

과일, 농산물 및 주스에 포함된 30종 과불화화합물(PFAS) 측정

Agilent Captiva EMR PFAS Food I 패스스루 클린업 및
LC/MS/MS 검출 사용

저자

Limian Zhao and
Matthew Giardina
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료에서는 과일, 채소 및 주스 내 과불화화합물(PFAS)을 분석하기 위한 다중 잔류물 분석법의 개발과 검증 작업을 제시합니다. 이 분석법에서는 QuEChERS 추출 후 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 카트리지를 사용한 EMR (Enhanced Matrix Removal) 혼합 모드 패스스루 클린업을 거친 다음 LC/MS/MS 로 검출합니다. 이 분석법은 간단하고 효율적인 시료 전처리, 고감도 LC/MS/MS 검출, 신뢰할 수 있는 표준 검량 곡선을 사용한 안정적인 정량 분석이 특징입니다. 이 분석법은 농산물과 주스에서 4종 주요 PFAS 표적인 퍼플루오로옥탄술폰산(PFOS), 퍼플루오로옥탄산(PFOA), 퍼플루오로나노산(PFNA) 및 퍼플루오로헥산술폰산(PFHxS), 그리고 나머지 26종 PFAS 표적에 대해 요구되는 정량 한계(LOQ), 회수율 및 재현성을 충족하는 것으로 입증되었습니다.

소개

식품 내 PFAS 잔류물 측정이 뜨거운 주제로 떠오르면서 지난 몇 년 동안 많은 관심을 받았습니다. 2023년 4월, 유럽 위원회는 계란, 생선, 해산물, 고기 및 내장에 포함된 4종 주요 PFAS 화합물(PFOS, PFOA, PFNA 및 PFHxS)에 대한 규정을 시행했습니다.¹ 2023년 11월에는 AOAC에서 농산물, 음료, 유제품, 계란, 해산물, 육류 제품 및 사료 내 30종 PFAS를 분석하기 위한 SMPR 2023.003을 발표했습니다.²

Agilent Captiva EMR PFAS Food 카트리지는 식품의 PFAS 분석을 위해 특별히 개발 및 최적화되었습니다. 다양한 식품 매트릭스를 포괄하기 위해 두 가지 유형의 카트리지(I 및 II)가 설계되었습니다. 이 연구의 목적은 신선한 과일, 채소, 주스에서 30종의 PFAS를 측정하기 위한 완전한 워크플로를 개발하고 검증하는 것이며, 이를 위해 QuEChERS 추출 후 Captiva EMR PFAS Food I 카트리지를 사용하여 EMR 혼합 모드 패스스루 클린업하고 Agilent 6470B QQQ LC/MS로 검출합니다. 포도, 양상추, 버섯, 당근, 토마토, 오렌지 주스 등 6가지 대표적인 식품 매트릭스가 연구에 사용되었습니다.

실험

화학물질 및 시약

Native 및 동위원소 표지된 PFAS 인증 표준 용액을 Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)에서 구입했습니다. Methanol (MeOH), acetonitrile (ACN) 및 isopropyl alcohol (IPA) 은 VWR (Radnor, PA, US)에서 구입했습니다. Acetic acid 및 ammonium acetate은 MilliporeSigma (Burlington, MA, US)에서 구입했습니다.

용액 및 표준물질

인증된 표준물질을 MeOH로 희석하여 세 가지 native PFAS 용액을 준비했습니다. 최종 농도는 2, 20 및 200ng/mL였습니다. 다만, PFBA와 PFPeA의 경우 농도를 각각 10배, 5배 높게 조정했습니다. 또한 이들 물질은 매트릭스 사전 스파이크 품질 관리(QC) 시료에도 사용되었습니다. 100ng/mL 농도의 동위원소 표지된 PFAS 용액은 인증된 표준물질을 MeOH에 희석하여 제조했으며 내부 표준물질(ISTD)로 사용되었습니다. 모든 표준물질은 4°C에서 보관했으며 2주 이내에 사용했습니다.

Native PFAS 및 ISTD 스파이킹 용액은 native PFAS 표적에 대해 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1,000, 2,000 및 5,000ng/L의 순수한 검량 표준물질과 MeOH에서 ISTD 농도 1,000ng/L의 표준물질을 준비하는 데 사용되었습니다.

1% acetic acid (AA) 추출 용매를 포함하는 ACN은 990mL의 ACN에 10mL의 빙초산을 첨가하여 제조하고 실온에서 보관했습니다. LC 이동상 A는 5mM NH₄OAc 수용액, 이동상 B는 MeOH을 사용했습니다.

장비 및 재료

이 연구는 1290 Infinity II 고속 펌프(G7120A), 1290 Infinity II Multisampler(G7167B) 및 1290 Infinity II Multicolumn 온도 조절 장치(G7116A)로 구성된 Agilent 1290 Infinity II LC 시스템을 사용하여 수행되었습니다. LC 시스템은 Agilent 6470B LC/TQ 시스템과 함께 사용했습니다. MassHunter Workstation 소프트웨어 버전 10.1을 사용하여 데이터를 수집했습니다. 데이터 분석에는 MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 버전 10.0이 사용되었습니다.

시료 전처리에 다음과 같은 장비도 사용되었습니다.

- Centra CL3R 원심분리기(Thermo IEC, MA, U.S.)
- Geno/Grinder (Metuchen, NJ, U.S.)
- Multi Reax 시험관 진탕기(Heidolph, Schwabach, Germany)
- 피펫 및 리피터(Eppendorf, NY, US)
- 애질런트 양압 매니폴드 48 프로세서 (PPM-48; 제품 번호 5191-4101)
- CentriVap 및 CentriVap Cold Trap (Labconco, MO, U.S.)
- 초음파 세척조(VWR, PA, US)

1290 Infinity II LC 시스템은 Agilent InfinityLab PFC 지연 컬럼, 4.6 × 30mm(제품 번호 5062-8100)를 포함하여 Agilent InfinityLab PFC-free HPLC 변환 키트(제품 번호 5004-0006)를 사용하여 개조했습니다. Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 컬럼, 95 Å, 2.1 × 100mm, 1.8µm(제품 번호 959758-902) 및 Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18 컬럼, 2.1mm, 1.8µm, 최대 압력: 1,200bar, UHPLC 가드(제품 번호 821725-901)를 사용하여 크로마토그래피 분리를 수행했습니다.

사용된 기타 애질런트 소모품은 다음과 같습니다.

- Agilent Bond Elut QuEChERS EN 추출 키트, EN 15662 분석법, 완충염, 세라믹 균질기(제품 번호 5982-5650CH)
- Captiva EMR PFAS Food I 카트리지, 6mL 카트리지, 340mg (제품 번호 5610-2230)
- 폴리프로필렌(PP) 스냅 캡 및 바이알, 1mL (제품 번호 5182-0567 및 5182-0542)
- PP 스크류 캡 스타일 바이알 및 캡, 2mL (제품 번호 5191-8150 및 5191-8151)
- 튜브 및 캡, 50mL, 50/pk(제품 번호 5610-2049)
- 튜브 및 캡, 15mL, 100/pk(제품 번호 5610-2039)

연구에 사용된 모든 소모품은 PFAS 함유량이 기준치 미만인지 테스트 및 검증되었습니다.

LC/MS/MS 기기 조건

LC 바이너리 펌프 조건은 표 1에 나와 있고 멀티샘플러 프로그램은 표 2에 나와 있습니다. 컬럼 온도는 55 ± 0.8°C로 설정되었습니다. 질량 분석기 데이터는 166V의 일정한 fragmentor 설정을 사용하여 음이온 모드에서 수집했습니다. ESI 이온화원 설정은 150°C, 18L/분의 건조 가스, 390°C, 12L/분의 Sheath 가스, 15psi의 네블라이저 가스, 2,500V의 캐필러리 전압, 0V의 노즐 전압이었습니다. 6470B LC/TQ dMRM 수집 설정은 표 3에 나와 있습니다.

표 1. LC/MS/MS에 대한 LC 펌프 조건.

파라미터	설정			
이동상 A	5mM NH ₄ OAc 수용액			
이동상 B	MeOH			
그라디언트	시간(분)	A%	B%	유량(mL/min)
	0.00	98.00	2.00	0.400
	2.00	98.00	2.00	0.400
	2.50	45.00	55.00	0.400
	6.50	30.00	70.00	0.400
	8.00	20.00	80.00	0.460
	14.20	0.00	100.00	0.460
	17.00	0.00	100.00	0.400
17.10	98.00	2.00	-	
Post-time	3.0분			

표 2. LC/MS/MS에 대한 LC 멀티샘플러 프로그램.

파라미터	설정				
주입 프로그램	- 물 10.00µL 흡인				
	- 시료 20.00µL 흡인				
	- 니들 세척				
	- 물 50.00µL 흡인				
	- 공기 중 10.00µL 5회 혼합				
멀티워시	단계	용매	시간(초)	시트 백플러시	니들 세척
	1	IPA	10	사용	사용
	2	ACN	10	사용	사용
	3	물	10	사용	사용
	시작 조건	물	NA	사용	사용

표 3. LC/MS/MS 수집 설정.

화합물	머무름 시간 (분)	전구체 이온 (m/z)	생성 이온 (m/z)	Fragmentor (V)	충돌 에너지 (V)	충돌 셀 가속기 전압 (V)
PFBA	4.8	213	169	72	8	2
PFPeA	5.3	263	219	72	4	2
PFHxA	5.9	313	269 119	72	8 24	2
PFHpA	6.7	363	319 169	72	8 16	2
PFOA	7.6	413	369 219	72	8 16	2
PFNA	8.5	463	419 219 169	72	8 16 20	2

화합물	머무름 시간 (분)	전구체 이온 (m/z)	생성 이온 (m/z)	Fragmentor (V)	충돌 에너지 (V)	충돌 셀 가속기 전압 (V)
PFDA	9.3	513	469 269 219	72	12 16 20	2
PFUnDA	9.9	563	519 319 269	100	12 20 20	2
PFDoDA	10.3	613	569 319 269	100	8 20 24	2
PFTrDA	10.8	663	619 319 169	100	12 20 32	2
PFTeDA	11.2	713	669 219 169	100	12 28 32	2
PFBS	5.4	299	99 80	154	34 36	2
PFPeS	6.0	349	99 80	144	40 44	2
PFHxS	6.8	399	99 80	156	40 56	2
PFHpS	7.6	449	99 80	148	42 50	2
PFOS	8.5	499	99 80	148	50 54	2
PFNS	9.3	549	99 80	148	52 56	2
PFDS	9.9	599	99 80	148	56 60	2
PFUnDS	10.3	649	99 80	132	56 76	2
PFDoS	10.7	699	99 80	156	62 67	2
PFTrDS	11.1	749	99 80	185	64 80	4
PFOA	10.0	498	169 78 48	150	36 36 110	3
9CI-PF3ONS	9.0	531	351 83	150	28 32	3
11CI-PF3OUdS	10.1	631	451 83	150	36 32	2
HFPO-DA	6.1	285	185 169 119	50	20 4 32	5
DONA	6.8	377	251 85	50	8 32	5
4:2 FTS	5.9	327	307 81 80	150	20 36 42	2
6:2 FTS	7.5	427	407 81 80	150	30 32 58	2
8:2 FTS	9.3	527	507 81 80	200	30 46 50	4
10:2 FTS	10.4	627	607 81 80	208	34 42 54	4

표 3. LC/MS/MS 수집 설정(이전 페이지에서 계속됨)

화합물	머무름 시간 (분)	전구체 이온 (m/z)	생성 이온 (m/z)	Fragmentor (V)	충돌 에너지 (V)	충돌 셀 가속기 전압 (V)
¹³ C ₂ -4:2 FTS	5.87	329	309	150	24	2
¹³ C ₂ -6:2 FTS	7.55	429	409	150	28	2
¹³ C ₂ -8:2 FTS	9.29	529	509	200	28	4
¹³ C ₂ -PFDoA	10.35	615	570	90	12	2
¹³ C ₂ -PFTeDA	11.17	715	670	90	12	2
¹³ C ₃ -HFPO-DA	6.15	287	169	64	4	5
¹³ C ₃ -PFBS	5.39	302	80	130	44	2
¹³ C ₃ -PFHxS	6.76	402	80	156	48	2
¹³ C ₄ -PFBA	4.78	217	172	72	8	2
¹³ C ₄ -PFHpA	6.72	367	322	72	8	2
¹³ C ₅ -PFHxA	5.93	318	273	72	8	2
¹³ C ₅ -PFPeA	5.29	268	223	72	4	2
¹³ C ₆ -PFDA	9.3	519	474	72	8	2
¹³ C ₇ -PFUnDA	9.88	570	525	100	8	2
¹³ C ₈ -PFOS	7.6	421	376	72	8	2
¹³ C ₈ -PFOA	8.52	507	80	148	54	2
¹³ C ₈ -PFOSA	10	506	78	150	36	3
¹³ C ₉ -PFNA	8.51	472	427	72	8	2
TUDCA	6.8	498	124 80	146 280	53 80	4
TCDCa	8.6	498	124 80	114 280	65 80	4
TDCA	9.0	498	124 80	146 280	69 80	4

시료 전처리

유기농 과일과 채소, 오렌지 주스(펄프 포함)는 지역 식료품점에서 구입했습니다. 과일과 채소를 물로 씻고 작은 조각으로 자른 다음 -20°C에서 적어도 하룻밤 동안 냉동시켰습니다. 동결된 조각을 기계식 블렌더를 사용하여 미세한 분말로 블렌딩했습니다. 이 미세한 분말을 직접 시료 전처리에 사용하거나 -20°C에서 단기간 보관했습니다. 오렌지 주스는 처리 없이 직접 샘플링했습니다.

농산물과 주스 시료 전처리에서 10g 시료를 추출에 사용했습니다. Native PFAS 및 ISTD 스파이킹 용액을 QC 시료에 적절하게 첨가했으며, 매트릭스 바탕시료에는 ISTD 스파이킹 용액만 추가했습니다. 스파이킹 후 시료를 10-15초 동안 볼텍싱했습니다. 그런 다음 시료는 그림 1에 설명된 전처리 절차를 위해 준비되었습니다.

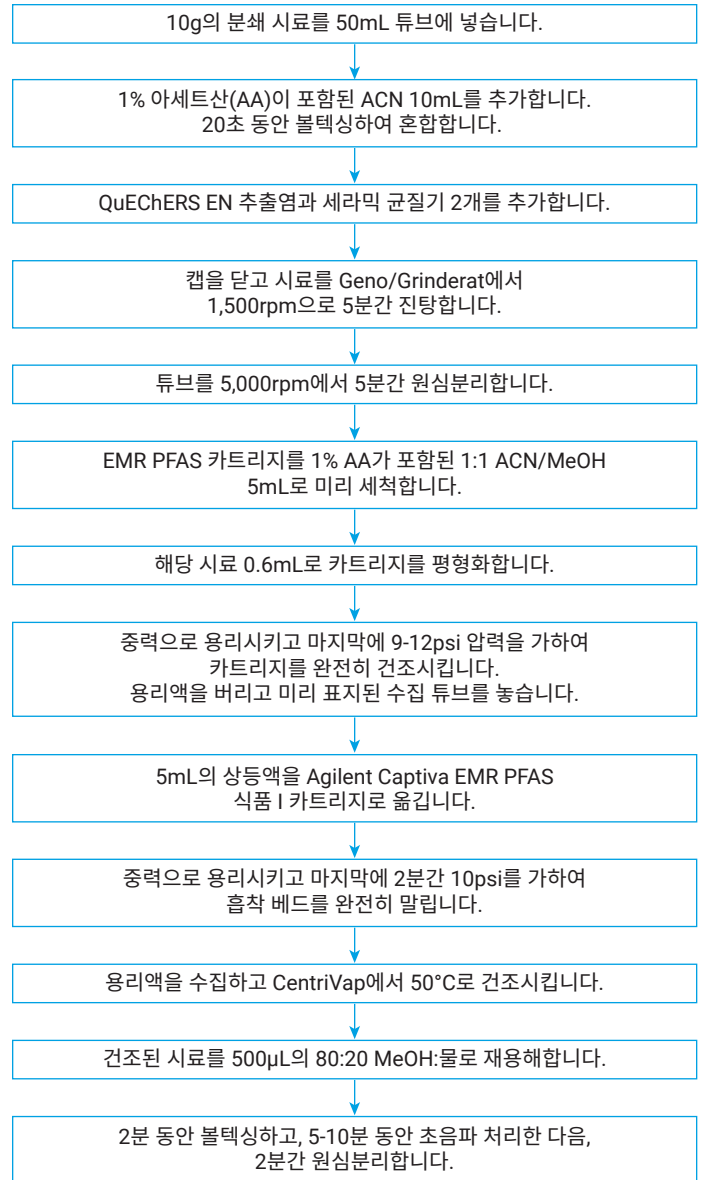


그림 1. 과일, 채소, 주스 내 PFAS 분석을 위한 시료 전처리 절차.

분석법 검증

검량 연구 평가, 분석법 LOQ 측정, 회수율 정확도 및 정밀도를 기반으로 분석법을 검증했습니다. 표적마다 LOQ의 요구 사항이 다르고 농산물에서의 PFOA, PFOS, PFNA 및 PFHxS에 대한 LOQ 요구 사항이 매우 낮아 7개의 사전 스파이킹된 QC 농도 시료를 각 농도에서 4-5회 반복하여 준비했습니다. 또한, 매트릭스 대조 시료의 표적 정량화를 위해 매트릭스 바탕시료를 5-7개 반복하여 준비했습니다. 일부 PFAS에 대한 매트릭스의 영향은 불가피하므로 이는 정확도 평가에 중요합니다. 사전 스파이킹된 QC 시료의 PFAS 스파이킹 농도는 28종 PFAS에 대해 0.001, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02, 0.1, 0.2µg/kg이었고 이유식 내 PFBA 농도는 10X, PFPeA 농도는 5X였습니다. 사전 스파이킹된 모든 QC 시료 및 매트릭스 바탕시료에서 ISTD 스파이킹 농도는 0.1µg/kg이었습니다.

결과 및 토의

EMR 혼합 모드 패스스루 클린업

Captiva EMR PFAS Food 카트리지는 혼합 모드 패스스루 클린업을 통해 기존 QuEChERS 추출 후 포괄적인 매트릭스 제거 기능을 제공합니다. 패스스루 클린업은 탄수화물, 유기산, 색소, 지방 및 지질, 기타 소수성 및 친수성 매트릭스 공동 추출물을 포함한 매트릭스 간섭을 제거하는 동시에 표적은 통과하도록 하는 간단하면서도 효율적인 방법입니다. Captiva EMR PFAS Food I 카트리지는 간단한 제형으로 흡착제를 적게 함유하고 있으며 과일, 채소, 이유식, 주스 등 식물성 신선 식품과 가공 식품에 권장됩니다. Captiva EMR PFAS Food II 카트리지는 보다 복잡한 제형의 흡착제가 많이 포함되어 있으며 우유, 계란, 고기, 생선, 유아용 조제분유 등 동물성 신선 식품과 가공 식품, 건조 종자 사료 및 식물성 식품, 그리고 오일에 권장됩니다.

과일과 채소는 덜 복잡한 식품 매트릭스로 간주되며, QuEChERS 추출과 분산형 SPE(dSPE) 클린업을 기반으로 한 시료 전처리가 많은 과일과 채소의 농약 테스트에 널리 사용되어 왔습니다. dSPE 클린업은 식품 매트릭스의 PFAS 분석에 사용되었지만 이로 인해 많은 PFAS가 손실되었습니다.³ 이는 다양한 클린업 분석법을 사용하여 포도 추출물을 회수하는 PFAS 회수 연구에서 확인되었습니다. 그림 2는 다양한 클린업 분석법을 사용한 포도 추출물의 PFAS 회수율을 비교한 내용입니다. EMR 혼합 모드 패스스루 클린업은 89-114% 범위에서 RSD 5%로 최고의 PFAS 표적 회수율이 확인된 반면, dSPE 클린업은 많은 PFAS 표적에 대해 더 낮은 회수율을 보였으며, dSPE 1 클린업 사용 시 RSD 20%로 회수율 47-105%, dSPE 2 클린업 사용 시 RSD 14%로 회수율 63-109%를 확인되었습니다.

EMR 혼합 모드 패스스루 클린업은 또한 농산물 매트릭스에 대해 효율적인 매트릭스 제거를 보여주었습니다. 식물성 신선 농산물의 경우, 매트릭스 색소가 상당할 수 있으므로 효율적인 색소 제거가 필요합니다. 그림 3은 Captiva EMR PFAS Food I 카트리지를 사용한 EMR 혼합 모드 패스스루 클린업을 통한 농산물 시료 매트릭스 색소 제거의 높은 효율성을 보여줍니다.

PFAS 표적 회수 및 매트릭스 제거 개선 외에도 EMR 혼합 모드 패스스루 클린업의 또 다른 중요한 특징은 시료 부피 회수율이 높다는 것입니다. 일반적으로 시료량 회수율은 식품의 PFAS 분석에 매우 중요한데, 필요한 LOQ가 중저 ppt 농도에 있고 분석법 감도를 높이기 위해 농축 후 단계를 거쳐야 하기 때문입니다. 기존 dSPE 클린업을 사용할 때 시료량 손실이 최대 50%에 달하는 것에 비해 EMR 패스스루 클린업은 90% 이상의 부피 회수율을 제공하므로 예비 농축이 용이하고 일관된 시료 재구성이 가능합니다.

완전한 분석법 검증

AOAC SMPR 지침에 따라 5가지 대표적인 과일 및 채소, 오렌지 주스에서 30종 PFAS 표적을 측정할 때 새로운 분석법의 효과성을 검증했습니다. 이 분석법은 주요 PFAS 표적에 대해 0.01µg/kg 이하, PFBA 및 PFPeA의 경우 1µg/kg 이하, 나머지 PFAS 표적의 경우 0.1µg/kg 이하인 PFAS 표적 LOQ 요구 사항을 충족해야 했습니다.

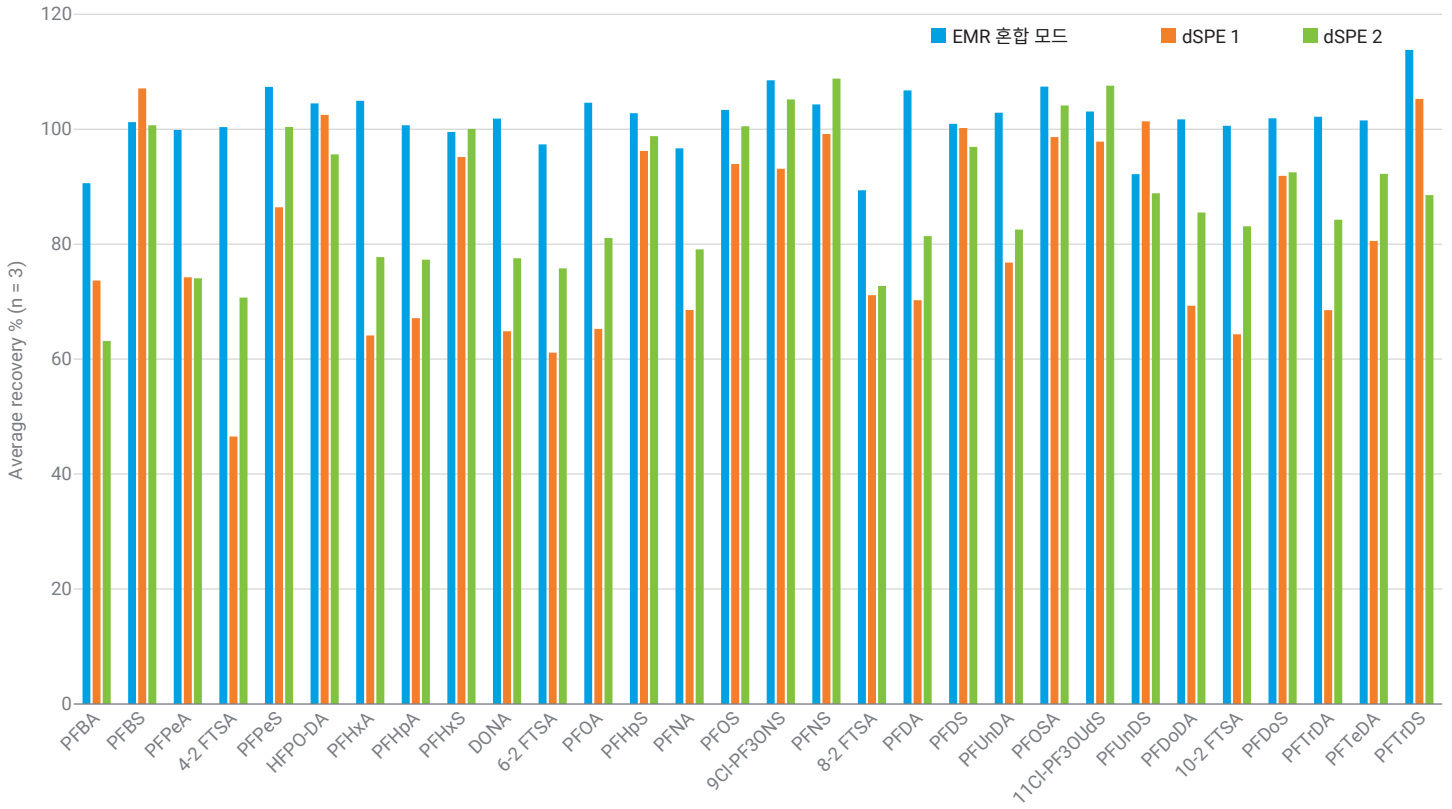
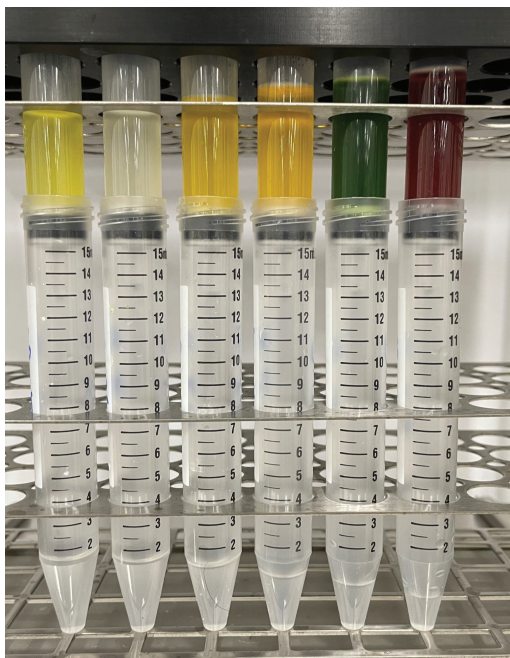


그림 2. Agilent Captiva EMR PFAS Food I 카트리지를 사용한 혼합 모드 패스스루 클린업 또는 기존 dSPE 클린업을 사용한 시료 클린업 단계 후 포도 추출물에서 얻은 PFAS 회수율.

A 시료 원 추출물 패스스루 클린업



B EMR 혼합 모드 패스스루 클린업을 적용한 경우(왼쪽)와 적용하지 않은 경우(오른쪽) 시료 추출 형태

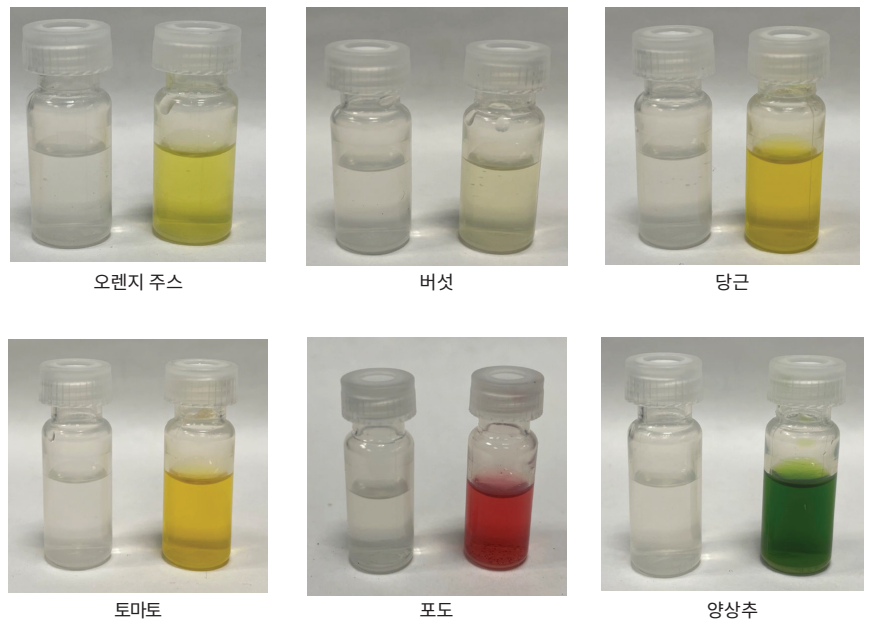


그림 3. 과일, 채소 및 주스 추출물을 Captiva EMR PFAS Food I 카트리지로 패스스루 클린업(A), 6가지 매트릭스에서 EMR 혼합 모드 패스스루 클린업을 사용한 시료 추출물의 모습(왼쪽)과 이를 사용하지 않은 경우의 모습(오른쪽)(B).

분석법 LOQ 및 검증 농도

본 연구에서 평가한 식품 매트릭스는 모두 매트릭스 바탕시료에서 소수의 PFAS 표적에 대해 양성 검출을 나타냈습니다. 표적 회수율에 대한 분석법 검증을 위해 매트릭스 백그라운드 보정이 사용되었습니다. 매트릭스 바탕시료는 5-7회 반복하여 준비되었습니다. 보고 가능한 가장 낮은 LOQ는 다음 수식에 따라 매트릭스 바탕시료 검출을 바탕으로 계산되었습니다.

$$LOQ_{\text{lowest}} = 10 \times SD_{\text{MBs}}$$

여기에서:

- LOQ_{lowest} 는 분석법의 보고 가능한 가장 낮은 정량 한계입니다.
- SD_{MB} 는 매트릭스 바탕시료의 5-7회 반복에서 감지된 표적의 표준 편차입니다.

그런 다음 보고 가능한 최저 LOQ와 같거나 그 이상인 가장 낮은 검증된 QC 스파이크 농도를 기준으로 분석법 LOQ를 결정했습니다. 표 4는 6회 반복 실험에서 각 표적에 대해 계산된 보고 가능한 가장 낮은 LOQ(LOQ_{cal})와 검증된 분석법 LOQ(LOQ_{val})를 보여줍니다.

주요 PFAS 표적의 경우 검증된 분석법 LOQ는 버섯의 PFNA와 당근의 PFOS를 제외하고, 6개 매트릭스에서 요구되는 LOQ보다 낮거나 같은 것으로 입증되었습니다. 버섯의 PFNA(0.1µg/kg)와 당근의 PFOS(0.02µg/kg)의 검증된 LOQ가 더 높은 것은 이 두 식품 매트릭스에서 상당히 높은 양성 발생률 때문입니다. 주요 PFAS 표적의 경우 0.01µg/kg 미만의 LOQ도 조사되었습니다. 전체적으로, 테스트된 농산물 매트릭스에서 주요 PFAS 표적 중 50%가 시료에서 0.004µg/kg 이하의 LOQ로 검증되었습니다. 나머지 50% 주요 PFAS 표적이 0.01µg/kg 농도 미만의 LOQ에 대해 검증되지 않은 주된 이유는 시료 매트릭스 바탕시료에서 PFAS 표적의 양성 발생률 때문입니다. LC/MS/MS 기기 감도도 여기에 약간 기여했습니다. Agilent 6495D LC/TQ⁵를 사용한 이유식의 주요 PFAS 표적에 대해 검증된 분석법의 LOQ와 비교할 때, Agilent 6470B LC/TQ를 사용하여 농산물에서 검증된 주요 PFAS 표적의 수가 더 적었으며, 이때 매트릭스 백그라운드 LOQ 결정에 영향을 미치지 않았습니다. 이는 6495D LC/TQ가 제공하는 더 높은 기기 감도가 더 낮은 LOQ 농도에서도 분석법 검증을 지원할 수 있음을 보여줍니다. 다른 PFAS 표적의 경우, 당근의 4:2 FTS 및 6:2 FTS를 제외하고 모두 요구되는 LOQ를 충족합니다. 당근의 경우, 당근에서의 상당한 양성 발생률로 인해 분석법 LOQ를 더 높게 올려야 했습니다. 그림 4는 토마토의 주요 표적에 대한 매트릭스 바탕시료와 검증된 분석법 LOQ의 크로마토그램을 보여주며, 모두 0.01µg/kg 미만이었습니다.

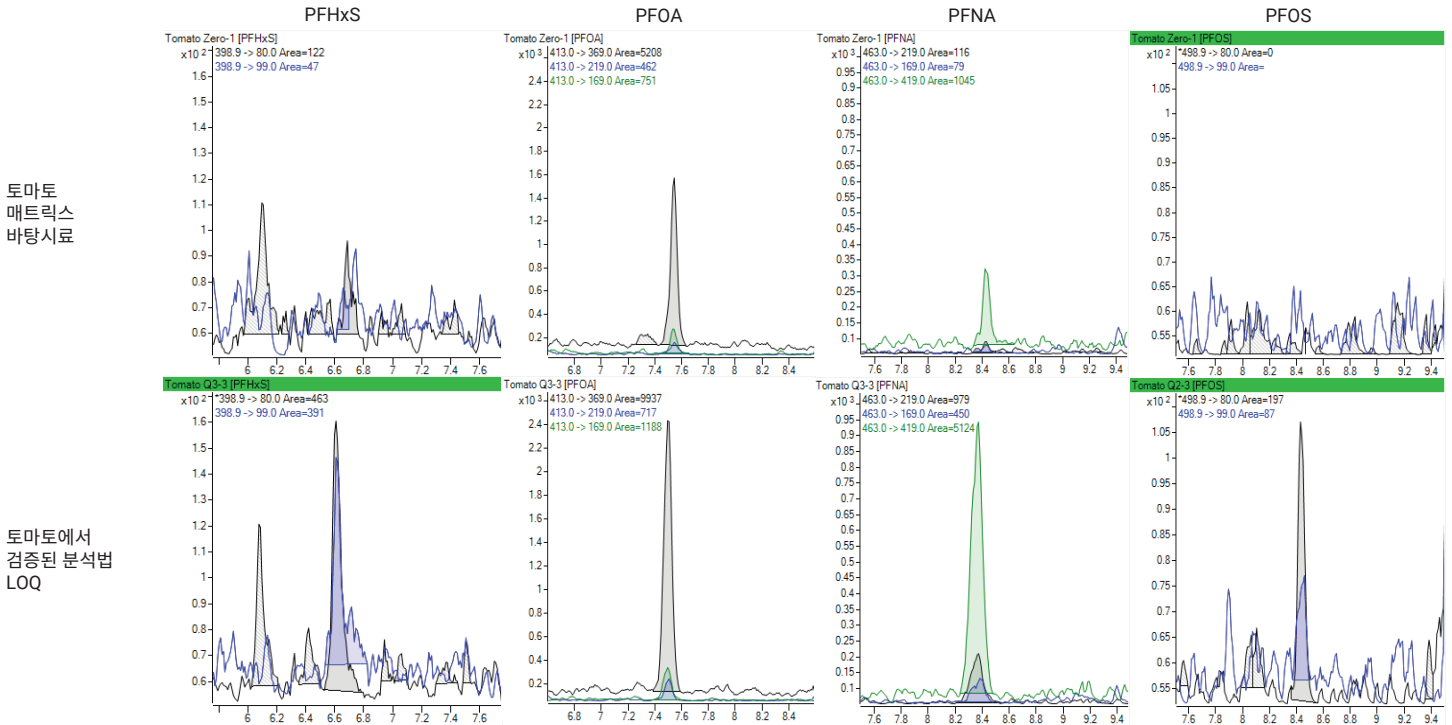


그림 4. PFHxS(0.004 µg/kg), PFOA(0.004 µg/kg), PFNA(0.004 µg/kg) 및 PFOS(0.002 µg/kg)를 포함한 주요 PFAS 표적에 대한 토마토 매트릭스 바탕시료(상단) 및 검증된 LOQ 크로마토그램(하단).

표 4. 신선 농산물과 주스의 30종 표적에 대한 보고 가능한 최저 LOQ(LOQ_{cal}) 및 검증된 LOQ(LOQ_{val}).

표적	신선 농산물 및 주스의 분석법 LOQ(µg/kg)											
	양상추		버섯		당근		포도		오렌지 주스		토마토	
	LOQ _{cal}	LOQ _{val}	LOQ _{cal}	LOQ _{val}	LOQ _{cal}	LOQ _{val}	LOQ _{cal}	LOQ _{val}	LOQ _{cal}	LOQ _{val}	LOQ _{cal}	LOQ _{val}
PFBA	0.142	0.2	0.143	0.2	0.138	0.2	NA	0.1	NA	0.2	0.273	1
PFPeA	NA	0.01	0.003	0.01	0.007	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
PFBS	0.001	0.01	0.004	0.01	0.008	0.01	0.006	0.01	0.002	0.01	0.005	0.01
4:2 FTS	0.038	0.1	NA	0.01	0.195	0.2	0.017	0.1	0.003	0.01	0.042	0.1
PFPeS	NA	0.01	0.004	0.01	NA	0.01	0.009	0.01	0.012	0.02	NA	0.01
PFHxA	NA	0.02	0.004	0.01	NA	0.02	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
HFPO-DA	NA	0.1	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFHpA	0.001	0.01	0.003	0.01	NA	0.01	0.004	0.01	0.003	0.01	0.002	0.01
PFHxS*	0.002	0.01	0.002	0.004	NA	0.01	0.003	0.01	NA	0.01	0.003	0.004
DONA	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.1	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
6:2 FTS	0.099	0.1	0.01	0.01	0.104	0.2	NA	0.01	0.013	0.02	NA	0.01
PFOA*	0.003	0.01	0.01	0.01	0.009	0.01	0.002	0.002	0.004	0.01	0.002	0.004
PFHpS	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFNA*	0.002	0.002	0.018	0.1	0.004	0.004	0.001	0.001	0.003	0.004	0.003	0.004
PFOS*	0.001	0.002	NA	0.002	0.015	0.02	0.001	0.002	0.001	0.004	NA	0.002
9Cl-PF3ONS	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	0.001	0.01	NA	0.01	NA	0.01
8:2 FTS	NA	0.01	NA	0.01	0.002	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFNS	0.001	0.01	NA	0.01	NA	0.01	0.001	0.01	NA	0.01	0.003	0.01
PFDA	NA	0.01	0.011	0.1	0.001	0.01	0.001	0.01	0.002	0.01	NA	0.01
PFDS	0.01	0.01	0.004	0.01	0.003	0.01	NA	0.01	0.000	0.01	NA	0.01
PFUnDA	0.002	0.01	0.012	0.1	0.003	0.01	0.001	0.01	0.002	0.01	NA	0.01
PFOSA	NA	0.01	0.1	0.01	0.003	0.02	0.002	0.01	NA	0.02	0.003	0.01
11Cl-PF3OUdS	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	0.008	0.02	NA	0.01
PFUnDS	0.004	0.01	NA	0.01	NA	0.02	0.001	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFDoDA	0.001	0.01	0.006	0.01	0.004	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.003	0.01
10:2 FTS	0.001	0.01	NA	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFDoS	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.02	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01
PFTTrDA	NA	0.01	0.004	0.01	0.001	0.01	NA	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01
PFTTrDS	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	NA	0.01	0.002	0.01	NA	0.01
PFTeDA	0.001	0.01	0.003	0.01	0.002	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.01

* 주요 PFAS 표적
 빨간색으로 표시된 결과는 분석법 LOQ_{val}가 AOAC SMPR 요구 사항보다 높았음을 나타냅니다.

분석법 검량

18종 PFAS 동위원소 표지 ISTD를 사용하면 동일한 표준 검량선을 다양한 식품 매트릭스 시료의 PFAS 정량화에 사용할 수 있습니다. 따라서 각 식품 매트릭스에 대해 매트릭스 일치 검량선이 필요하지 않습니다. 그 결과, 시료 테스트 생산성이 크게 향상되고, 시간과 비용이 절약되며, 시료 분석의 일관성이 향상됩니다.

검량선 범위는 식품 매트릭스에서 요구되는 LOQ, 시료 전처리를 통해 도입된 농도 계수 및 기기 분석법 감도를 기반으로 결정되었습니다. 농산물에 요구되는 LOQ 농도는 낮기 때문에 10-5,000ng/L의 검량 세트 범위가 사용되었습니다. 결과적으로, 30종 모든 PFAS 표적에 대해 상관 계수 R² > 0.99를 갖는 500x 검량선 측정 범위가 확인되었습니다.

분석법 정확도 및 정밀도

분석법 회수율과 재현성이 검증되었습니다. 농산물에 대한 허용 기준은 해당 동위원소 ISTD가 있는 PFAS 표적의 경우 회수율 65-135% 및 RSD ≤25%이며, 해당 동위원소 ISTD가 없는 PFAS 표적의 경우 회수율 40-140% 및 RSD ≤30%입니다.² LOQ, 중간 및 고농도를 포함하여 분석법 검증을 위해 사전 스파이킹된 세 가지 QC 농도가 보고되었습니다. 몇 가지 예외: 토마토에서 PFBA 및 4:2 FTS, 양상추에서 4:2 FTS, PFHxA, 6:2 FTS 및 PFOSA, 당근에서 4:2 FTS, DONA 및 6:2 FTS, 포도에서 4:2 FTS의 경우, 시료 매트릭스 대조에서 상당히 높은 양성 발생율로 인해 하나 또는 두 가지 농도만 보고할 수 있었습니다.

그림 5는 테스트된 6가지 농산물 및 주스 매트릭스의 PFAS 분석에서 분석법 검증 회수율과 재현성(RSD) 요약을 보여줍니다. 전반적으로, 이 분석법은 허용 기준을 충족하는 식품 매트릭스의 PFAS 표적에 대해 허용 가능한 회수율과 재현성 결과를 제공했습니다. 해당 동위원소 표지 ISTD가 있는 표적은 해당 동위원소 표지 ISTD가 없는 표적보다 더 우수한 정량 결과를 생성했으며, 모든 이상치는 해당 동위원소 표지 ISTD가 없는 표적에서 나온 것이었습니다. 특히 10:2 FTS의 경우 매트릭스 강화 효과로 인해 포도, 양상추 및 버섯에서 허용할 수 없는 높은 회수율을 생성했습니다.

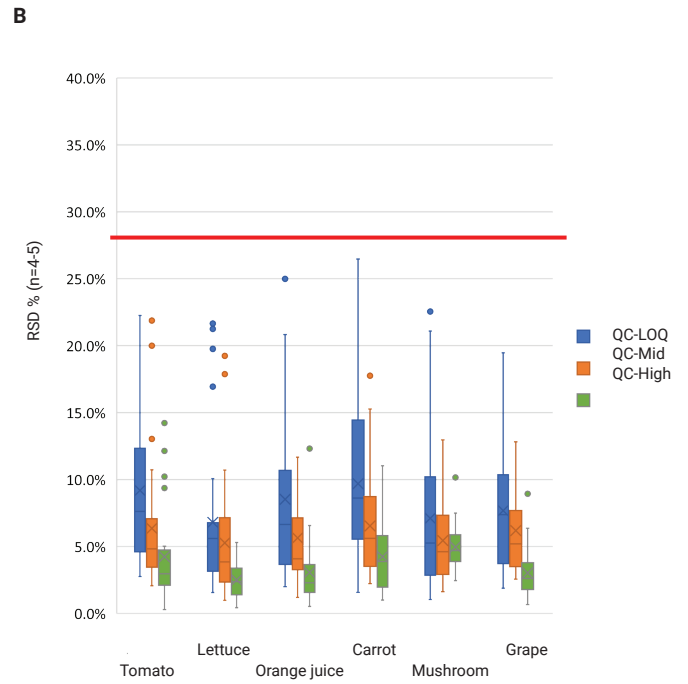
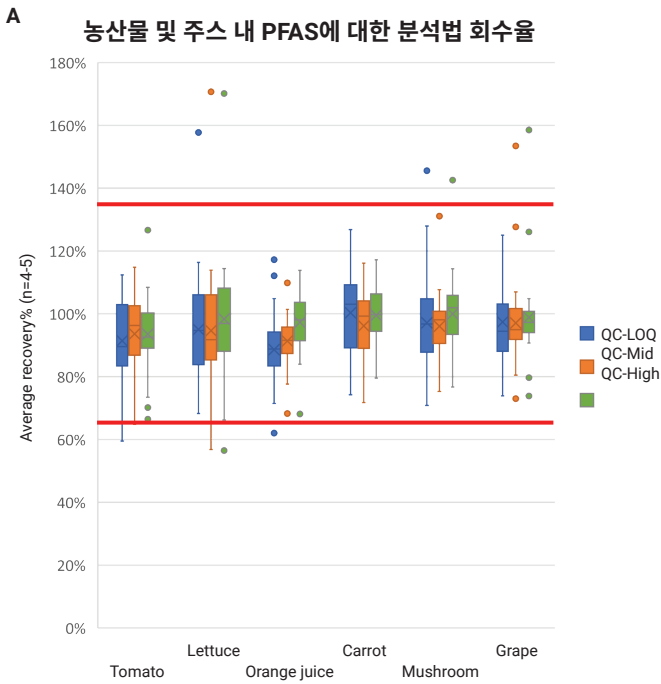


그림 5. 농산물과 주스의 30종 PFAS에 대한 분석법 회수율(A) 및 재현성(B) 결과 요약.

결론

QuEChERS 추출에 이어 Agilent Captiva EMR PFAS Food I 카트리지를 사용하여 EMR 혼합 모드 패스스루 클린업하고 LC/MS/MS 검출하는 간단하고 신속하며 신뢰할 수 있는 분석법을 개발하고 6가지 농산물 및 주스 매트릭스에서 30종 PFAS 표적에 대해 검증했습니다. 새로운 클린업 분석법은 기존 dSPE 클린업에 비해 매트릭스 제거, PFAS 회수율 및 시료양 회수율 측면에서 상당한 개선을 보여주었습니다. 또한 이는 단순화된 시료 클린업 분석법으로, 시간과 노력을 줄이고 전반적인 실험실 생산성을 향상시킵니다. 전체 분석법을 허용 기준에 따라 검증했으며 분석법 성능은 AOAC SMPR 2023.003에 명시된 요구 사항을 충족하는 것으로 나타났습니다.

참고 문헌

1. EUR-Lex (2023) Consolidated Text: Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on Maximum Levels for Certain Contaminants in Food and Repealing Regulation (EC) No. 1881/2006.
2. AOAC (2023) Standard Method Performance Requirements (SMPRs) for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Produce, Beverages, Dairy Products, Eggs, Seafood, Meat Products, and Feed (AOAC SMPR 2023.003)
3. Genualdi S.; Young W.; Peprah E.; *et al.* Analyte and Matrix Method Extension of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Food and Feed. *Anal. and Bioanal. Chem.* **2024**, *416*, 627–633. doi: 10.1007/s00216-023-04833-1.
4. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E. Determination of 30 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Infant Formula, Milk and Eggs, *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-7366EN, **2024**.
5. Zhao, L.; Giardina, M.; Parry, E.; Determination of 30 Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Baby Food, *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 5994-7367EN, **2024**.

www.agilent.com

DE95122811

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 6월 10일 한국에서 발행
5994-7369KO

한국에질런트테크놀로지스(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