

다이나믹 MRM/스캔 모드: QQQ GC/MS(GC/TQ)로 더 확실하게 복잡한 식품에 대한 고감도 정량 분석 수행



저자

Anastasia A. Andrianova,
 Bruce D. Quimby, Limian Zhao
 Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료에서는 까다로운 식품 매트릭스 내 농약에 대한 QQQ 가스 크로마토그래피 질량 분석(GC/TQ)에서 새로운 동시 다이나믹 MRM(dMRM) 및 스캔(dMRM/스캔) 데이터 수집 모드를 이용하는 방법에 대해 설명합니다. 동시 dMRM/스캔 기능은 미지의 화합물 식별 및 후향적 분석을 가능케 하며, 기존 dMRM 분석법의 감도와 측정 범위를 유지합니다. 또한 스캔 데이터는 라이브러리 스펙트럼 매칭으로 화합물 식별에 확실성을 더합니다. 최종적으로 전체 스캔 데이터는 분석자가 시료 매트릭스를 평가하여 가장 효율적인 GC/TQ 시스템 성능을 보장할 수 있도록 합니다.

이 연구는 Agilent QuEChERS 시료 전처리를 사용해 200종이 넘는 농약이 첨가된 시금치, 호두, 카이엔 고추의 추출물 분석에 dMRM/스캔을 적용하는 사례를 시연합니다. 203개의 측정 화합물에 대한 검량 결과 및 분석법 감도를 Agilent 8890/7000E GC/TQ 및 Agilent 8890/7010C GC/TQ의 기존 dMRM 데이터 수집 모드를 사용한 결과와 비교하였습니다.

머무름 시간 고정 라이브러리를 사용한 스펙트럼 라이브러리 매칭에 기초해 수행한 미지의 물질 식별 워크플로에는 Agilent MassHunter Unknowns Analysis가 사용되었습니다. 최대 잔류 허용기준(MRL)이 수립되어 있는 많은 화합물이 카이엔 고추 추출물과 같이 까다로운 시료 내에서도 MRL 미만의 농도에서 전체 스캔 데이터를 통해 식별되었습니다.

서론

극미량 수준의 식품 오염물질에 대한 우려가 커지면서 식품 매트릭스 내 오염물질 및 화학 잔류물질의 식별 및 정량을 위한 보다 빠르고, 견고하며, 신뢰할 수 있는 분석법에 대한 요구가 높아지고 있습니다. 보통 QQQ GC/MS 및 QQQ LC/MS와 같은 검출 분석법은 식품 시료에서 일반적으로 발견되는 표적 물질 목록을 대상으로 합니다. 이러한 분석법도 효과적일 수 있으나, 표적 대상이 아닌 잔류물질을 간과할 수 있습니다. 이러한 문제를 극복할 수 있는 방법은 우려 대상이 되는 화합물을 최대한 찾아내고 후향적 분석을 가능하게 하도록 시료에 대한 비표적 스크리닝을 수행하는 것입니다. 비표적 스크리닝은 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 시료를 분석함으로써 성취할 수 있습니다.^{1,2} 그러나 표적 QQQ GC/MS(GC/TQ) 분석은 전체 스캔 분석과 비교했을 때 표적 분석물질에 대한 보다 높은 감도와 선택성이라는 이점을 가집니다. 새로운 동시 다이내믹 MRM 및 스캔(dMRM/스캔)은 표적 정량을 위한 표적

dMRM GC/TQ 데이터 수집과 미지의 물질 스크리닝을 위한 전체 스캔 데이터를 모두 가능케 합니다. 또한 동시 다이내믹 MRM 및 스캔(dMRM/스캔)은 스펙트럼 라이브러리 매칭을 통해 확실한 식별 결과를 제공합니다.

이 작업에서는 클로로필 함량이 높은 신선한 시금치 매트릭스, 기름기가 많은 건조 호두 매트릭스, 복잡한 건조 카이엔 고추 매트릭스 등 3가지의 까다로운 매트릭스를 사용하였습니다. 매트릭스 바탕 추출물에는 200종이 넘는 GC 분석 가능 농약을 스파이킹하였습니다. 여러 농도의 시료를 dMRM/스캔 데이터 수집 모드에서 분석하여 동시적으로 전체 스캔 데이터를 수집함으로써, dMRM 데이터를 통한 표적 물질 정량과 미지의 물질 스크리닝이 가능하였습니다. 표적 GC/TQ 분석법 구성 요소의 성능은 분석법 감도 및 측정 범위에 대한 검량 성능을 기초로 평가되었습니다. 분석법의 스크리닝 구성 요소는 식별된 여러 화합물 및 전체 스캔에서 이 화합물이 확실하게 검출될 수 있는 농도를 기초로 평가되었습니다.

실험

GC/TQ 분석

8890/7000E 및 **8890/7010C** QQQ GC/MS 시스템(GC/TQ)을 사용하였으며 넓은 검량 범위에서 최고의 성능을 발휘하도록 구성되었습니다.(그림 1A). 이 검량 범위에는 분석된 상품 내 규제 농약의 다양한 최대 잔류 허용기준(MRL)이 모두 포함되었습니다. GC는 Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS) 및 150 용량 트레이를 사용해 구성했습니다. 시스템에서 온도 프로그래밍 비분할 주입 모드에서 작동하는 멀티모드 주입구(MMI)를 사용했습니다. 컬럼 중간 백플러시 기능은 두 개의 동일한 15m 컬럼과 8890 기체역학 스위칭 장치(PSD) 모듈 사이에 설치한 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)을 통해 제공했습니다(그림 1B).

기기 분석법 파라미터는 표 1에 기재되어 있으며, 그림 2는 dMRM/스캔 모드가 어떻게 Agilent MassHunter Workstation 소프트웨어 내 QQQ MS Method Editor에서

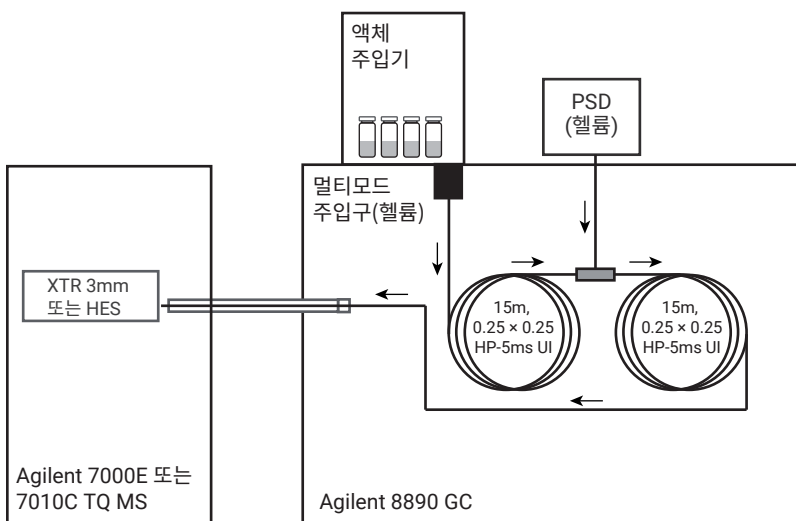


그림 1. Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 시스템(A) 및 시스템 구성(B).

표 1. 동시 다이내믹 MRM 및 스캔(dMRM/스캔) 농약 분석을 위한 Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 조건.

파라미터	값
GC	빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이를 갖춘 Agilent 8890
주입구	멀티모드 주입구(MMI)
모드	비분할
분할 배출구 퍼지 유속	0.75분에서 60mL/min
셉텀 퍼지 유속	3mL/min
셉텀 퍼지 유속 모드	전환됨
주입량	1.0µL
주입 유형	표준
L1 에어 갭	0.2µL
가스 절약 기능	3분 후 30mL/min에서 실행
주입구 온도	60°C에서 0.1분, 600°C/분의 속도로 280°C까지
분석 후 실행 주입구 온도	310°C
분석 후 실행 총 유속	25mL/min
운반 가스	헬륨
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 2mm 딥플 라이너(Dimpled Liner), 비분할
주입구 라이너 부품 번호	5190-2297
오븐	
초기 오븐 온도	60°C
초기 오븐 유지 시간	1분
승온 속도 1	40°C/분
최종 온도 1	170°C
최종 유지 시간 1	0분
승온 속도 2	10°C/분
최종 온도 2	310°C
최종 유지 시간 2	2.25분
총 분석 시간	20분
분석 후 실행 시간	1.5분
평형 시간	0.25분
컬럼 1	
유형	Agilent HP-5ms UI, 15m × 0.25mm, 0.25µm (p/n 19091S-431UI-KEY)
제어 모드	일정 유속
유속	1.016mL/min
주입구 연결	멀티모드 주입구(MMI)
배출구 연결	PSD(PUU)
PSD 퍼지 유속	5mL/min
분석 후 실행 유속(백플러시)	-7.873

파라미터	값
컬럼 2	
유형	Agilent HP-5ms UI, 15m × 0.25mm, 0.25µm (p/n 19091S-431UI-KEY)
제어 모드	일정 유속
유속	1.216mL/min
주입구 연결	PSD(PUU)
배출구 연결	MSD
분석 후 실행 유속(백플러시)	8.202
MSD	
모델	Agilent 7000E 또는 7010C
소스	3mm 렌즈 장착 비활성 Extractor 소스 또는 고효율 이온화원(HES)
진공 펌프	고성능 터보
튠 파일	Atunes.eiex.jtune.xml 또는 Atunes.eihs.jtune.xml
용매 지연	3분
사중극자 온도 (MS1 및 MS2)	150°C
소스 온도	280°C
모드	동시 dMRM/스캔
He 퀀치 가스	2.25mL/min
N ₂ 충돌 가스	1.5mL/min
MRM 통계	
총 MRM(dMRM 모드)	614
최소 측정 시간(ms)	6.85
최소 주기 시간(ms)	69.8
최대 동시 MRM	52
EM 전압 게인 모드	10
전체 스캔 파라미터	
스캔 유형	MS1 스캔
스캔 범위	45~450m/z
스캔 시간(ms)	220
Step size	0.1amu
프로파일 데이터	아니요
Threshold	0

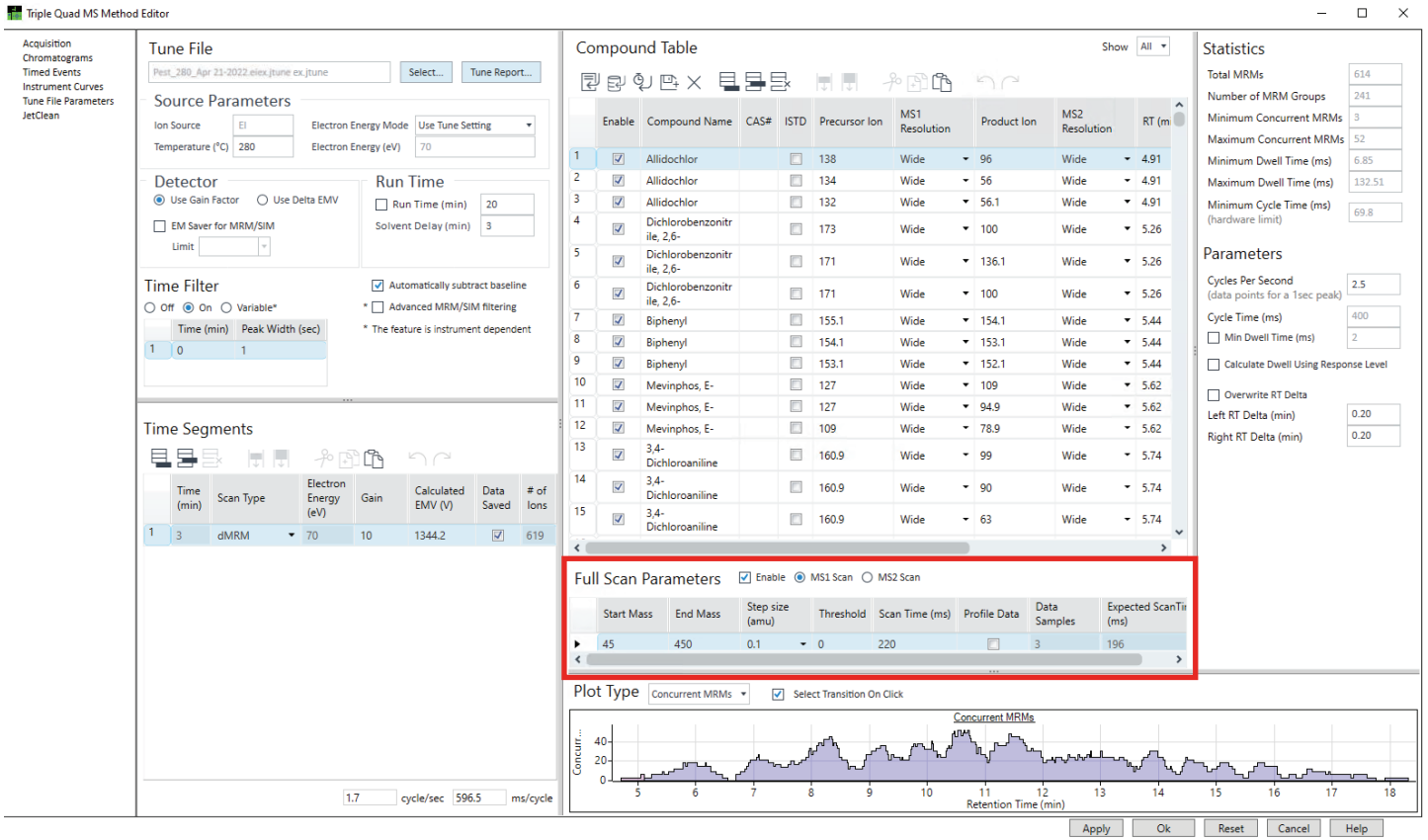


그림 2. 이 연구에 사용된 동시 dMRM/스캔의 전체 스캔 수집 파라미터를 보여주는 QQ MS Method Editor.

설정될 수 있는지, 그리고 시료 스크리닝에 권장되는 파라미터는 무엇인지를 보여줍니다. GC/TQ를 사용한 전체 스캔 데이터 수집 및 처리 모범 관행에 대한 추가 자료는 응용 자료 5994-3859KO를 참고하시기 바랍니다.¹

데이터는 dMRM/스캔 모드에서 1회 분석으로 수집되었으며, 미지의 물질 식별 및 후향적 분석을 위한 전체 스캔 데이터 수집 및 대규모 표적 다중 분석물질 측정이 동시적으로 가능했습니다. 수집 방법은 Agilent MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스(P&EP 4)의 머무름 시간과 일치하도록 머무름 시간에

고정되었습니다. 20분 분석에 대한 dMRM/스캔의 데이터 파일과 dMRM 단독 파일의 크기 차이는 단 ~20MB였습니다. 예를 들어 dMRM/스캔 모드에서 분석된 카이엔 고추 추출물의 파일에는 614개의 MRM 전이와 45~450m/z의 전체 스캔이 포함되어 있었으며, 그 크기는 30MB였습니다. dMRM 단독 사용 모드에서 분석된 동일 시료 결과의 파일 크기는 11MB였습니다.

데이터 수집과 처리는 Agilent MassHunter Workstation 버전 10.1 이상을 사용하여 수행하였습니다.

0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500, 1,000, 5,000ppb를 포함해 0.1~1,000ppb 범위의 매트릭스 일치 검량 표준물질을 사용해 검량 성능을 평가했습니다. 매트릭스 일치 검량 표준물질은 FDA, USDA 및 세계 각국의 정부 기관이 규제하는 203개의 화합물이 포함된 GC 다중 잔류 농약 키트(Restek, Bellefonte, PA, USA)를 사용해 준비되었습니다. 표준물질 α-BHC- d6를 바이알 내 최종 농도 20ppb에서 표적 농약의 정량을 위한 내부 표준물질로 사용했습니다(Agilent Bond Elut QuEChERS IS 표준물질 번호 6, 제품 번호 PPS-610-1). 가중치 요소 1/x는 모든 검량선에 적용하였습니다.

시료 전처리

시료 전처리 워크플로 차트는 그림 3과 같습니다. 시료 전처리는 2개의 주요 단계를 포함합니다. 기존 QuEChERS 추출로 시료 추출 후, Agilent Captiva EMR 패스스루 클린업을 수행합니다. 다양한 매트릭스 문제에 따라 다양한 매트릭스에 다양한 Captiva EMR 제품을 사용했습니다. 클로로필이 높은 수준으로 함유된 신선한 시금치 매트릭스에는 Captiva EMR-HCF1 (제품 번호 5610-2088) 카트리지를 사용했습니다. 색소 함유 수준은 낮지만, 기름기가 있는 건조 호두 매트릭스에는 Captiva EMR-LPD(제품 번호 5610-2092)를 사용했습니다. 분석이 매우 까다로운 건조 카이엔 고추 매트릭스에는 Captiva EMR-GPD(제품 번호 5610-2091)를 사용했습니다. 매니폴드 48 프로세서 (PPM-48, 제품 번호 5191-4101)를

사용해 Captiva EMR 패스스루 클린업 처리를 수행했습니다. 새로운 시료 전처리 워크플로에서 시료 매트릭스 제거 및 표적 정량 데이터 품질 모두가 개선된 간소화된 절차를 보여줍니다. 그림 3은 시료 전처리 워크플로를 보여줍니다. 시료 전처리 워크플로에 대한 보다 자세한 내용은 응용 자료 5994-4965KO에서 찾으실 수 있습니다.³

결과 및 토의

동시 dMRM/스캔 모드에서 수집한 데이터는 그림 4에 요약된 여러 중요 기능에 기여할 수 있습니다.

dMRM 데이터를 사용하고 처리하는 접근법은 기존 표적 GC/MS/MS 분석의 dMRM 데이터 수집 모드와 비교했을 때 변화가 없습니다(그림 4에 녹색으로 강조

표시). 전체 스캔 데이터의 동시 수집은 그림 4의 파란색으로 강조 표시된 3개의 추가 기능을 제공합니다.

전체 스캔으로 매트릭스 평가

첫 번째, 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 매트릭스 스크리닝을 수행하면 이온화원 내 매트릭스 로딩 평가가 용이해집니다. 응용 자료 5994-4965KO⁴에서는 전체 스캔 모드에서의 매트릭스 분석 중요성을 설명합니다. 이 분석은 사용자가 총 이온 크로마토그램(TIC)의 절대 존재비를 측정할 수 있도록 하며, 이는 GC/TQ의 경우 7×10^7 카운트를 초과하지 않는 것이 권장됩니다. 전체 스캔 모드에서 TIC의 측정은 모든 머뭇 시간에서 매트릭스에서 이온화원이 오버로드 되는지 여부를 알려주는 신호가 될 수 있습니다. 이온화원 오버로드는 동시용리되는 분석물질의 감도와 정량 정확도 저하로 이어질 수 있습니다.

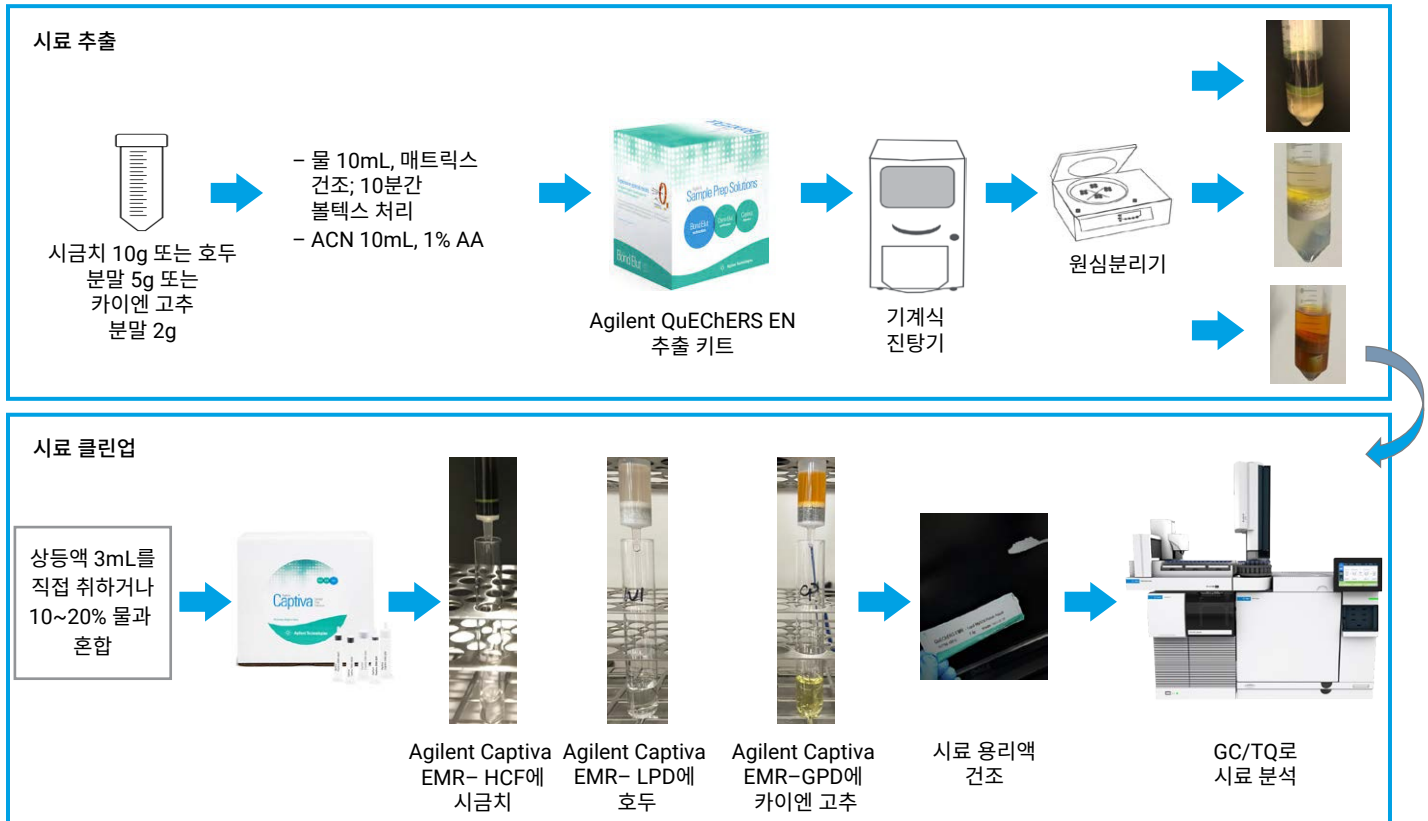


그림 3. 기존 QuEChERS 추출 후 Captiva EMR 패스스루 클린업을 포함하는 시료 전처리 흐름도.

그림 5에 나와 있듯이, 분석된 매트릭스 3개 중 카이엔 고추가 가장 높은 매트릭스 백그라운드를 보였으며, 스캔의 TIC는 7×10^7 카운트를 초과하였습니다. 또한 그림 5C의 맨 아래에 있는 MRM TIC는 시금치 및 호두 추출물에 비해 카이엔 고추 추출물에서 더 많은 MRM 전이가 분포되어 있거나 백그라운드가 더 높은 수준임을 나타내고 있습니다. 감도 및 측정 범위를 평가했을 때 11~12.5분 사이에 용리된 농약이 카이엔 고추 매트릭스의 성능을 저하시킬 것으로 예상된다는 점이 이 평가를 통해 드러났습니다.

예를 들어 11.273분 지점에서 용리된 endosulfan I(α -endosulfan)은 카이엔 고추 매트릭스 내 5ppb부터 정량이 시작될 수 있습니다. 그러나 시금치와 호두 추출물 내 endosulfan I은 7000E 및 7010C GC/TQ 시스템에서 모두 0.1ppb까지 정량이 가능했습니다. 전체 스캔의 TIC 평가는 카이엔 고추 추출물이 나머지 2개의 매트릭스에 비해 endosulfan I으로 인한 매트릭스 간섭물질 동시용리 때문에 더 많은 간섭을 겪는다는 것을 보여줍니다. 그러나 12.291분 지점에서 용리된 입체이성질체 endosulfan II(β -endosulfan)는 모든 3개 매트릭스에서 0.1ppb까지 정량 가능했으며, 카이엔 고추 매트릭스에서도 동시용리 성분이 적게 나타났습니다.

1회 분석 실행

- 전체 스캔으로 매트릭스 평가
- 미지의 물질 식별 및 후향적 분석
- 라이브러리 매치 스코어를 통한 표적 물질의 확인

스캔

- MRM 정량 이온, 정성 이온, 머무름 시간으로 표적 물질 확인
- 기존 dMRM 분석과 비슷한 수준의 감도와 측정 범위를 유지하는 dMRM을 사용한 정량

dMRM

그림 4. 1회 분석에서 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드를 통해 사용 가능한 기능.

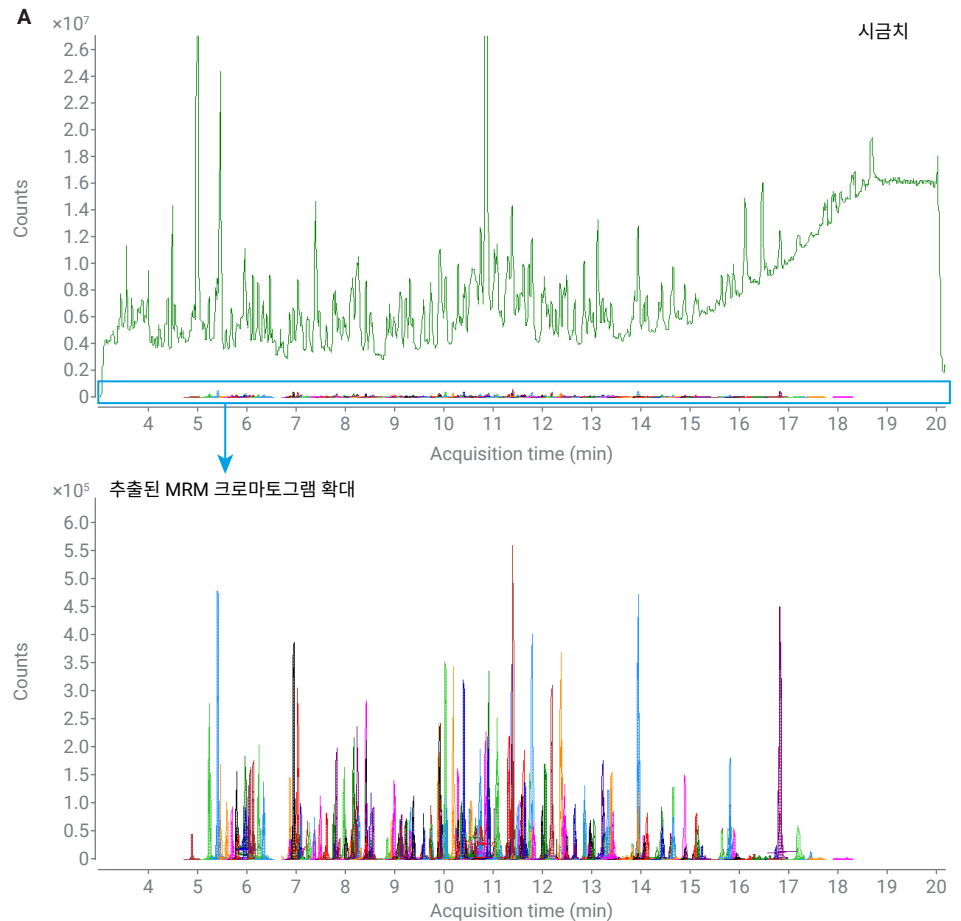


그림 5A. 시금치 추출물에 대해 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드로 수집된 스캔(상단) 및 dMRM(하단에 확대) TIC.

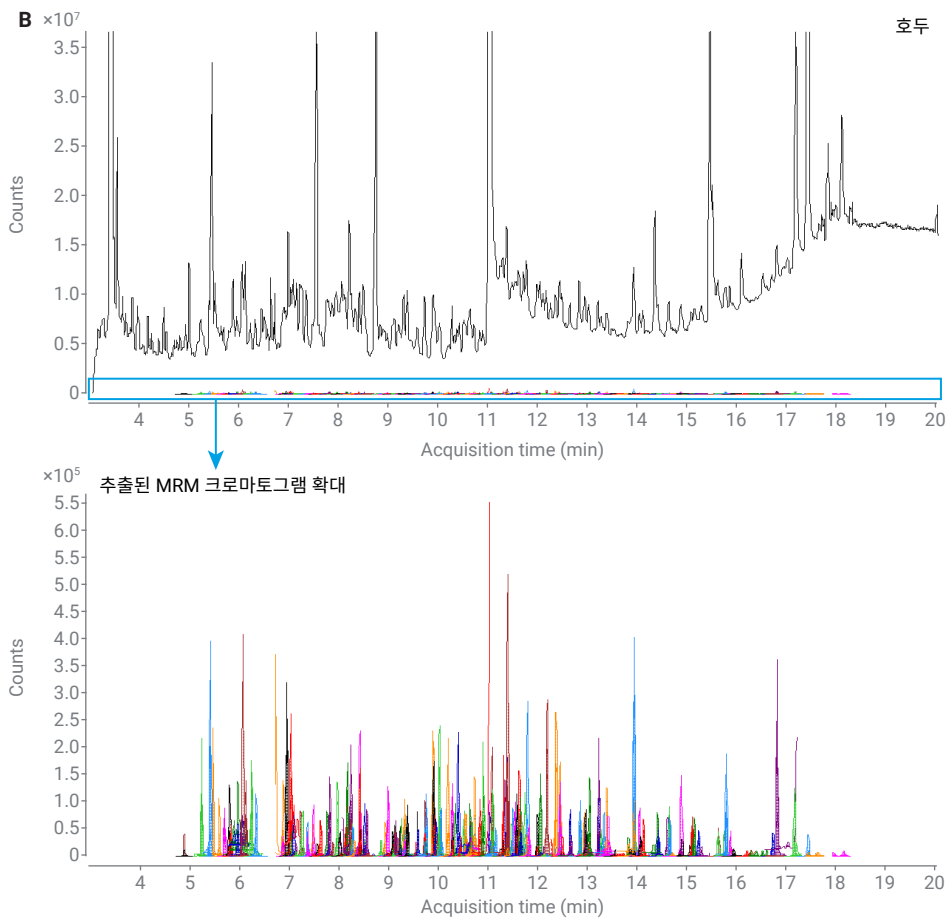


그림 5B. 호두 추출물에 대해 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드로 수집된 스캔(상단) 및 dMRM(하단에 확대) TIC.

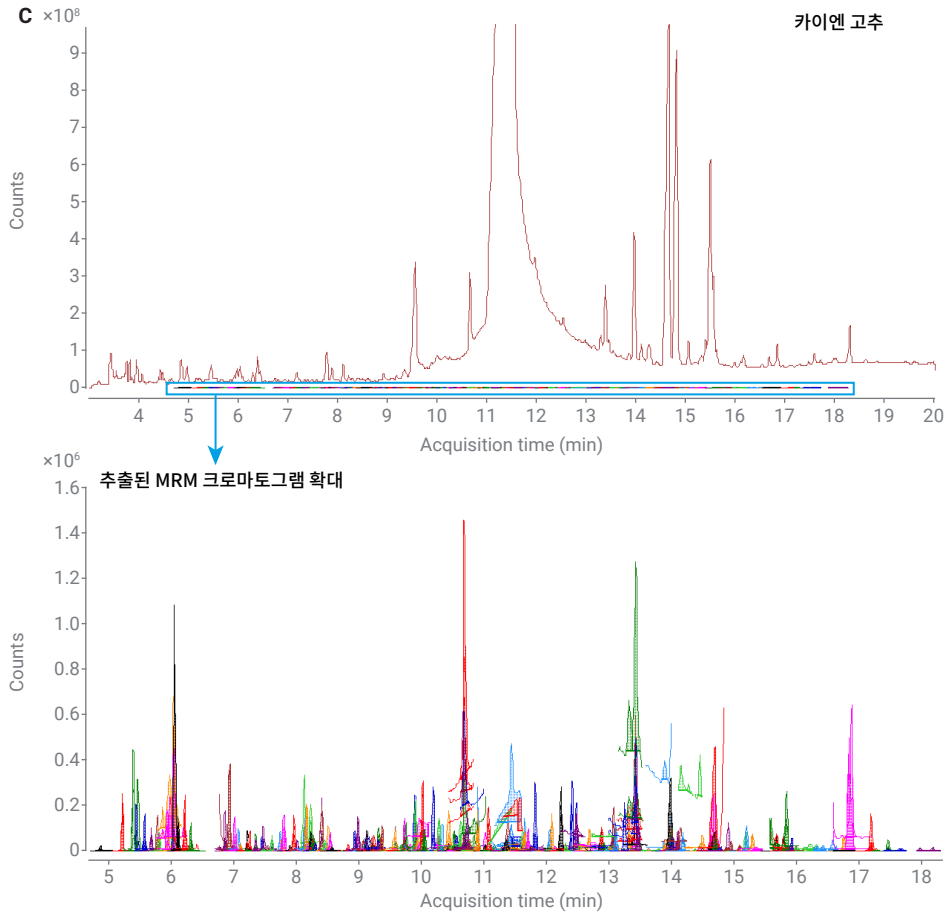


그림 5C. 카이엔 고추 추출물에 대해 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드로 수집된 스캔(상단) 및 dMRM(하단에 확대) TIC.

미지의 물질 식별 및 후향적 분석

동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드는 분석된 각 시료의 전체 스캔 데이터 수집 및 저장을 가능케 합니다. 전체 스캔 데이터는 스펙트럼 deconvolution 및 GC/MS 스펙트럼 라이브러리(예: NIST)에 대한 성분 검색을 통해 복합 스크리닝을 수행할 수 있는 기회를 제공합니다. 이 기능은 후향적 분석에서 중요하며, 시료 재분석 필요성을 없애줍니다.

2016년에 USDA가 발표한 농약 데이터 프로그램 연간 요약(Pesticide Data Program Annual Summary)⁴에 따르면 분석된 707개의 시금치 시료 중 하나에서 Chlorpropham이 발견되었으며, 이 제초제는 시금치에 대해 EPA가 수립한 허용오차가 존재하지 않습니다.⁵ Chlorpropham에 대한 정해진 허용오차가 없기 때문에, 이 분석물질은 시금치 시료 분석 시에 GC/MS/MS 분석법의 표적 물질 목록에 없을 가능성이 높습니다. 그림 6은 시금치 QuEChERS 추출물에서 MassHunter Unknowns Analysis의 스크리닝 워크플로를 통해 머무름 시간 고정 농약 라이브러리 검색으로 발견된 Chlorpropham을 보여줍니다. 이 작업에서는 시금치 매트릭스에 스파이킹한 Chlorpropham으로 dMRM/스캔 데이터 수집 모드의 동시 dMRM 데이터를 통해 수집된 전체 스캔 데이터를 사용하여 화합물을 식별하는 성능을 확인하였습니다. 시금치 QuEChERS 추출물 내 Chlorpropham은 50ppb의 농도 및 그 이상에서 7000E와 7010C GC/TQ 시스템을 이용해 성공적으로 식별되었습니다.

그림 6은 100ppb의 농약 혼합물이 스파이킹된 시금치 추출물의 스크리닝 결과를 나타냅니다. Chlorpropham은 식별된 성분 중 하나로, 성분 표에서 파란색으로 강조 표시되어 있습니다. 라이브러리 매치 스코어(LMS)는 72였으며, 스펙트럼 라이브러리에서 제공되는 관찰된 머무름 시간과 머무름 시간 사이 델타는 0.009분이었습니다. 그림 6의 오른쪽

아래에는 검색 결과에 대한 MassHunter Unknowns Analysis 내의 스펙트럼 정보가 나타나 있습니다. 오른쪽 아래의 원본 질량 스펙트럼 및 Mirror plot은 Deconvoluted 질량 스펙트럼과 라이브러리 스펙트럼을 비교해 보여줍니다. 오른쪽 위의 확대된 Chlorpropham은 빨간색으로 Chlorpropham을 강조 표시하고 있습니다. 식별된 다른 성분은 녹색으로 표시되어

있으며, TIC 스캔 프로파일은 검은색으로 표시되었습니다.

식별된 일부 화합물(예:alachlor, aldrin, carfentrazone-ethyl)은 <60의 낮은 LMS를 나타냈습니다. 그러나 작은 머무름 시간 델타 값과 질량 스펙트럼 내 고유 이온의 존재는 식별 결과에 확실성을 더해주었습니다.

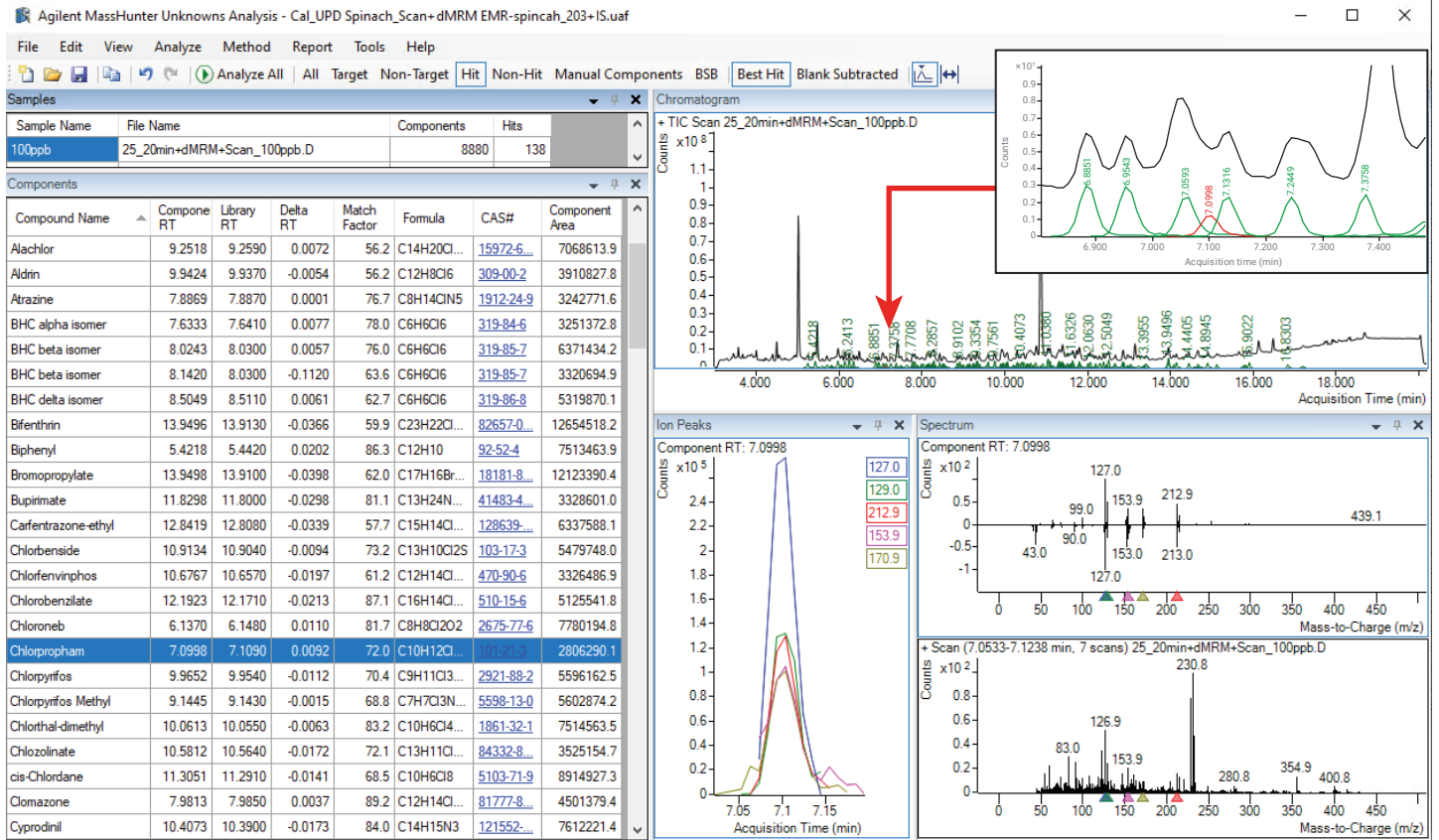


그림 6. 100ppb의 농약 혼합물을 스파이킹한 시금치 추출물의 머무름 시간 고정 스펙트럼 라이브러리 검색 결과의 일부 목록. 성분 표에서 Chlorpropham을 선택하여, 이 추출 이온 크로마토그램과 해당 스펙트럼 정보를 아래 오른쪽에 나타내었습니다. 데이터는 7000E GC/TQ에서 동시 dMRM/스캔 모드로 수집되었습니다.

라이브러리 매치 스코어를 통한 표적 물질의 확인

dMRM 데이터와 동시에 수집된 스캔 데이터로 사용 가능한 3번째 기능은 LMS를 사용한 표적 물질 확인입니다. 이 기능은 화합물 식별에서 확실성을 더해주며, 특히 보고된 화합물이 MRL 이상에서 정량될 때 중요합니다. 예를 들어 화합물이 MRL을 초과하는 농도에서 dMRM으로 정량되면, 스캔 데이터는 이 결과를 확인하기 위해 추가 평가를 거칠 수 있습니다.

표 2의 목록은 카이엔 고추 추출물에 스파이킹된 농약 중, 피망이 아닌 양념류에 적용되는 허용오차(카이엔 고추에 적용되는 허용오차)가 수립되어 있는 여러 농약을 보여줍니다. 10개 화합물 중 8개가 7000E GC/TQ를 사용해 정해진 MRL 및 그 미만의 농도에서 스펙트럼 매칭을 통해 식별되었습니다(표 2에 녹색으로 강조 표시).

그림 7은 카이엔 고추 시료의 MassHunter Unknowns Analysis 스크리닝의 라이브러리 스펙트럼 비교 결과로부터 Deconvoluted 질량 스펙트럼의 Mirror plot을 보여줍니다. 100ppb의 bifenthrin(그림 7A), chlorpyrifos(그림 7B), metolachlor(그림 7C). 이 농약은 스캔 데이터로 MRL보다 낮은 농도에서 검출될 수 있었습니다. 이 성분은 표 2에 볼드체로 강조 표시되어 있습니다. 100ppb에서의 LMS 및 MRL 농도는 그림에 기재되어 있습니다. 100ppb에서의 LMS 값 및 지정된 MRL 농도는 그림 7에 기재되어 있습니다. 일반적으로 65 미만의 LMS 값은 결과의 점검을 필요로 합니다. 스펙트럼 매치 결과만 보았을 때 LMS <65의 결과는 거부될 수 있습니다. 예를 들어 bifenthrin과 chlorpyrifos의 경우, 대략적으로 3개의 올바른 비율의 주요 이온이 존재하며, 이 주요 이온의 RTL 라이브러리 내 RT는 0.074~0.033분입니다. 예상되는 이온 비율과 가장 가까운 RT 매칭 결과는 올바른 화합물 식별에 대한 확신을 높여줍니다.

표 2. 카이엔 고추에 스파이킹된 농약 중 정해진 MRL을 가진 성분 및 7000E GC/TQ에서 동시 dMRM/스캔으로 식별하기 위해 필요한 농도.

Electronic Code of Federal Regulations(eCFR)	상품	화합물	허용오차/MRL (ppb)	7000E GC/TQ (ppb)에서 스캔 식별 한계
180.442	피망을 제외한 고추류	Bifenthrin	500	100
180.515	허브 및 양념류, 그룹 19	Carfentrazone-ethyl	2,000	250
180.342	고추	Chlorpyrifos	1,000	50
180.425	고추	Clomazone	50	50
180.436	고추	Cyfluthrin 및 beta-cyfluthrin	500	1,000
180.153	고추	Diazinon	500	250
180.182	고추	Endosulfan	2,000	500
180.516	허브 및 양념류, 그룹 19	Fludioxonil	20	5,000
180.111	고추	Malathion	8,000	250
180.368	피망을 제외한 고추류	Metolachlor	500	100

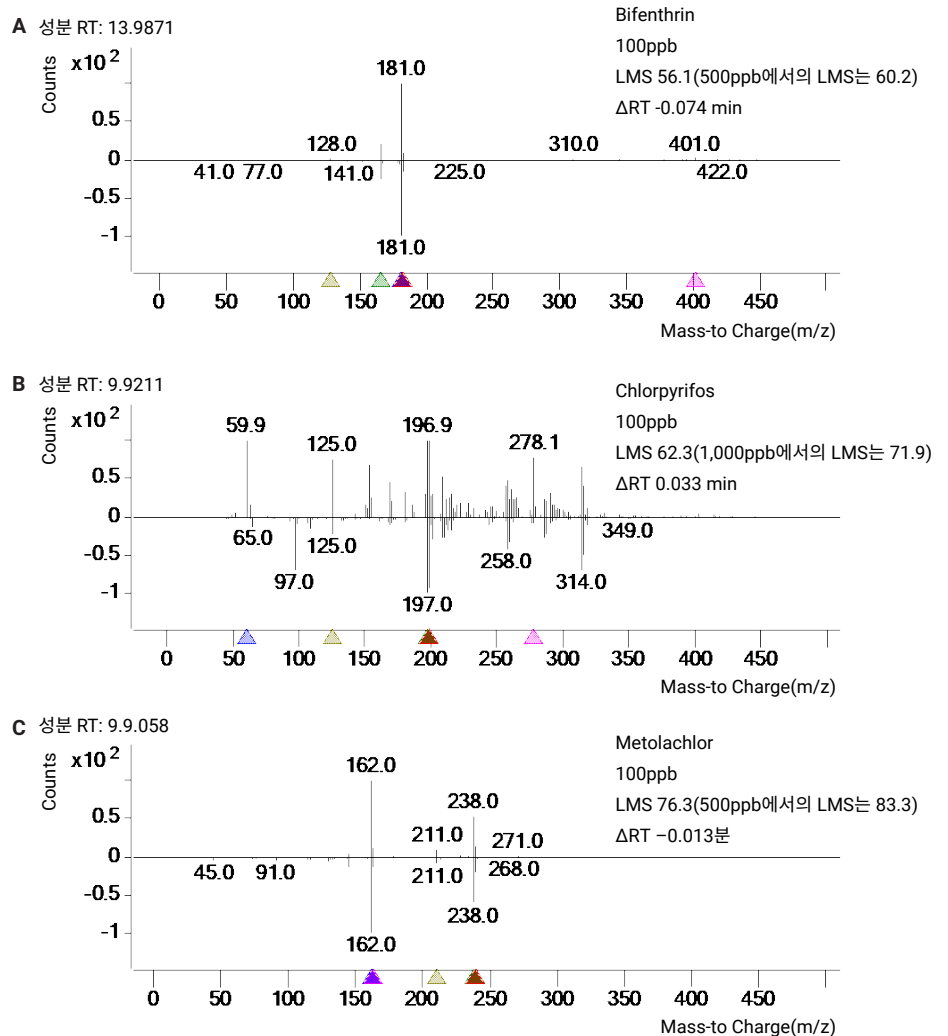


그림 7. 라이브러리 매치 스코어를 통한 스펙트럼 확인, 카이엔 고추에 100ppb로 스파이킹한 bifenthrin(A), chlorpyrifos(B), metolachlor(C), Agilent 7000E GC/TQ에서 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드.

동시 dMRM/스캔을 통한 dMRM 수집으로 농약 정량

그림 8은 카이엔 고추에 대해 수립된 MRL을 가진 3개 농약의 비교 정량 결과를 보여줍니다. 시료는 7000E GC/TQ를 사용해 동시 dMRM/스캔과 dMRM 단독

데이터 수집 모드로 분석되었습니다. 정량 이온 및 정성 이온 MRM 크로마토그램은 dMRM/스캔에서 동시 스캔으로 인한 측정 시간(Dwell time) 감소로 인한 약간의 감도 손실 관찰과 함께 경쟁력 있는 0.1ppb의 감도가 나타났음을 보여줍니다. 두 수집

모드에서 모두 카이엔 고추 내 매트릭스 일치 검량 표준물질에 대해 0.1~5,000ppb의 훌륭한 검량 직선성이 나타났습니다. MRL 수준에서의 정량 정확도는 그림에 나타나 있습니다.

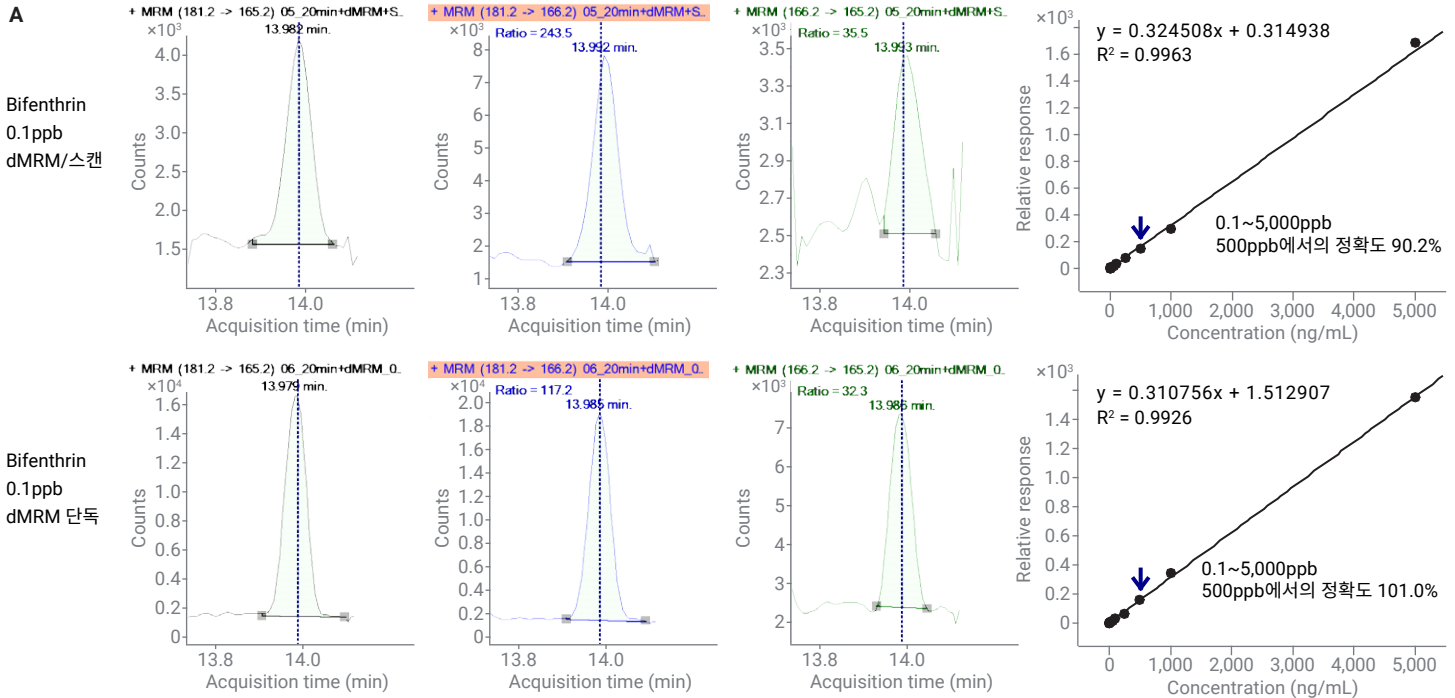


그림 8A. 정량 이온과 정성 이온 프로파일 및 카이엔 고추에 100ppb로 스파이킹된 bifenthrin의 0.1~5,000ppb에서의 매트릭스 일치 검량선, Agilent 7000E GC/TQ, 동시 dMRM/스캔 및 dMRM 단독 데이터 수집 모드.

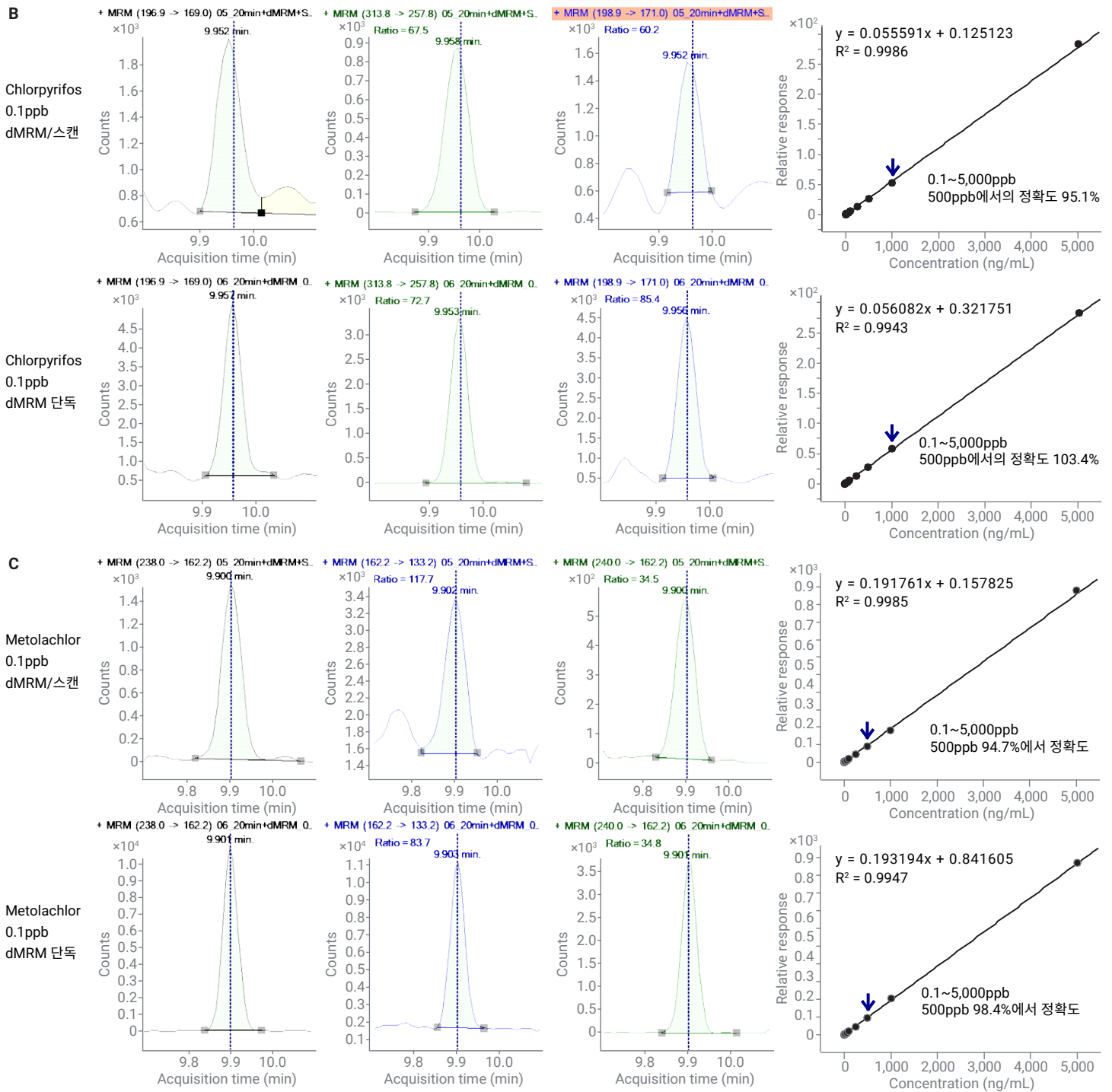
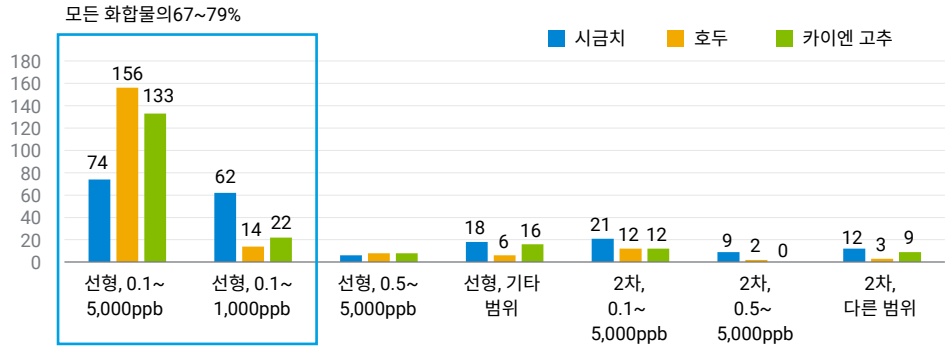


그림 8B,C. 정량 이온과 정성 이온 프로파일 및 카이엔 고추에 100ppb로 스파이킹된 chlorpyrifos(B) 및 metolachlor(C)의 0.1~5,000ppb에서의 매트릭스 일치 검량선, Agilent 7000E GC/TQ, 동시 dMRM/스캔 및 dMRM 단독 데이터 수집 모드.

그림 9의 요약은 7000E 및 7010C GC/TQ 시스템으로 동시 dMRM/스캔 모드의 dMRM 데이터 수집을 사용 시, 시금치, 호두 및 카이엔 고추 추출물에서 분석한 203개 농약에 대한 동시 검량 성능을 보여줍니다. 그림은 상관 계수 $R^2 > 0.99$, 검량 피팅(선형 또는 이차) 및 검량 범위를 성공적으로 충족하는 화합물의 수를 나타내고 있습니다. 검량 결과와 분석법 감도는 응용 자료 5994-4965KO에서 나타난 바와 같이, 기존 dMRM 데이터 수집 모드와 유사한 수준으로 나타났습니다.³

예상대로 분석물질당 1ng을 초과하지 않는 고효율 이온화원(HES)에 대한 권장 로딩을 고려하면 7010C에 대한 검량 상한값은 7000E와 비교했을 때 더 낮습니다(1,000ppb 대 5,000ppb). 그러나 7010C로 얻은 검량 범위는 최대 10,000 이었고 대부분의 분석 대상 화합물에 선형 피팅이 나타났습니다. HES가 장착된 7010C GC/TQ의 우수한 감도 덕분에 낮은 농도에서도 신호 대 잡음비(S/N)가 높았으며, 0.1ppb 이하의 농도에서도 정확한 정량이 가능했습니다. 그러나 관심 대상 상품에서 규제되는 농약에 대한 MRL에는 0.1ppb 미만의 정량이 요구되지 않기 때문에 이 연구에서는 이러한 감도가 필요하지 않았습니다. 또한, MRL이 1,000ppb 이상인 시료는 7010C GC/TQ를 사용해 분석하기 전에 추가로 희석할 수 있습니다. HES를 사용하면 희석 시료에서도 LOQ 수준에서 높은 감도를 유지할 수 있습니다.

A $R^2 > 0.99$ 인 화합물 수, Agilent 7000E GC/TQ에서 dMRM/스캔을 사용했을 때 검량 범위



B $R^2 > 0.99$ 인 화합물 수, Agilent 7010C GC/TQ에서 dMRM/스캔을 사용했을 때 검량 범위

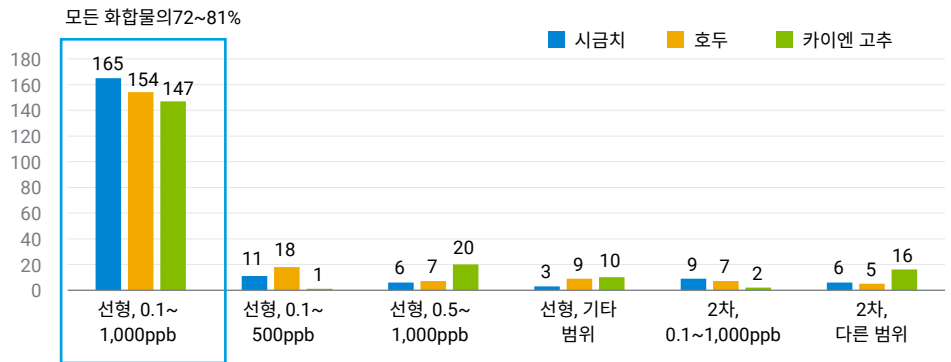


그림 9. Agilent 7000E(A)와 Agilent 7010C(B) GC/TQ의 시금치, 호두, 카이엔 고추 QuEChERS 추출물 속 203종 농약에 대한 검량 성능. 이 그래프는 화합물의 수와 검량 범위를 보여줍니다.

결론

이 응용 자료에서는 Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C QQQ GC/MS 시스템(GC/TQ)으로 새로운 동시 dMRM/스캔 데이터 수집 모드를 사용해 까다로운 식품 매트릭스 내 농약을 확실하게 식별하고 정량하는 것에 대해 설명하였습니다. 동시 dMRM/스캔 모드는 각 데이터 수집 모드에 대해 시료 재분석의 필요성을 없애줍니다. 이 모드는 후향적 분석을 가능케 하며, dMRM 단독 모드의 정량과 비슷한 성능을 보입니다.

동시 dMRM/스캔 모드에서 수집한 데이터는 다음과 같은 중요한 기능을 제공할 수 있습니다.

- 전체 스캔으로 매트릭스 평가
- 미지의 물질 식별 및 후향적 분석
- 라이브러리 매치 스코어를 통한 표적 물질의 확인
- MRM 정량 이온, 정성 이온, 머무름 시간을 통한 표적 물질 확인
- 기존 dMRM 분석과 비슷한 수준의 감도와 측정 범위를 유지하는 dMRM을 사용한 정량

이 응용 자료에서는 시금치, 호두, 카이엔 고추 추출물의 수집 스캔 데이터를 사용해 매트릭스 바탕을 측정하고 MassHunter Unknowns Analysis로 스펙트럼 deconvolution에 기초해 스크리닝을 수행하는 것에 대해 시연했습니다. 스캔 데이터는 정해진 허용오차가 없어 표적 GC/TQ dMRM 분석에서 놓칠 수 있는 화합물도 식별할 수 있도록 합니다. 또한 스캔 데이터는 수집된 허용오차를 가진 화합물(카이엔 고추에서 시연된 바와 같이 표적 dMRM 분석법에 포함된) 식별을 확인하는 데 사용되었습니다. 최종적으로 분석법 감도와 검량 성능은 기존의 dMRM 방법과 비슷하게 나타났으므로, 동시 dMRM/스캔은 1회 분석으로도 믿을 수 있는 화합물 식별과 정량을 할 수 있는 유용한 도구임이 드러났습니다.

참고 문헌

1. Andrianova, A.; Quimby, B. Full Scan Quantitative Analysis of Semivolatile Organic Compounds. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-3859KO, **2021**.
2. Andrianova, A.; Quimby, B.; Westland, J. GC/MSD Pesticide Screening in Strawberries at Tolerance Levels Using Library Searching of Deconvoluted Spectra. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0915KO, **2019**.
3. Andrianova, A.; Zhao, L. Five Keys to Unlock Maximum Performance in the Analysis of Over 200 Pesticides in Challenging Food Matrices by GC/MS/MS. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4965KO, **2022**.
4. Pesticide Data Program. Annual Summary, Calendar Year **2016**. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/2016PDPAnnualSummary.pdf>. Accessed on July 7th, 2022.
5. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity), *US EPA*, December 12, **2012**. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/tolerances-commodity.pdf> Accessed on April 28th, 2022.

www.agilent.com

DE11973829

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 9월 14일 한국에서 인쇄
5994-4966KO

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

 **Agilent**
Trusted Answers