

높은 처리량의 온라인 Mini-SPE와 QQQ GC/MS를 이용한 복잡한 식품 매트릭스의 다성분 잔류 농약 분석

저자

Ye Kong and Zhe Cao
Agilent Technologies, Inc.
Beijing, China

개요

본 응용 자료는 Agilent PAL RTC 시스템의 온라인 시료 전처리와 Agilent 7890B GC 및 Agilent 7000D QQQ GC/MS 시스템의 분리와 검출을 이용한 복잡한 식품 매트릭스의 다성분 잔류 농약 분석을 설명합니다. 온라인 시료 전처리 방법은 mini-SPE 기술을 기반으로 하며, Agilent PAL RTC 시스템의 자동 워크플로와 결합되었습니다.

이 응용 자료의 목적은 잘 알려진 QuEChERS 시료 추출 프로세스로 일반적으로 더러운 추출물을 클린업하여 유지보수를 줄이면서 사용 편의성과 확장된 시료 처리량을 달성하는 것입니다. 한 가지 유형의 QuEChERS mini-SPE 카트리지로 다양한 식품 시료 추출물의 클린업과 GC/MS 분석을 수행합니다. 다른 종류의 식품에 대해서도 클린업 과정의 식품 별 최적화는 필요하지 않았습니다. Agilent PAL RTC 및 GC/MS 시스템으로 실행되는 온라인 시료 전처리와 주입 워크플로는 모든 종류의 식품 시료의 잔류 농약에 대한 대규모 스크리닝에 매우 적합합니다. 내부 표준물질 및 분석물질 보호제의 첨가가 이 클린업 워크플로에 포함되었습니다. 수동 추출 클린업 단계는 필요하지 않습니다. 아세토니트릴의 원 추출물을 원심분리 추출 튜브에서 바로 가져옵니다.

PAL RTC mini-SPE 클린업은 다양한 종류의 식품 매트릭스에 대해 강력한 것으로 평가되었습니다. 정량에서 선형 상관 계수로 얻은 정밀도는 다섯 개의 농도 데이터 포인트에서 항상 0.995 이상이었습니다. 대부분 분석물질의 반복성은 10% 미만으로 매우 뛰어났습니다. 우수한 클린업의 성능은 클린업 후 추출물과의 전체 스캔 크로마토그램을 비교하여 입증합니다. 잔류 농약 분석의 요구 사항을 충족하는 mini-SPE 클린업으로 70~130% 범위의 거의 모든 분석물질에 대해 높은 회수율을 얻을 수 있었습니다. Agilent MassHunter 소프트웨어는 Agilent PAL RTC와 Agilent GC/MS 시스템을 모두 원활하게 제어하여 높은 시료 처리량을 제공합니다. 이러한 데이터는 mini-SPE 기술의 클린업 성능이 기존의 수동 QuEChERS 분산 SPE 방법보다 훨씬 우수하다는 것을 입증합니다.

서론

농업 생산 기술의 발전으로 농약의 종류가 다양해지고 채소 및 과일 생산에서의 적용 빈도가 증가하고 있습니다. 현재, 규제에 따른 식품의 농약 오염 모니터링 범위는 아직 포괄적이지 않습니다. 식품 안전을 위한 합리적이고 포괄적인 모니터링을 위해 더욱 광범위한 모니터링 도구가 필요합니다. 예를 들어, 지난해 애질런트는 사용자와 협력하여 수천 가지 표적 분석물질을 모니터링할 수 있고, 기본적으로 현재 중국에서 사용되는 모든 농약을 포괄하는 분석법 스크리닝을 지원하고 개발했습니다. 이 솔루션은 대중에게 공개된 후, 현지 식품을 관리하는 분석자들에게 즉각적인 관심을 받았습니다.

오늘날, 다성분 잔류농약 분석을 위해 QuEChERS(빠르고 쉽고 경제적이며 효과적이고 견고하고 안전한) 시료 전처리 방법이 전 세계적으로 많이 사용되고 있습니다[1]. QuEChERS는 간단한 시료 추출 프로세스로 작업량이 많은 실험실에서 점점 더 선호되고 있는 방법입니다. 따라서, QuEChERS는 Anastassiades 외 연구진에 의해 2003년에 도입된 후[2], 식품의 잔류 농약 분석에서 널리 사용되고 있습니다. 그러나 제한된 QuEChERS 분산 SPE(dSPE) 단계는 수많은 복잡한 식품 매트릭스의 시료 추출물에 대한 클린업 성능이 우수하지 못해, 저지방 식품에 적용이 제한되는 점은 부인할 수 없습니다. 사용자는 시료 특성에 따라 QuEChERS dSPE의 흡착제 성분 구성을 조정하여 크로마토그래피를 개선하고 주입기의 유지보수를 줄여야 합니다.

쉽고 효과적이며 널리 사용되는 시료 전처리 클린업 기술이 있습니까? 물론 있습니다. 최근에는 컬럼-SPE(c-SPE)의 기존 기능을 결합한 mini-SPE 카트리지를 사용하는 기술이 점점 대중화되고 있습니다[3, 4]. 컬럼의 입자 크기는 원래의 QuEChERS dSPE에 사용된 물질보다 훨씬 작습니다. 그 작동 원리가 LC 컬럼 분리와 유사하여 클린업 성능도 훨씬 우수합니다. 로드 시린지를 이용한 2µL/s의 낮은 유속으로는 저분자 농약 분획은 용리되지만 매트릭스 성분은 지연됩니다. 이 분석법은 추출물 로드와 용리량이 수백 마이크로리터에 불과하기 때문에 그린 시료 전처리 기술로 인정할 수 있습니다. mini-SPE 기술을 적용한 소량의 시료는 GC/MS 시스템에 온라인으로 주입하여 추출물을 자동으로 전처리할 수 있습니다.

이 응용에서는 온라인 시료 전처리 플랫폼인 Agilent PAL RTC에서 ITSP Solutions Inc.의 mini-SPE 카트리지를 사용하고 추출물의 클린업을 위해 마이크로컬럼 SPE를 사용했습니다. 분석물질 보호제(AP)는 사용자의 선택에 따라 옵션으로 적용할 수 있습니다 [5]. 사과, 오렌지, 상추를 식품 테스트 매트릭스로 사용했습니다. 클린업 후 시료 추출물을 Agilent 7000D QQQ GC/MS 시스템에 직접 주입했습니다. 농약 분석물질의 스크리닝과 정량은 다중 반응 모니터링 모드(MRM)로 수행했습니다. 설명된 구성으로 GC/MS 시스템을 이용한 자동 온라인 시료 전처리와 농약 분석을 구현했습니다.

실험

시약 및 시료

- 아세토니트릴, 분석 등급, Bailing Granville
- 농약 혼합 표준물질, AccuStandard, Inc.
- 내부 표준물질(ISTD), triphenyl phosphate(TPP), AccuStandard Inc.
- 분석물질 보호제(AP), ethylglycerol, gulonolactone, D-sorbitol, Sigma-Aldrich

ISTD 용액은 ACN으로 TPP를 1µg/mL로 희석하고 2mL 바이알에 채웠습니다.

AP 혼합물 표준용액은 3:2(v:v) ACN:물 용액에 1.1%의 포름산을 함유하고 최종 농도가 ethylglycerol 25mg/mL, gulonolactone 2.5mg/mL, D-sorbitol 2.5mg/mL가 되도록 제조하여 2mL 바이알에 채웠습니다.

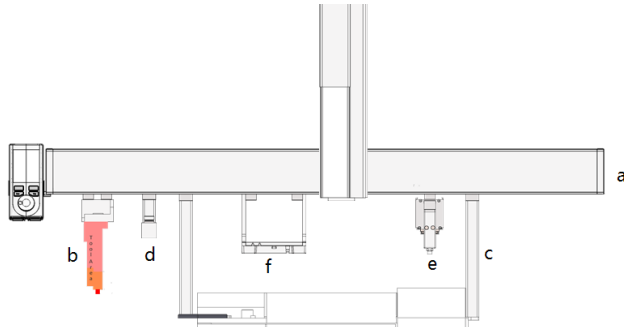
Agilent QuEChERS 추출 키트는 magnesium sulfate 4g, sodium chloride 1g, sodium citrate 1g, disodium monohydrogen citrate 0.5g으로 구성되었습니다(p/n EN 5982-5650CH).

GC/MS 분석 용 mini-SPE 카트리지는 45mg MgSO₄/primary secondary amine (PSA)/C18/CarbonX (20:12:12:1, w:w:w:w)로 구성된 녹색 카트리지로 미국 조지아 주 하트웰의 ITSP Solutions Inc.에서 구했습니다.

기기

실험에는 다음 기기가 사용되었습니다.

시료 전처리 플랫폼	Agilent PAL RTC 시료 처리 시스템
GC/MS 플랫폼	Agilent 7890B GC 및 Agilent 7000D QQQ GC/MS 시스템
원심분리기	TDL-5C, Shanghai Anting Scientific Instruments
저울	AL104, Mettler Toledo
피펫	Research plus, 2~20 μ L, 10~100 μ L, 100~1000 μ L, Eppendorf



a: Agilent PAL RTC; b: Park station; c: 7890B GC 장착 키트; d: 표준 세척 모듈;
e: 빠른 세척 모듈; f: mini-SPE 구성 키트와 트레이 홀더

그림 1. mini-SPE 클린업을 위한 Agilent PAL RTC 시료 처리 시스템 구성.

시료 전처리

간단하거나 복잡한 그리고 엽록소 함량이 높은 식품 매트릭스를 다루기 위해 사과, 오렌지, 상추 잎을 테스트 시료로 사용했습니다. 식품 및 스파이크 품질 관리 시료는 표준화된 QuEChERS 방법 (EN 15662)에 따라 추출했습니다.

식품 시료는 잘라낸 후 완전히 섞어서 조직 파쇄기에 넣고 으깨어 균질액으로 만들었습니다. 테스트 시료 10g(정확도 0.01g)을 50mL 플라스틱 원심분리 튜브에 넣고 냉동 아세토니트릴 10mL를 첨가한 다음 QuEChERS 추출 키트와 세라믹 균질기 하나를 첨가했습니다. 캡을 씌운 원심분리 튜브를 1분 간 세계 진탕한 후,

4200rpm으로 5분간 원심 분리했습니다. 모든 매트릭스 추출물 1mL를 일반적인 2mL 자동 시료 주입기 바이알에 6회 옮겼습니다. 다섯 개의 시료 바이알을 PAL RTC 시스템으로 자동 측정하여 검량선을 작성했습니다. 나머지 여섯 번째 바이알은 실제 시료 테스트에 사용했습니다.

매트릭스 표준물질 제조

식품 시료는 잘라낸 후 완전히 섞어서 조직 파쇄기에 넣고 으깨어 균질액으로 만들었습니다. 테스트 시료 10g(정확도 0.01g)을 50mL 플라스틱 원심분리 튜브에 넣고 표적 표준물질 용액을 첨가했습니다. 최종 농도는 5, 10, 50ng/mL가 되도록 제조했습니다. 각 농도에 대한 여섯 개의 시료를 준비했습니다. 냉동 아세토나이트릴 10mL와 QuEChERS 추출 키트, 세라믹 균질기 한 개를 첨가했습니다. 캡을 씌운 원심분리 튜브를 1분간 세계 진탕한 후 4200rpm으로 5분간 원심 분리했습니다. 추출물은 2mL 자동 시료 주입기 바이알로 옮겨 PAL RTC 시스템 랙에 있는 시료에 넣고 자동 클린업 하였습니다.

자동 시료 전처리 클린업 워크플로

이 실험에서는 PAL RTC 시스템과 mini-SPE 클린업 카트리지를 사용했습니다(그림 2 및 3 참조). QuEChERS 추출물을 2mL 주입 병에 첨가한 다음 PAL RTC 시스템에 배치했습니다. 시퀀스를 시작하면 전자동 시료 정제 및 분석을 수행합니다.

그림 4와 같이, 기존의 QuEChERS 정제법과 비교하여 mini-SPE는 작업 절차와 처리 모두에서 많은 시간을 절약할 수 있습니다. 또한, PAL RTC 시스템은 시료 오버랩을 자동으로 수행할 수 있습니다. 그림 5와 같이, 시험의 시료 개수와는 상관없이 전체 전처리 시간은 첫 번째 시료의 전처리 시간과 같게 나타났습니다. 두 번째 시료부터는 이전 시료를 분석하는 동안 기기는 다음 시료 전처리 시작 시간을 자동 계산하여 시간을 절약하고 효율성을 높일 수 있습니다.



그림 2. Agilent PAL RTC 시료 처리 시스템.

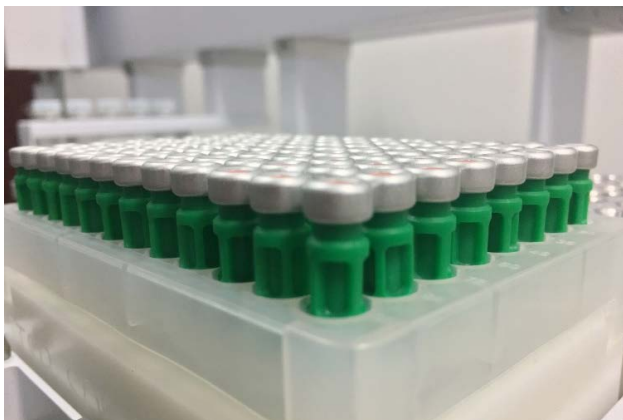


그림 3. mini-SPE 클린업 카트리지.

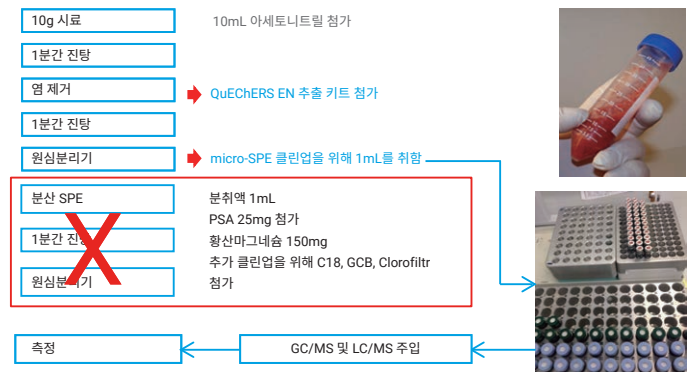


그림 4. mini-SPE 클린업 워크플로.

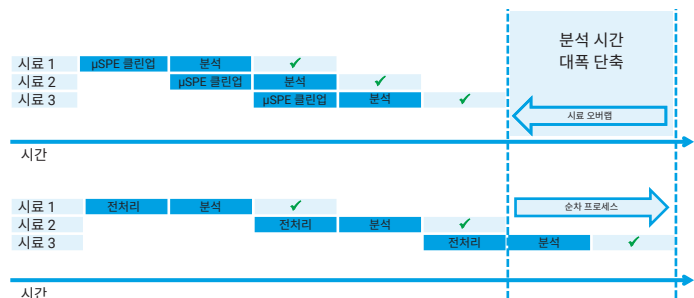


그림 5. 시료 오버랩으로 시간 절약 및 효율성 향상.

실제 실험의 요구와 식품 매트릭스에 대한 농약 분석의 특성으로 인해, 애질런트는 분석 워크플로를 위한 분석 보호제(활성 물질의 흡착 제거), 내부 표준물질(질량 분석 시스템의 변동 보정) 첨가, 작업 곡선 작성(매트릭스 효과 제거)을 비롯한 자동 시료 전처리 프로그램을 개발했습니다. 자세한 작업 절차는 표 1에 단계별로 나타냈습니다.

표 1. GC/MS 용 mini-SPE 클린업 워크플로.

단계	설명	시간
1	1mL 액체 시린지를 아세토니트릴로 세척(2회, 각 1mL).	60초
2	1mL 액체 시린지로 1번 랙에서 원 시료 150μL 흡입.	60초
3	1mL 액체 시린지로 mini-SPE 카트리지를 4번 랙에서 2번 랙 상단으로 이송(니들 운반).	10초
4	시료를 2μL/s의 유속으로 mini-SPE 카트리지에 로드(클린업 절차).	80초
5	사용한 카트리지를 원래 위치로 이송.	10초
6	ACN으로 1mL 액체 시린지 세척(2회, 각 0.2mL).	25초
7	1mL 액체 시린지로 표준 세척 3번 위치에서 포름산이 포함된 ACN 100μL 흡입.	45초
8	4번 랙에서 사용한 mini-SPE 카트리지 이송.	10초
9	포름산이 포함된 ACN 100μL를 2μL/s 유속으로 2번 랙의 바이알에 로드(용리 단계).	85초
10	25μL 액체 시린지로 변경하여 ACN으로 시린지 세척(2회, 각 25μL).	75초
11	2번 랙의 인서트가 있는 수집 바이알에 20μL AP 용액 첨가.	30초

단계	설명	시간
12	ACN/MeOH/물 1:1:1로 25μL 액체 시린지 세척(2회, 각 25μL).	25초
13	ACN으로 25μL 액체 시린지 세척(2회, 각 25μL).	25초
14	수집 바이알에 5μL ISTD 용액을 첨가하고 2번 랙에 삽입.	65초
15	ACN으로 25μL 액체 시린지 세척(2회, 각 25μL).	20초
16	20μL ACN 용액을 수집 바이알에 첨가하고 2번 랙에 삽입.	30초
17	0μL 표적 표준물질의 중간농도 용액을 수집 바이알에 첨가하고 2번 랙에 삽입(시료의 경우 이 단계 생략).	35초
18	ACN으로 25μL 액체 시린지 세척(2회, 각 25μL).	25초
19	25μL 시린지를 1mL 시린지로 변경.	50초
20	1mL 액체 시린지 사용하여 수집 바이알에 용매를 혼합하고 2번 랙에 삽입.	100초
21	1mL 액체 시린지를 ACN으로 세척(2회, 각 0.3mL).	30초
22	1mL 시린지를 10μL 시린지로 변경.	55초
23	2번 랙에서 수집한 세척된 시료 추출물 1μL를 흡입하고 GC의 MMI 주입구에 주입.	35초
24	10μL 액체 시린지를 ACN으로 세척(3회, 각 10μL).	25초
전체 시간		16.83분

매트릭스를 첨가한 표준물질의 검량을 이용한 정량에서는 매트릭스 효과를 방지하는 것이 일반적인 분석 관행입니다. PAL RTC 시스템 또한, 이 기능을 지원합니다. 표 1에 설명된 워크플로에서는 17단계에서 수행됩니다. 이 단계는 자동 또는 수동으로 수행할 수 있습니다. 표적 표준물질과 아세트니트릴의 용량 및 첨가 농도는 표 2를 참조하십시오.

표 2. 표적 표준물질과 아세트니트릴의 용량 및 첨가 농도.

타겟 농도 (ng/mL)	ACN 용량 (μL)	표적 표준물질의 중간농도 용액 용량 (μL)	표적 표준물질의 중간농도 용액 농도 (ng/mL)
0	20	0	0
5	14.5	5.5	200
10	9	11	200
20	15.6	4.4	1000
50	9	11	1000
100	9	11	2000

GC 파라미터

기기	Agilent 7890B GC
GC 컬럼	HP-5MS UI 캐필러리 컬럼, 30m × 0.25mm, 0.25μm, p/n 19091S-433UI
프로그래밍된 온도	초기 온도 60°C, 1분간 유지 40°C/분으로 120°C까지 5°C/분으로 310°C까지
운반 가스	헬륨, 일정 유속 모드, 1.0mL/분
주입구	MMI 주입구, 유리솜이 있는 비활성 라이너, p/n 5190-2293
주입구 온도	280°C
주입 모드	비분할 주입
주입량	1.0μL
이송 라인 온도	280°C

MS 파라미터

MS 검출기	Agilent 7000D QQQ GC/MS 시스템
이온화원	전자분무 이온화(EI), 70eV
이온화원 온도	280°C
사중극자 온도	150°C
용매 지연	4.5분
EM 전압	게인 10
검출 모드	MRM, Agilent G9250 농약 및 오염물질 데이터베이스에 기반한 667가지 농약 MRM 스크리닝 분석법 생성
충돌 가스	질소, 1.5mL/분
퀵칭 가스	헬륨, 2.25mL/분

결과 및 토의

mini-SPE와 QuEChERS dSPE의 클린업 성능 비교

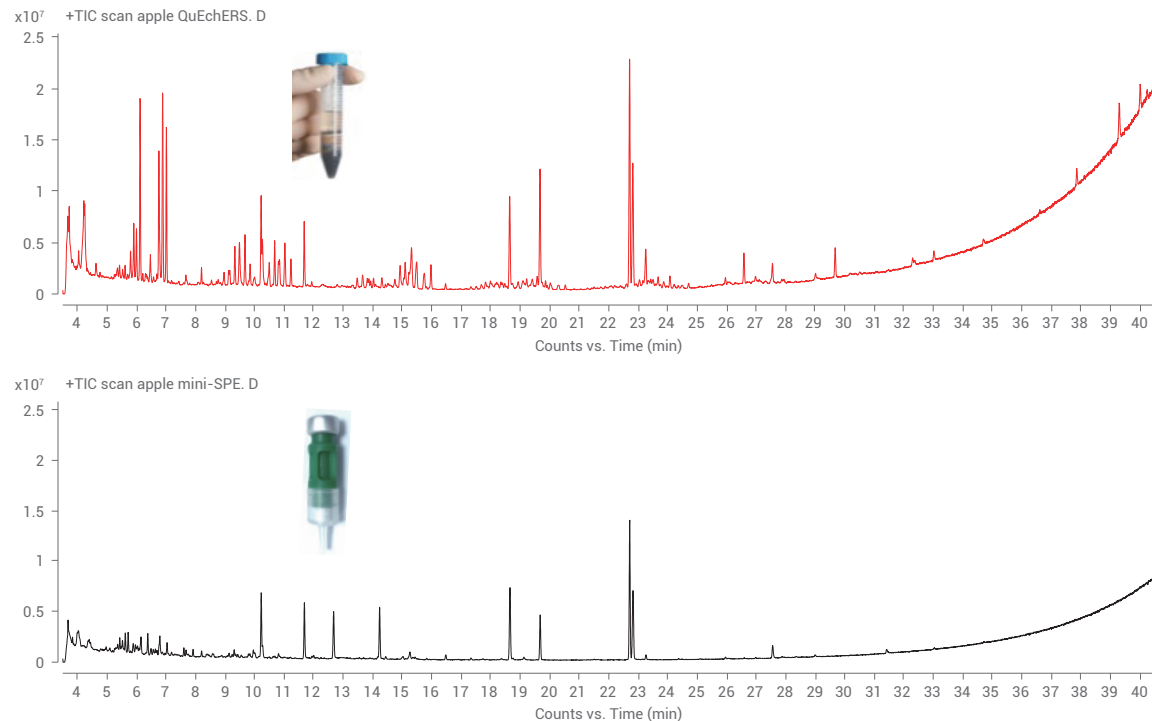


그림 6. 사과 QuEChERS 추출액(빨간색) 및 mini-SPE 세척된 추출액(검은색)의 전체 스캔 크로마토그램(TIC).

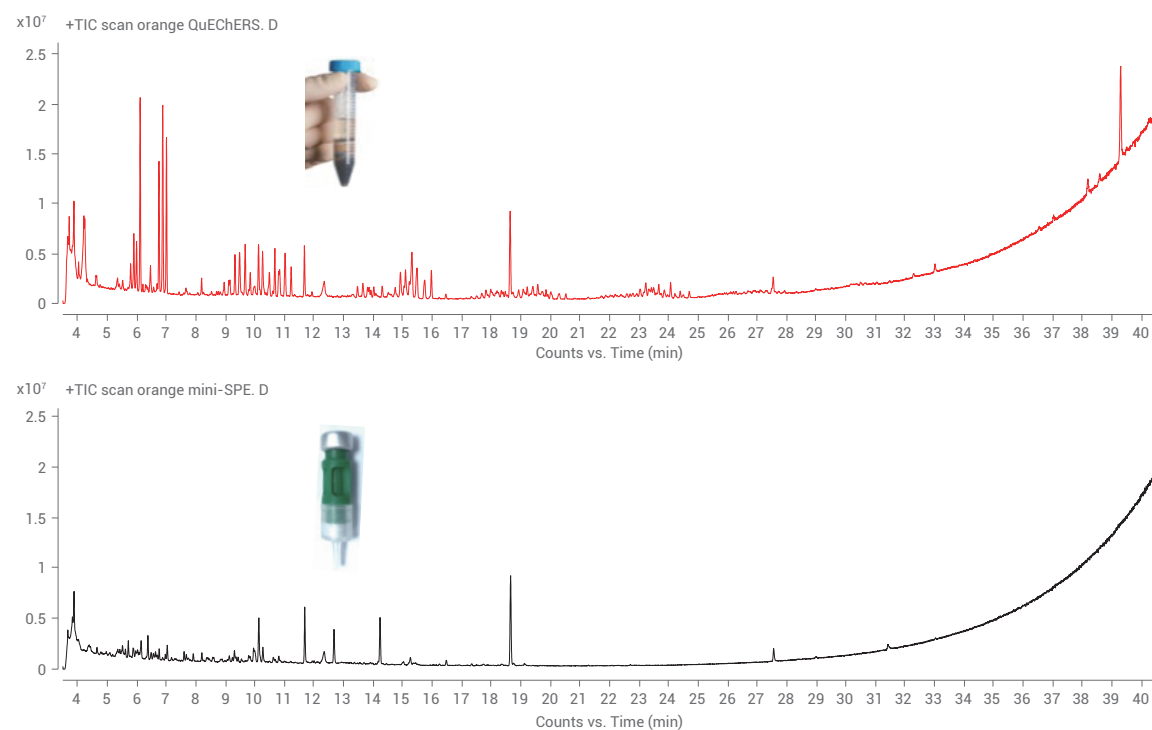


그림 7. 오렌지 QuEChERS 추출액(빨간색) 및 mini-SPE 세척된 추출액(검은색)의 전체 스캔 크로마토그램(TIC).

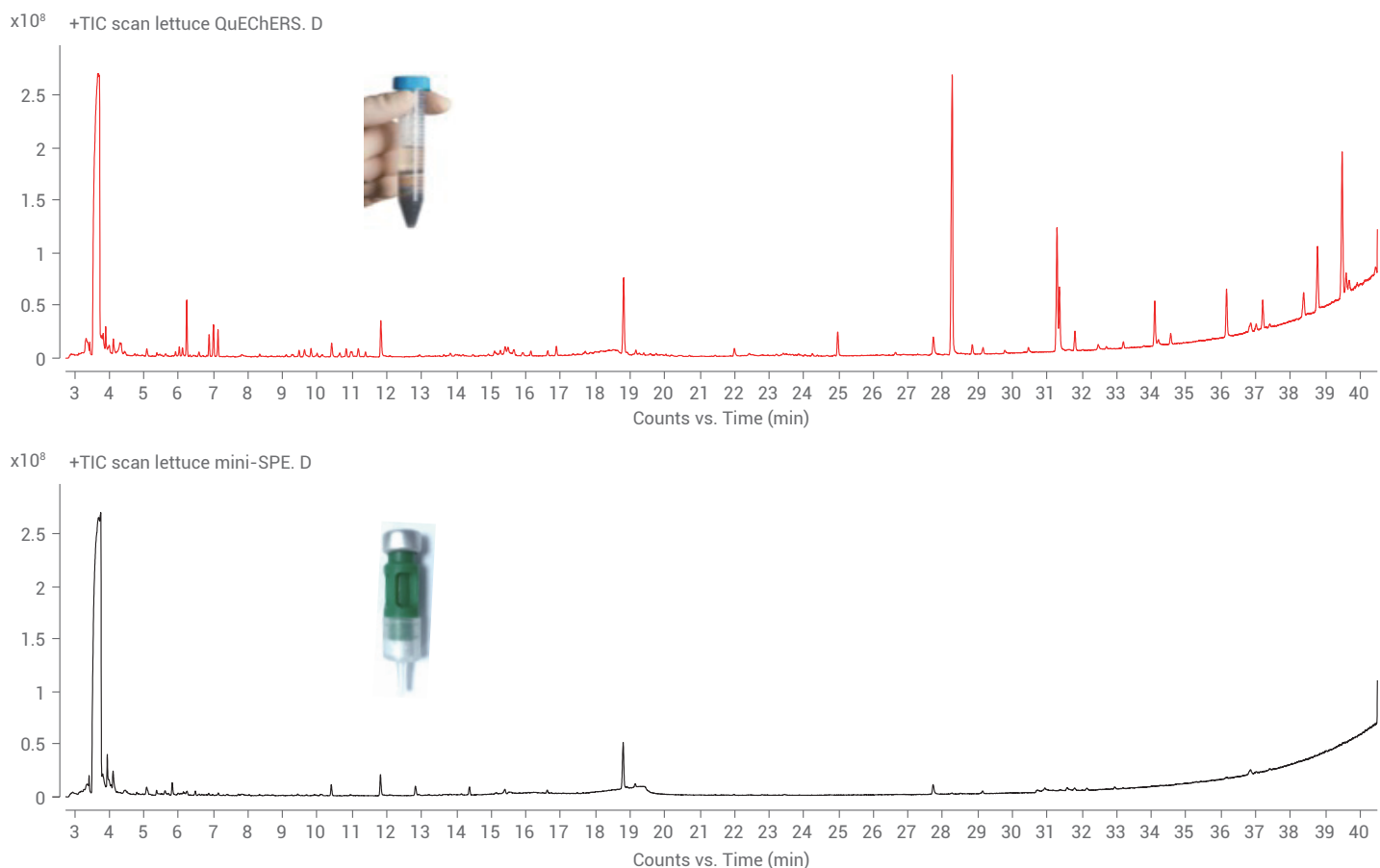


그림 8. 상추 QuEChERS 추출액(빨간색) 및 mini-SPE 세척된 추출액(검은색)의 전체 스캔 크로마토그램(TIC).

자동 mini-SPE와 기존의 수동 QuEChERS dSPE 절차 간의 서로 다른 클린업 성능을 입증하기 위해 두 가지 대조 시험을 수행했습니다. 그림 6, 7, 8에서 mini-SPE의 세척 효과는 기존의 수동 QuEChERS dSPE 절차보다 우수합니다. mini-SPE 세척법은 시료 처리량을 늘리고 유지보수를 줄이기 위해 가동 시간이 더 길었습니다.

기존 QuEChERS dSPE 클린업

사과와 오렌지 시료를 잘라낸 후 완전히 섞어서 조직 파쇄기에 넣고 으깨어 균질화했습니다. 시료 10g(정확도 0.01g)을 50mL 플라스틱 원심분리 튜브에 넣고 냉동 아세토니트릴 10mL를 첨가한 다음 QuEChERS 추출 키트(p/n 5982-5650CH)를 첨가했습니다. 캡을 씌운 원심분리 튜브를 1분간 세계 진탕하고 4200rpm에서 5분간 원심분리했습니다.

원심분리 후, 아세토니트릴 원 추출물 6mL를 dSPE QuEChERS 키트(p/n 5982-5056)가 있는 15mL 플라스틱 원심분리 튜브에 옮겨 1분간 볼텍싱하고 5분간 4200rpm으로 원심분리했습니다. 그런 다음, 상부 용매층을 GC/MS 주입 용 2mL 자동 시료 주입기 바이알로 옮겼습니다.

PAL RTC 시스템의 mini-SPE 클린업

사과, 오렌지, 상추 시료는 잘라낸 후 완전히 섞어서 조직 파쇄기에 넣고 으깨어 균질화했습니다. 시료 10g(정확도 0.01g)을 50mL 플라스틱 원심분리 튜브에 넣고 냉동 아세토니트릴 10mL를 첨가한 다음 QuEChERS 추출 키트(p/n 5982-5650CH)를 첨가했습니다. 캡을 씌운 원심분리 튜브를 1분간 세계 진탕하고 4200rpm으로 5분간 원심분리했습니다.

그런 다음 상층 용매 층을 2mL 자동 시료 주입기 바이알로 옮긴 후 PAL RTC 시스템의 시료 랙에 넣어 mini-SPE 클린업 시료 전처리를 합니다.

두 방법의 클린업 성능은 전체 스캔 GC/MS 분석으로 평가했습니다. 그림 6, 7, 8의 사과 및 오렌지 시료에 대한 크로마토그램에서 mini-SPE를 이용한 클린업이 기존 dSPE 클린업보다 더 우수한 감응과 훨씬 적은 간섭 피크를 보인다는 결론을 내렸습니다.

mini-SPE 카트리지의 물질은 기존 QuEChERS dSPE 방법에 사용된 것 보다 훨씬 적지만, 결과는 mini-SPE 클린업의 용량이 더 우수합니다. 이 솔루션은 자동 추출 클린업을 실현하고 QuEChERS 시료 전처리의 전반적인 성능을 향상시킵니다.

우수한 농약 분석 결과를 위한 PAL RTC 스크리닝

이 GC/MS 스크리닝 솔루션은 Agilent G9250 농약 및 오염물질 데이터베이스의 667가지 농약 MRM 스크리닝 분석법을 기반으로 합니다. 이 파일에는 1100개 이상의 분석물질에 대한 농약 분석법 정보가 포함되어 있어, 수집 및 정량 분석법을 바로 생성할 수 있습니다. 수행된 스크리닝 및 정량 분석에는 세 개의 바탕 시료와 매트릭스 표준 스파이크 시료가 포함되었습니다.

이 응용은 전체 클린업 및 스크리닝 성능 평가를 위해 표적 농약 133가지(표3 참조)를 사용하여 사과, 오렌지, 상추 잎의 세 가지 매트릭스에 대한 스크리닝 결과와 표준물질 첨가 회수율 결과를 평가합니다.

표 3. 매트릭스 표준물질 첨가에 사용되는 농약

번호	화합물 명	CAS	번호	화합물 명	CAS
1	Dimefox	115-26-4	68	Pendimethalin(Penoxalin)	40487-42-1
2	Methamidophos	10265-92-6	69	Terbufos sulfone	56070-16-7
3	Dichlorvos	62-73-7	70	Captan	133-06-2
4	Acephate	30560-19-1	71	heptachlor endo-epoxide(isomer A)	1024-57-3
5	Heptenophos	23560-59-0	72	Chlorfenvinphos	470-90-6
6	Omethoate	1113-02-6	73	Quinalphos	13593-03-8
7	Thionazin	297-97-2	74	Folpet	133-07-3
8	Propoxur	114-26-1	75	Triadimenol	55219-65-3
9	Demeton-S-methyl	919-86-8	76	Chlordane-trans(gamma)	5103-74-2
10	Ethoprophos(Ethoprop)	13194-48-4	77	Methoprene	40596-69-8
11	Chlordimeform	6164-98-3	78	Methidathion	950-37-8
12	Naled	300-76-5	79	DDE-o,p'	3424-82-6
13	Trifluralin	1582-09-08	80	Endosulfan I(alpha isomer)	959-98-8
14	Benfluralin	1861-40-1	81	Vamidothion	2275-23-2
15	Cadusafos	95465-99-9	82	Chlordane-cis(alpha)	5103-71-9
16	Phorate	298-02-2	83	Tetrachlorvinphos	961-11-5
17	BHC-alpha	319-84-6	84	Flumetralin	62924-70-3
18	Monocrotophos	6923-22-4	85	Fenamiphos(Phenamiphos)	22224-92-6
19	Hexachlorobenzene	118-74-1	86	Napropamide	15299-99-7
20	Dicloran(Dichloran)	99-30-9	87	Prothiofos	34643-46-4
21	Dimethoate	60-51-5	88	Isoprothiolane	50512-35-1
22	Carbofuran	1563-66-2	89	Profenofos	41198-08-7
23	BHC-beta	319-85-7	90	DDE-p,p'	72-55-9
24	Clomazone	81777-89-1	91	Dieldrin	60-57-1
25	Schradan	152-16-9	92	Uniconazole	83657-22-1
26	BHC-gamma	58-89-9	93	DDD-o,p'	53-19-0
27	Terbufos	13071-79-9	94	Myclobutanil	88671-89-0
28	Fonofos	944-22-9	95	Endrin	72-20-8
29	BHC-delta	319-86-8	96	Nitrofen	1836-75-5
30	Diazinon	333-41-5	97	Endosulfan II(beta isomer)	33213-65-9
31	Disulfoton	298-04-4	98	Chlorobenzilate	510-15-6

번호	화합물 명	CAS	번호	화합물 명	CAS
32	Phosphamidon	13171-21-6	99	Fensulfothion	115-90-2
33	Chlorothalonil	1897-45-6	100	Fenthion sulfoxide	3761-41-9
34	Mexacarbate	315-18-4	101	DDD-p,p'	72-54-8
35	Isazofos(Miral, Isazophos)	42509-80-8	102	DDT-o,p'	789-02-6
36	Tefluthrin, cis-	79538-32-2	103	Fenthion sulfone	3761-42-0
37	Iprobenfos	26087-47-8	104	Oxadixyl	77732-09-3
38	Formothion	2540-82-1	105	Ethion	563-12-2
39	Pirimicarb	23103-98-2	106	Triazophos	24017-47-8
40	Chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	107	Chlornitrofen	1836-77-7
41	Parathion-methyl	298-00-0	108	Benalaxyl	71626-11-4
42	Acibenzolar-S-methyl	135158-54-2	109	Endosulfan sulfate	1031-07-08
43	Carbaryl	63-25-2	110	DDT-p,p'	50-29-3
44	Heptachlor	76-44-8	111	Fenamiphos sulfone	31972-44-8
45	Alachlor	15972-60-8	112	EPN	2104-64-5
46	Metalaxyl	57837-19-1	113	Bifenthrin	82657-04-3
47	Ronnel(Fenchlorphos)	299-84-3	114	Methoxychlor, p,p'-	72-43-5
48	Methiocarb sulfone	2179-25-1	115	Tetradifon	116-29-0
49	Demeton-S-methyl sulfon	17040-19-6	116	Azinphos-methyl	86-50-0
50	Fenitrothion	122-14-5	117	Phosalone	2310-17-0
51	Methiocarb	2032-65-7	118	Leptophos	21609-90-5
52	Bromacil	314-40-9	119	Mirex	2385-85-5
53	Pirimiphos-methyl	29232-93-7	120	Cyhalothrin(lambda)	91465-08-6
54	Aldrin	309-00-2	121	Azinphos-ethyl	2642-71-9
55	Malathion	121-75-5	122	Pyrazophos	13457-18-6
56	Metolachlor	51218-45-2	123	Benfuracarb	82560-54-1
57	Fenthion	55-38-9	124	Permethrin(cis-)	61949-76-6
58	Parathion	56-38-2	125	Cyfluthrin	68359-37-5
59	Chlorpyrifos	2921-88-2	126	Cypermethrin	52315-07-8
60	Triadimefon	43121-43-3	127	Flucythrinate	70124-77-5
61	DCPA(Dacthal, Chlorthal-dimethyl)	1861-32-1	128	Fenvalerate	51630-58-1
62	Bromofos	2104-96-3	129	Difenoconazole	119446-68-3
63	Butralin	33629-47-9	130	Deltamethrin	52918-63-5
64	Diphenamid	957-51-7	131	Azoxystrobin	131860-33-8
65	Isopropalin	33820-53-0	132	Famoxadone	131807-57-3
66	Heptachlor exo-epoxide(isomer B)	28044-83-9	133	Dimethomorph	110488-70-5
67	Penconazole	66246-88-6			

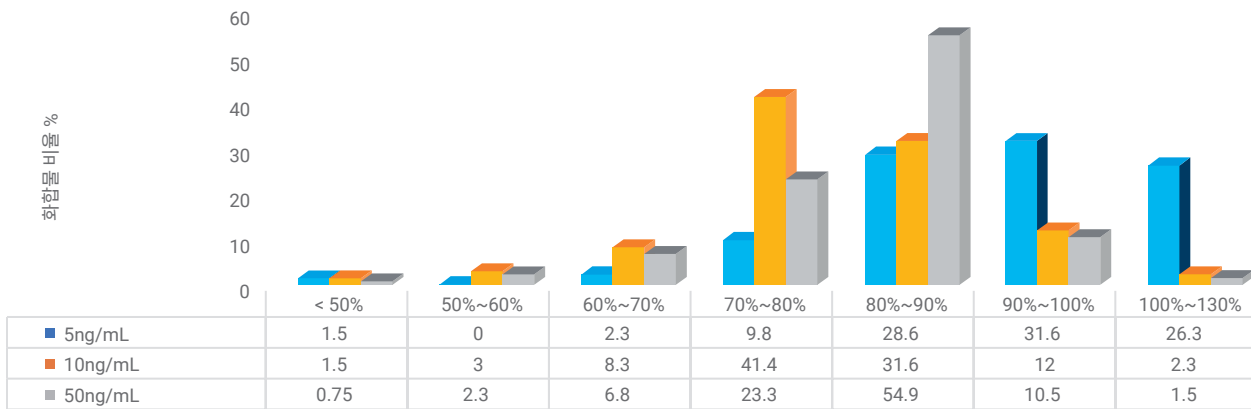
시료 스크리닝 결과

GC/MS용 Agilent 분석법을 사용하여 총 133개의 농약 분석물질을 성공적으로 스크리닝할 수 있었습니다. 배치된 mini-SPE 클린업을 평가하기 위해 세 개의 매트릭스 시료에 세 가지 서로 다른 농도인 5, 10, 50ng/mL의 표적 분석물질을 스파이크했습니다. GC/MS 정량을 위해 시료 표준물질 첨가 회수율과 반복성을 측정했습니다.

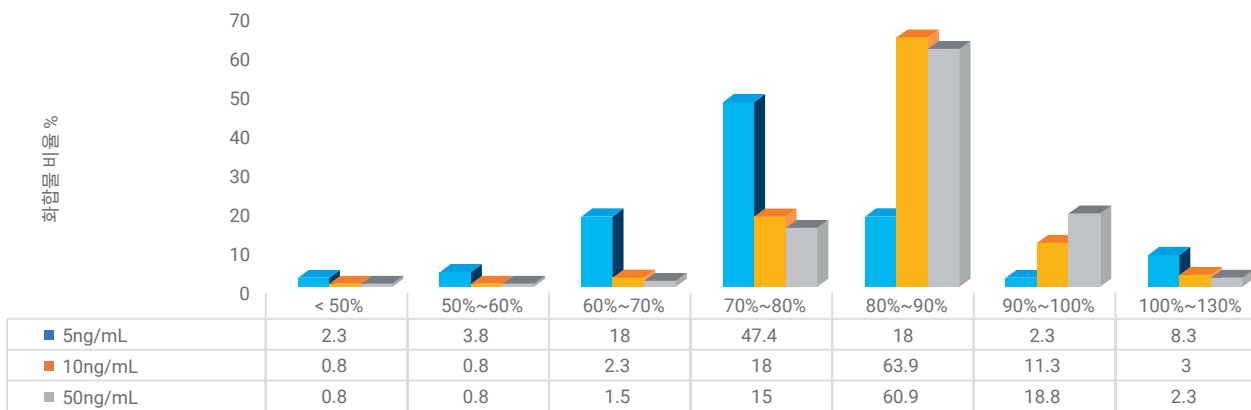
그림 9는 다양한 회수율에서 확인된 농약의 수와 mini-SPE 클린업을 이용한 분석법 회수율 결과를 보여줍니다. 선택한 사과, 오렌지, 상추 잎 매트릭스의 경우, 대부분 농약에 대한 분석물질 회수율은 세 가지 표준물질 첨가 농도인 5, 10, 50ng/mL에서 70~130% 범위였습니다.

그림 10은 반복성 결과입니다. 여섯 개의 스파이크 시료를 mini-SPE로 세척하고 GC/MS를 사용하여 측정했습니다. 분석법은 매우 강력했습니다. 선택한 사과, 오렌지, 상추 잎 매트릭스의 경우, 대부분 농약에 대한 반복 정밀도가 세 가지 표준물질 첨가 농도인 5, 10, 50ng/mL에서 10% 이하였습니다.

오렌지 시료의 5ng/mL, 10ng/mL, 50ng/mL 스파이크 시험 결과



사과 시료의 5ng/mL, 10ng/mL, 50ng/mL 스파이크 시험 결과



상추 시료의 5ng/mL, 10ng/mL, 50ng/mL 스파이크 시험 결과

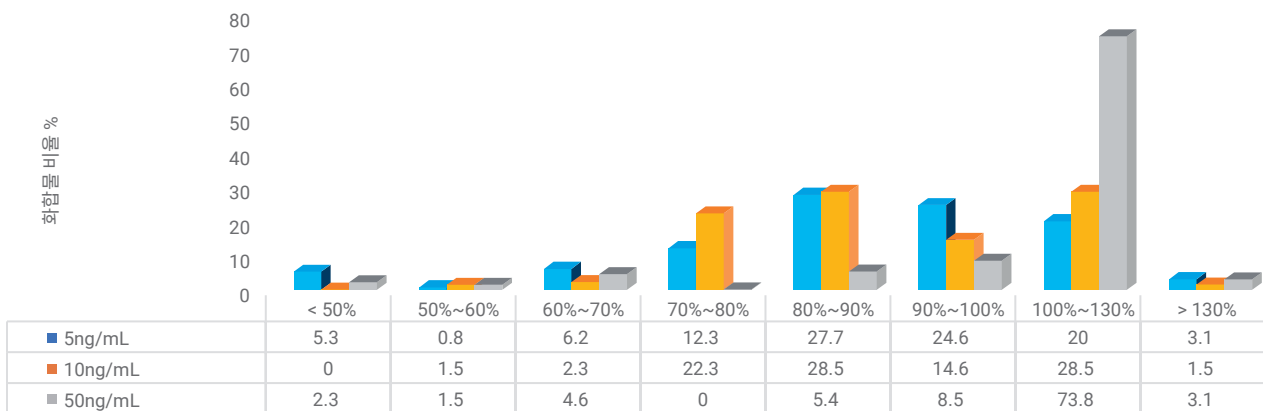
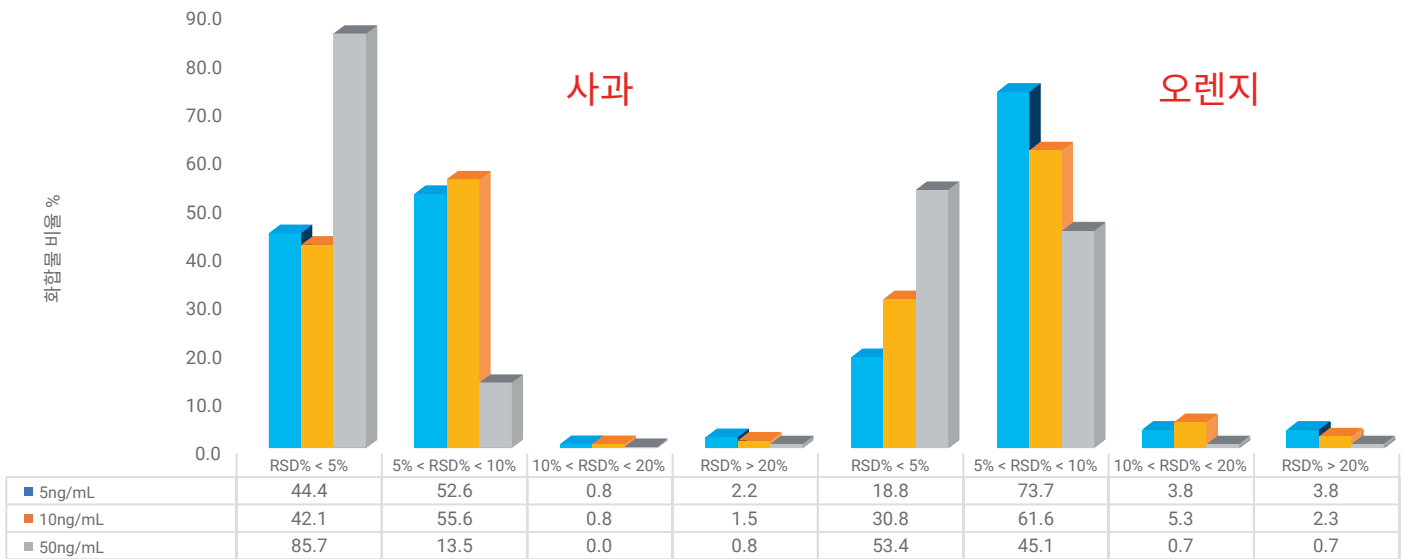


그림 9. mini-SPE 클린업을 이용한 분석법 회수율 결과.

자동 클린업 방법의 반복성(n=6)



자동 클린업 방법의 반복성(n=6)

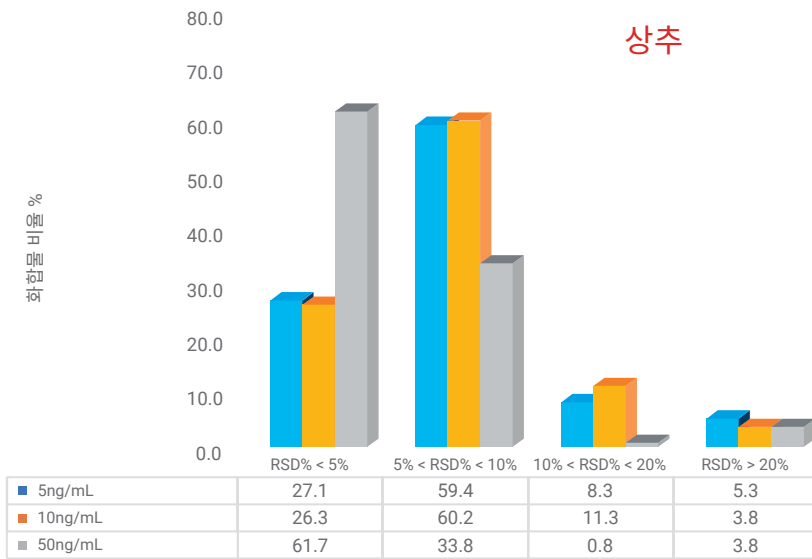


그림 10. mini-SPE 클린업을 이용한 PAL RTC 반복성 결과.

PAL RTC 시료 전처리 플랫폼 분석법의 적합성

분석법을 검증하기 위해 133가지 농약 화합물을 사용했습니다. 이 시험에서 그림 11의 benfuracarb는 mini-SPE 컬럼에서의 특이적 흡착으로 세 가지 다른 기질과 세 가지 다른 농도(5, 10, 50ng/mL)에서 화합물의 회수율이 0으로 나타난 반면, 표적 화합물의 회수율은 QuEChERS를 사용한 대조 시험의 전처리 과정에는 영향을 받지 않았습니다. 현재, 특이적 흡착의 원인은 정확히 확인되지 않았습니다. 이러한 관점에서, 이 방식이 효과적인지 확인하기 위한 농약 표적물질의 시험으로 화합물에 대한 mini-SPE 기술의 적용 가능성을 시험할 필요가 있습니다.

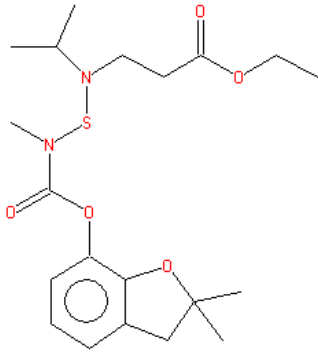


그림 11. Benfuracarb의 구조.

결론

설명된 농약 분석 워크플로는 mini-SPE 클린업 카트리지가 장착된 Agilent PAL RTC 시료 처리 시스템을 사용합니다. 이러한 설정으로 온라인 시료 클린업과 GC/MS 시스템으로의 주입을 실행할 수 있습니다. 이 솔루션은 전자동 농약 추출물 클린업, 스크리닝 및 정량을 실현합니다.

- 하나의 mini-SPE 카트리지로 간단하거나 복잡한 그리고 염색소 함량이 높은 식품 매트릭스 유형으로 분류되는 모든 식품 매트릭스를 클린업할 수 있습니다. 서로 다른 매트릭스에 대한 특정한 클린업 분석법의 개발은 필요하지 않습니다
- 클린업 절차는 진정한 그린 케미스트리로 매우 적은 양의 용매만을 사용해 추가 용리 용매량 100 μ L에는 150 μ L의 시료량만을 필요로 합니다
- mini-SPE 카트리지는 전체 스캔 크로마토그램의 비교에서 볼 수 있듯이 기존의 QuEChERS dSPE 보다 훨씬 우수한 클린업 성능을 보였습니다
- mini-SPE 세척법은 가동 시간이 길어 시료 처리량이 증가하고 유지보수를 줄입니다. 이 방법은 높은 생산성을 가집니다
- 자동 농약 분석 워크플로는 강력하고 견고합니다. 대부분 분석물질의 회수율은 70~130% 였으며 RSD는 10% 미만이었습니다. 이는 식품의 잔류 농약 분석 요건을 충족합니다
- 자동 워크플로는 매우 경제적이며 GC/MS의 듀티 사이클을 최적화합니다. 시료 시퀀스가 실행되는 동안 PAL RTC 시스템의 사전 전처리 기능은 현재 크로마토그래피가 실행되는 동안 다음 시료의 전처리를 시작합니다. 이는 귀중한 시료 전처리 시간을 절약하고 일반적인 실험실의 시료 처리량을 증가시킵니다
- PAL RTC 시스템은 24/7 무인 작업 일정을 지원하기 위해 안정적으로 작동합니다

참고 문헌

1. Rejczak, T., Tuzimski, T., A review of recent developments and trends in the QuEChERS sample preparation approach, *Open Chem.*, **2015**, 13, 980–1010. Open access publication DOI: 10.1515/chem-2015-0109.
2. Anastassiades, M., Lehotay, S.J., et al., Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *J. AOAC Int.*, **2003**, (86)2, 412–431.
3. Lehotay, S.J., Han, L., Sapozhnikova, Y., Automated Mini-Column Solid-Phase Extraction Cleanup for High-Throughput Analysis of Chemical Contaminants in Foods by Low-Pressure Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Chromatographia*, **2016**, 79(17–18), 1113–1130.
4. Morris, B.D., Shriner, R.B., Development of an Automated Column Solid-Phase Extraction Cleanup of QuEChERS Extracts, Using a Zirconia-Based Sorbent, for Pesticide Residue Analyses by LC-MS, *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63, 5107–5119.
5. Anastassiades, M., Maštovská, K., Lehotay, S.J., Evaluation of analyte protectants to improve gas chromatographic analysis of pesticides, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1015, 163–184.

www.agilent.com/chem

연구 용도로만 사용하십시오. 진단 용도로는 사용하지 않습니다.

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. 2018
2018년 11월 20일, 한국에서 인쇄
5994-0462KO

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

