl citrate acetate

Molecular Formula	C ₂₀ H ₃₄ O ₈
Average mass	402.479 Da
Monoisotopic mass	402.225372 Da
ChemSpider ID	6259

그림 6. ChemSpider의 C₂₀H₃₄O₈ 검색 결과 중 한 예