

빠르고 견고한 GC/MS/MS로 시금치 속 203가지 농약 성분을 10분만에 분석



저자

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

개요

이 응용 자료에서는 시금치 속 200개 이상의 농약을 GC/MS/MS로 10분 만에 검출하면서 충분한 크로마토그래피 분리능을 유지하는 견고한 다성분 잔류 농약 분석 2가지에 대해 설명합니다. 시금치는 높은 클로로필을 함유한 신선한 물질의 매트릭스로, 분석이 까다롭습니다. 첫 번째 분석에서는 기존의 15 x 15m(0.25mm x 0.25 μ m) 컬럼 중간 백플러시 구성과 가속 오븐 승운을 사용하여 10분간 분석을 진행하였습니다. 두 번째 분석에서는 Minibore 10 x 10m (0.18mm x 0.18 μ m) 컬럼 중간 백플러시 구성을 사용해 10분의 빠른 분석을 가능케 하였습니다. 후자의 분석법은 Agilent GC 분석법 변환 기법을 사용해 정밀하게 설정되었습니다. 컬럼 중간 백플러시는 컬럼 트리밍과 소스 세척을 최소화하여 시스템의 분석법 견고성과 유지보수 없이 시스템 작동을 연장한다는 것이 나타났습니다. 그 결과 Agilent 7000E 및 7010C QQQ GC/MS 시스템이 0.1~1,000ppb의 농도 범위에서 뛰어난 직선성을 제공했습니다. 분석법의 견고성은 20ppb의 농약 성분이 첨가된 시금치 추출물을 175시간에 걸쳐 GC/TQ에 연속 700회 반복 주입 분석하여 시연되었습니다.

소개

분석법의 견고성과 크로마토그래피 성능에 저하가 발생하지 않으면서, 식품 내 화학 잔류물을 보다 빠르게 식별하고 정량할 수 있는 분석법에 대한 요구가 높아져가고 있습니다. 다성분 잔류 농약 분석을 위한 기존의 분석법은 일반적으로 최소 20분을 필요로 하기 때문에 긴 시료 주기 시간을 가집니다. 결과적으로 시료군에 대한 GC/MS 분석 시간이 며칠 이상이 되는 경우가 많습니다. 이는 시료 분석 병목 현상을 발생시키고 실험실 생산성을 제한합니다. 따라서 GC/MS 분석 시간을 줄일 수 있다면 시료 분석 처리량을 개선하고 실험실 생산성도 높일 수 있습니다. 그러나 짧은 분석 시간의 GC 분석법에서는 보통 분석법 견고성이나 성능의 저하가 일어납니다. 이 응용 자료에서는 **Agilent 8890 GC 및 7000E** QQQ GC/MS 시스템과 **Agilent 8890 GC 및 7010C** QQQ GC/MS 시스템에서 사용할 수 있는 2가지 빠른 GC/MS/MS 분석법을 시연합니다. 소개된 분석법은 10분의 단축된 분석 시간을 가지며, 동시에 분석이 까다로운 시금치 추출물에 대해 시스템 성능의 견고성, 감도, 분석법 성능을 유지합니다.

이 응용 자료에서 설명된 2가지 GC/TQ 시스템 컬럼 중간 백플러시 구성은 10분 만에 분석을 수행하는 동시에, 203가지 화합물에 대해 충분한 크로마토그래피 분리능과 MS 분석 감도를 유지하였습니다. 머무름 시간이 Agilent MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스(P&EP MRM 데이터베이스)에 고정된 기존의 20분짜리 GC/MS/MS 분석법은 최적화된 빠른 분석에 대한 벤치마크로 사용되었습니다.

첫 번째 분석에서는 기존의 15 x 15m (0.25mm x 0.25µm) 컬럼 중간 백플러시 구성과 가속 오븐 승온을 사용하여 10분간

분석을 진행하였습니다. 이 구성에는 하드웨어 변경이 필요하지 않았습니다. 두 번째 분석에서는 minibore 10 x 10m (0.18mm x 0.18µm) 컬럼 중간 백플러시 구성을 사용해 10분 분석을 가능케 하였습니다. 이 구성에는 기존 15 x 15m 설정과 GC 오븐 인서트(필로우) 구성과 달리 새로운 컬럼 세트가 필요했습니다. 그러나 두 번째 구성에서는 보다 정확한 머무름 시간 예측이 가능했으며, 모든 테스트 화합물에 대한 용리 순서를 보존할 수 있었습니다.

2가지 빠른 분석법에서 머무름 시간은 P&EP MRM 데이터베이스의 머무름 시간을 사용해 정확하게 예측되었습니다.¹ GC 분석법 변환 기법을 사용하고 동일 컬럼상 비율을 유지하여 10 x 10m 구성에서 203가지 분석 농약에 대한 머무름 시간을 정확히 예측하고 용리 순서를 유지할 수 있었습니다. 기존 15 x 15m 구성의 10분 분석법에서 머무름 시간을 업데이트하기 위해 농약과 n-alkane의 조합을 사용하였습니다.

컬럼 중간 백플러시는 2가지 컬럼 구성에서 모두 컬럼 헤드 트리밍과 소스 세척과 같은 일반 유지보수 빈도를 줄임으로써, 분석법 견고성을 개선하였습니다. 또한 온도 프로그래밍이 가능한 멀티모드 주입구(MMI)를 사용하였을 때는 컬럼을 질량 분석기에 바로 연결된 주입구에 연결하는 기존의 구성에 비해, MS 소스를 냉각하고 배출하는 절차 없이 라이너 교체 및 기타 주입구 유지보수 절차를 훨씬 빠르게 수행할 수 있었습니다.

개발된 분석법은 시금치 내 다양한 농약 분석에 대해 최대 잔류 수준(MRL)의 넓은 범위에 걸쳐 적용 가능하였으며, 측정 범위 0.1~1,000ppb에서 뛰어난 검량 성능을 보였습니다.

분석법 견고성을 평가하기 위해서는 저농도 농약을 스파이킹한 시금치 추출물의 700회 연속 주입 테스트를 실행하였습니다. 분석이 까다로운 다수의 분석물질 감응은 700회 반복 주입 결과 15% 미만의 상대 표준 편차(RSD)를 보였습니다. 테스트 과정에서 컬럼 트리밍, 소스 세척, MS 튜닝은 불필요했습니다. 유지보수는 100회 반복주입당 라이너와 셉텀 교체로 충분하였습니다.

실험

GC/TQ 분석

그림 1과 같이 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 조합에서 2가지 컬럼 구성이 사용되었습니다. GC는 Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS) 및 150-position 트레이, 온도 프로그래밍이 된 비분할 주입 모드(냉각 비분할)로 작동되는 MMI, 2개의 동일한 15m 또는 10m 컬럼 사이에 설치되어 컬럼 중간 백플러시 기능을 제공하는 Agilent purged Ultimate union(PUU), 8890 GC pneumatic switching device(PSD) 모듈로 구성되었습니다. 기기 작동 파라미터는 표 1과 같습니다. 다이내믹 MRM(dMRM) 모드에서 수집된 데이터는 대규모 다중 분석물질 분석 수행을 가능케 하며, 가장 효율적인 자동 측정 시간 분포로 좁은 피크를 정확하게 정량하는 기능을 제공합니다.

dMRM 기능은 614회의 총 MRM 전이로 203가지 농약으로 구성된 대규모 패널의 성공적인 분석을 수행했습니다. 기존 15 x 15m 구성과 기존 20분 분석에서 기록된 동시 MRM 전이의 최대 수치는 52였습니다. 10분 분석법에서 기존 15 x 15m 및 minibore 10 x 10m 구성의 동시 MRM 전이 최대 수치는 각각 127과 83이었습니다.

(그림 2). 또한 dMRM은 분석자가 분석물질을 쉽게 추가하거나 제거할 수 있도록 합니다. P&EP MRM 데이터베이스의 사용은 표적 dMRM 분석법의 설정 편의성과 속도를 높여주었습니다.

이 연구에서는 GC/MS 시스템 10.2용 MassHunter Acquisition 소프트웨어, MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 10.1, MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어 10 패키지를 포함한 Agilent MassHunter Workstation 개정판 10.1 및 10.2가 사용되었습니다.

검량 성능은 0.1~1,000ppb 범위의 매트릭스 일치 검량 표준물질을 사용해 평가했으며, 일련의 농도는 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500, 1,000ppb (w/v) 등과 같았습니다. FDA, USDA 및 다른 여러 정부 기관의 규제를 받는 203가지 화합물 (Restek, Bellefonte, PA, USA)을 포함한 GC

다성분 잔류 농약 키트를 사용해 매트릭스 일치 검량 표준물질을 전처리하였습니다. 표적 농약 성분 정량을 위한 내부 표준물질로는 바이알 내 최종 농도 20ppb의 α-BHC-d6를 사용했습니다(Agilent Bond Elut QuEChERS IS 표준물질 번호 6, 제품 번호 PPS-610-1). 가중치 요소 1/x는 모든 검량선에 적용하였습니다.

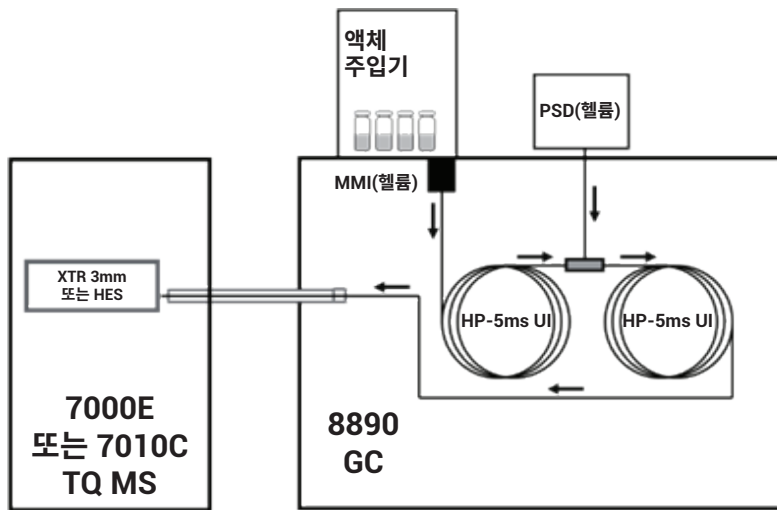
10분 분석법 머무름 시간 고정

머무름 시간 고정은 새로운 컬럼 또는 기기가 MRM 데이터베이스 또는 기존 분석법과 일치하는 머무름 시간을 가질 수 있도록 하여, 분석법을 하나의 기기에서 전 세계의 다른 기기로 쉽게 옮겨갈 수 있도록 합니다. 이는 분석법 유지보수와 시스템 설정을 간소화합니다. 기존 20분 농약 분석의 머무름 시간은 P&EP MRM 데이터베이스에 나와 있습니다. P&EP MRM 데이터베이스에 고정된 20분 분석에서의 GC 컬럼 흐름이

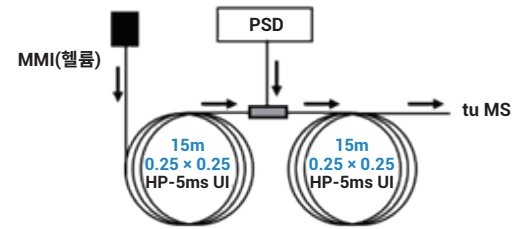
기존 15 x 15m 구성의 10분 분석법에서 그대로 사용되었습니다. 이는 chlorpyrifos-methyl의 새로운 고정 머무름 시간을 5.520분으로 만들었습니다. 나머지 분석물질에 대한 머무름 시간 업데이트를 위해, 농약 및 n-alkane의 조합을 사용해 P&EP MRM 데이터베이스에 나온 20분 분석법의 머무름 시간에 기초하여 새로운 분석법의 머무름 시간을 예측하였습니다.

Minibore 10 x 10m 구성을 사용한 10분 분석은 분석법 변환 도구를 사용해 정밀하게 계산되었으며, 속도 증가는 2로 나타났습니다. 분석법의 미세 조정을 통해 203가지 농약 성분의 용리 범위에 걸쳐 관찰된 머무름 시간과 예측된 머무름 시간 일치도가 최고에 달했으며, 0.09분의 오프셋을 보였습니다. 새로운 머무름 시간 (RT)은 다음 공식을 통해 계산하였습니다.

$$RT_{new} = RT_{old} / 2 + 0.09min.$$



기존 15 x 15m 컬럼 중간 백플러시 구성:



Narrow bore 10 x 10m 컬럼 중간 백플러시 구성:

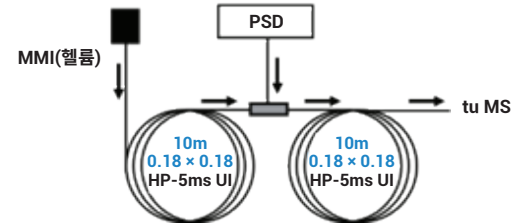


그림 1. 연구에 사용된 2가지 컬럼 중간 백플러시 구성의 Agilent GC/TQ 시스템(오른쪽).

표 1. 10분 만에 농약을 분석할 수 있는 Agilent 8890 GC & 7000 시리즈 GC/TQ 및 Agilent 8890 GC & 7010C GC/TQ 시스템 조건.

GC		
빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이를 장착한 Agilent 8890 GC(220V 오븐)		
주입구	멀티모드 주입구(MMI)	
모드	냉각 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 캡	0.2µL	
가스 절약 기능	3분에서 30mL/min	
주입구 온도	60°C에서 0.1분 그 후 600°C/min으로 280°C까지	
실행 후 주입구 온도	310°C	
실행 후 총 유속	25mL/min	
운반 가스	헬륨	
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 2mm 딴플 라이너(Dimpled Liner)	
주입구 라이너 부품 번호	5190-2297	
오븐		
	15 x 15m	10 x 10m
초기 오븐 온도	60°C	60°C
초기 오븐 유지 시간	1분	0.5분
승온 속도 1	80°C/min	80°C/min
최종 온도 1	170°C	170°C
최종 유지 시간 1	0분	0분
승온 속도 2	35°C/min	20°C/min
최종 온도 2	310°C	310°C
최종 유지 시간 2	3.625분	1.125분
총 분석 시간	10분	10분
분석 후 실행 시간	1.5분	1.5분
평형 시간	0.25분	0.25분
		고속 오븐 인서트(필로우)

컬럼 1		
	15 x 15m	10 x 10m
종류	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert
애질런트 제품 번호	19091S- 431UI-KEY	맞춤형 컬럼 ²
길이	15m	10m
직경	0.25mm	0.18mm
필름 두께	0.25µm	0.18µm
제어 모드	일정 유속	일정 유속
유속	1.016mL/min	1.3mL/min
주입구 연결	멀티모드 주입구(MMI)	멀티모드 주입구(MMI)
배출구 연결	PSD(PUU)	PSD(PUU)
PSD 퍼지 유속	5mL/min	5mL/min
분석 후 실행 유속(백플러시)	-7.873	-3.174
컬럼 2		
	15 x 15m	10 x 10m
종류	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert
애질런트 제품 번호	19091S- 431UI-KEY	맞춤형 컬럼 ²
길이	15m	10m
직경	0.25mm	0.18mm
필름 두께	0.25µm	0.18µm
제어 모드	일정 유속	일정 유속
유속	1.216mL/min	1.5mL/min
주입구 연결	PSD(PUU)	PSD(PUU)
배출구 연결	MSD	MSD
분석 후 실행 유속(백플러시)	8.202	3.290

MSD		
모델	Agilent 7000 시리즈(7000D 및 7000E) 또는 7010C QQQ GC/MS	
소스	3mm 렌즈 또는 HES가 있는 비활성 Extractor 소스	
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	
이온화원 온도	280°C	
모드	dMRM	
He 원치 가스	2.25mL/min	
N ₂ 충돌 가스	1.5mL/min	
MRM 통계		
	15 x 15m	10 x 10m
총 MRM(dMRM 모드)	614	614
최소 측정 시간	2.33ms	3.99ms
최소 주기 시간	167.86ms	110.38ms
최대 동시 MRM	127	83
EM 전압 게인 모드	10	10

시료 전처리

시료 전처리 워크플로 차트가 그림 3에 나타나 있습니다. 시료 전처리에는 기존 QuEChERS 추출을 통한 시료 추출과 Captiva Enhanced Matrix Removal(EMR) 패스스루(pass-through) 클린업이라는 두 가지 주요 단계가 포함되었습니다. 클로로필 함량이 높은 신선한 매트릭스(시금치)를 위해 Agilent Captiva EMR-High Chlorophyll Fresh와 NH₂(Captiva EMR-HCF1) 카트리지를 사용했습니다. 새로운 시료 전처리 워크플로는 시료 매트릭스 제거 및 표적 정량 데이터 품질이 모두 개선된 간편한 절차를 시연하였습니다.

그림 3에 나와 있는 바와 같이 시료는 처음에 기존의 Agilent Bond Elut QuEChERS EN 추출 키트(제품 번호 5982-5650CH)를 이용해 추출되었습니다. 추출에는 균질화된 신선한 시금치(10g)가 사용되었습니다. 그 후 10mL의 ACN과 1% 아세트산을 첨가한 후, 추출하였습니다. 추출 후 3mL의 조추출액을 Captiva EMR-HCF1 카트리지(제품 번호 5610-2088)로 옮겨 패스스루 클린업을 수행했습니다. 시료 용리액을 수집한 후, 건조 MgSO₄(제품 번호 5982-0102)로 추가 건조시켰습니다. 이렇게 GC/TQ 분석을 위한 시료가 준비되었습니다. 애질런트 양압 매니폴드 48 프로세서(PPM-48, 제품 번호 5191-4101)를 사용해 Captiva EMR 패스스루 클린업 처리를 수행했습니다.

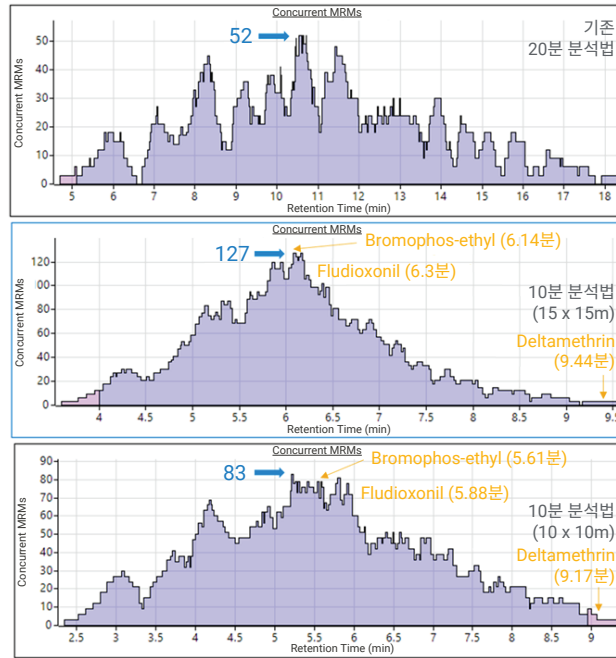


그림 2. 기존의 20분 농약 분석, 기존 15 x 15m 구성을 적용한 10분 분석, minibore 10 x 10m 컬럼 구성을 적용한 10분 분석의 614회 dMRM 전이 분포.



그림 3. 전통적인 방식의 Agilent QuEChERS 추출 및 뒤이은 Agilent Captiva EMR 패스스루 클린업을 통한 시료 전처리 흐름도.

결과 및 토의

200가지 농약에 대한 10분 분석에서 크로마토그래피 분리능 유지하기

기존의 15 x 15m 및 minibore 10 x 10m 구성을 포함해, 위에서 설명된 GC 컬럼 중간 백플러시 구성이 203가지 농약 성분에 대한 10분 분석 및 각 화합물당 3개의 MRM 전이 획득을 가능케 했습니다. 그림 4는 빠른 10분 분석법의 크로마토그래피 분리능이 기존의 15 x 15m 설정(그림 4A)에서 대부분 유지되었으며, minibore 10 x 10m 설정(그림 4B)에서는 완전히 유지되었음을 보여줍니다. 분석법을 10 x 10m 구성으로 이전하는 데 사용한 GC 분석법 변환 기법은 화합물의 상대적 용리 순서를 보존할 수 있도록 했습니다.

10분 분석에서 넓은 측정 범위에 대한 감도와 검량 성능

서로 다른 컬럼 구성과 10분 분리에서 성취한 분석법 감도는 기존의 20분 분석법에서 관찰된 감도와 비견될 만한 수준이었습니다. 15 x 15m와 10 x 10m 컬럼 구성 모두에서 10분 분석법은 규정된 MRL 미만의 모든 표적 농약 성분을 검출해냈으며, 여기에는 가장 까다로운 성분도 포함되어 있었습니다. 예를 들어

GC/MS 분석이 까다로운 화합물인 deltamethrin은 7010C GC/TQ 이용 시 시금치 내 0.1ppb까지 정확한 정량이 가능했으며, 7000 시리즈 GC/TQ 사용 시에는 1~5ppb까지 정량이 가능했습니다(그림 5A). 시금치 내 deltamethrin에 대해서는 규정된 MRL이 존재하지 않지만, 채소 그룹 8과 9 및 하위 그룹 IB와 IC 등 다른 식품 내 함량에 대해서는 40~300ppb의 규정된 MRL이 존재합니다.³ 7010 GC/TQ 및 7000 시리즈 GC/TQ에서 관찰된 검량 범위는 다양한 식품 매트릭스 내 deltamethrin 분석에 대한 규정 분석 요건을 충족합니다.

GC/MS 분석에서 deltamethrin 검출이 어렵다는 것은 잘 알려져 있으나, 10분 분석 시간의 끝에 일어나는 이 물질의 용리는 동시 MRM 전이를 거의 일어나지 않게 합니다. 동시 MRM 전이는 몇 번에 지나지 않기 때문에 deltamethrin에 대한 MRM 모니터링은 빠른 10분 분석에서도 상대적으로 긴 측정 시간(50ms 이상)을 가집니다(그림 2). 반대로 살진균제인 fludioxonil은 시금치 내 MRL이 10ppb로 규정되어 있으며,⁴ 동시 MRM 전이가 많이 발생하는 혼잡한 세그먼트(15 x 15m 구성에서는 120회, 10 x 10m 구성에서는 80회)에서 용리됩니다. 2개의 구성에서

각각 3ms와 4.9ms의 상대적으로 짧은 측정 시간에도 불구하고, fludioxonil은 7010C 및 7000 시리즈 GC/TQ 시스템 모두에서 피크 전체에 걸쳐 최소 10개 데이터 지점에 대해 0.1ppb까지 정확하게 정량되었습니다. 고효율 이온화원(HES)을 갖춘 7010C GC/TQ는 7000 시리즈 GC/TQ에 비해 더 우수한 감도를 보였습니다. 이 제품은 이 연구에서 필요로 한 요건보다 훨씬 낮은 0.1ppb까지의 정확한 정량 성능을 보였습니다. US EPA가 규정한 판매용 식품 내 농약 MRL 규제 수치는 0.1ppb 미만의 정량을 필요로 하지 않습니다. 마찬가지로, 높은 동시 MRM 전이 수치가 모니터링되는 혼잡한 머무름 시간 범위 내에서 위와 비슷하게 용리된 bromophos-ethyl은 15 x 15m와 10 x 10m 구성에서 각각 2.7ms와 4.7ms라는 짧은 측정 시간을 나타냈습니다. Bromophos-ethyl은 다양한 상품 내에서 20~2,000ppb의 권장 허용치 범위를 가집니다.⁵ 그림 5B 및 5C는 분석이 까다로운 시금치 매트릭스 내 fludioxonil 및 bromophos-ethyl이 피크 내 최소 9개 데이터 지점에 대해 0.1~1,000ppb의 넓은 농도 범위에서 우수한 감도 및 직선성을 나타내며 정확하게 정량되었음을 보여줍니다.

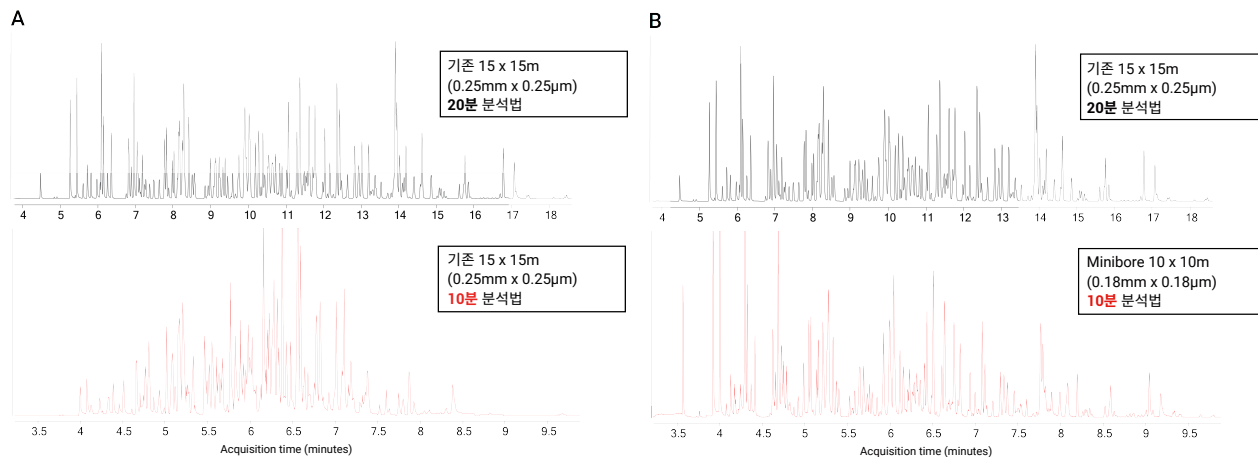
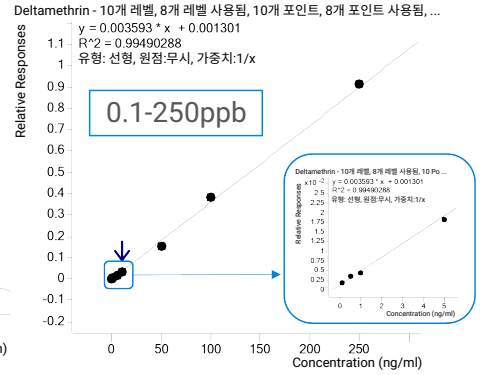
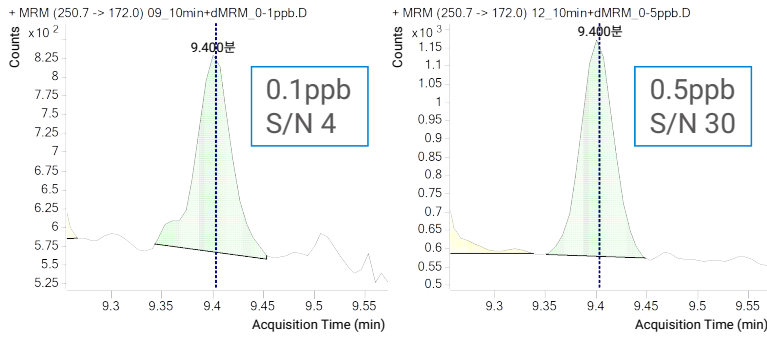


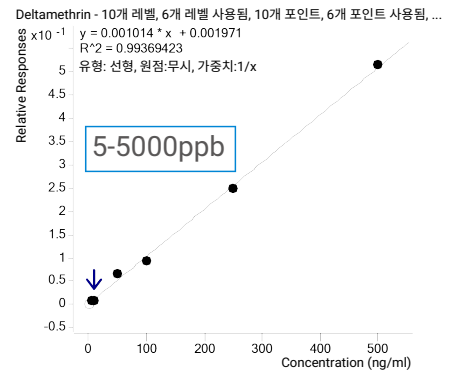
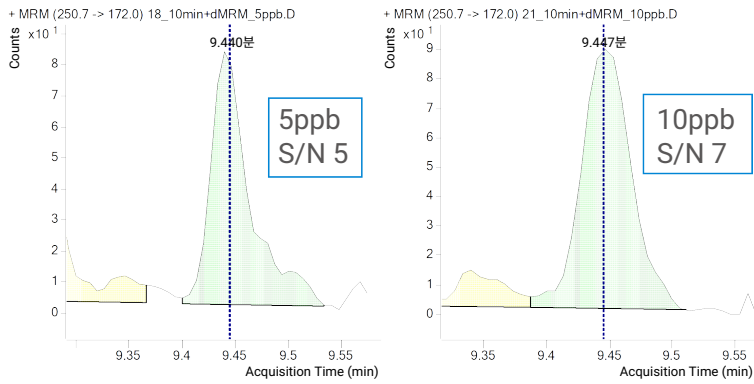
그림 4. 203가지 농약 성분 혼합물의 MRM 총 이온 흐름 크로마토그램(TIC) (A) 기존 15 x 15m 구성, (B) minibore 10 x 10m 구성.

A) Deltamenthrin

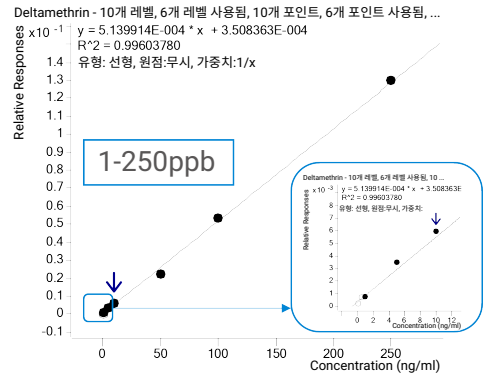
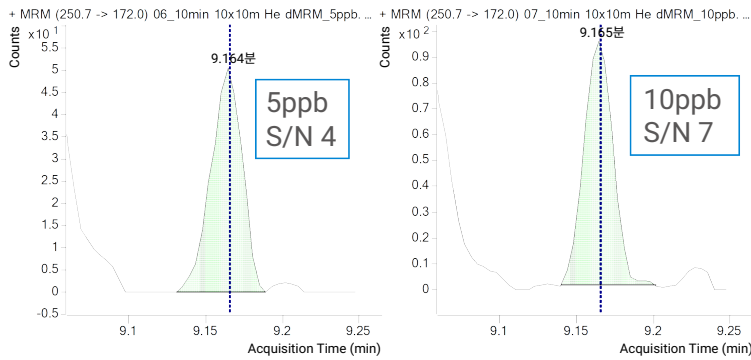
7010C
15 x 15m



7000E
15 x 15m

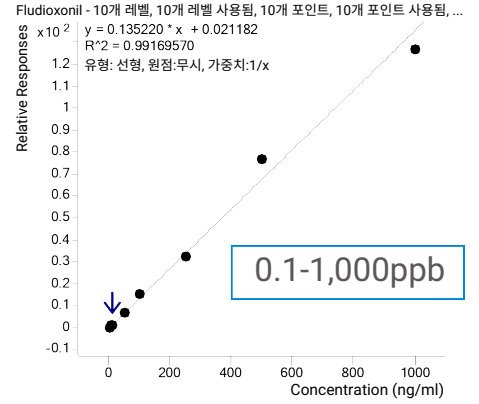
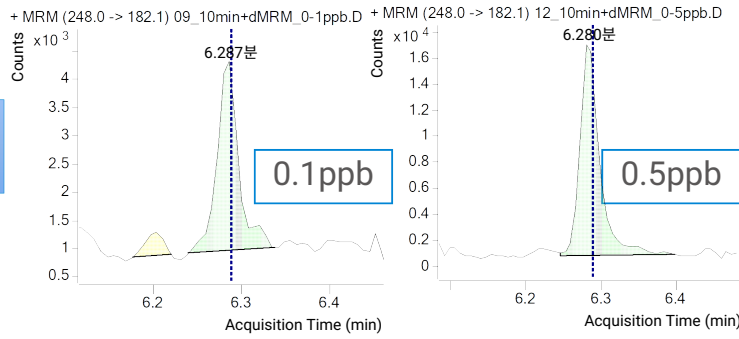


7000 시리즈
10 x 10m

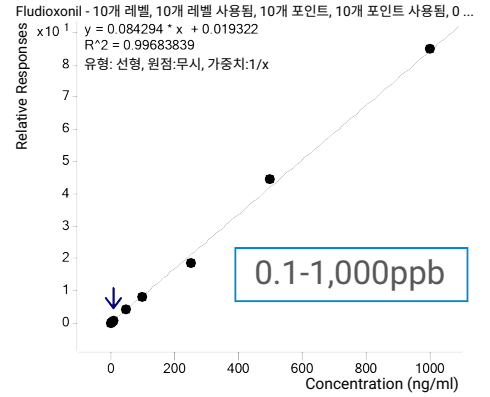
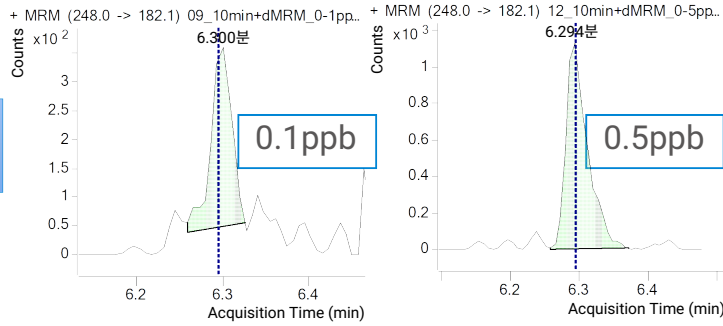


B) Fludioxonil

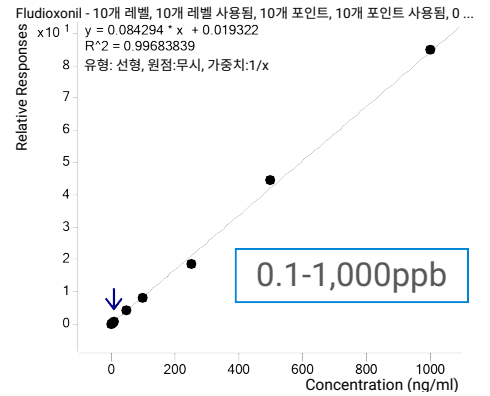
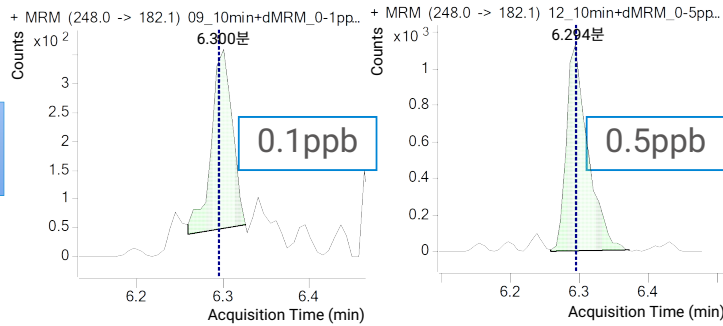
7010C
15 x 15m



7000E
15 x 15m

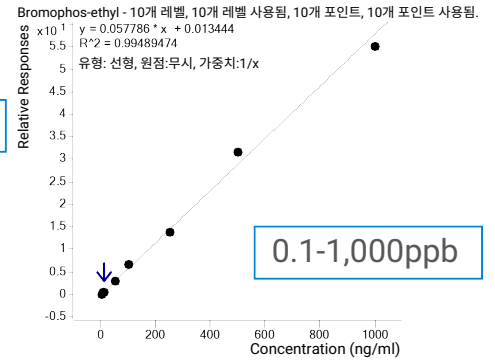
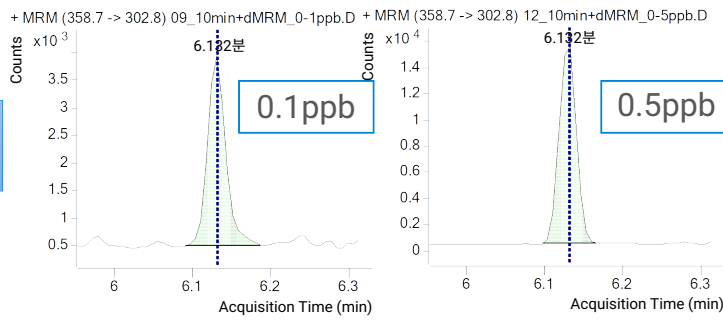


7000E
15 x 15m

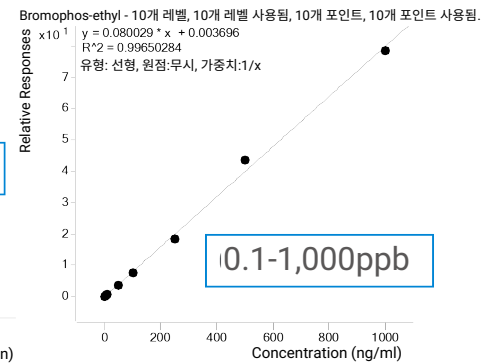
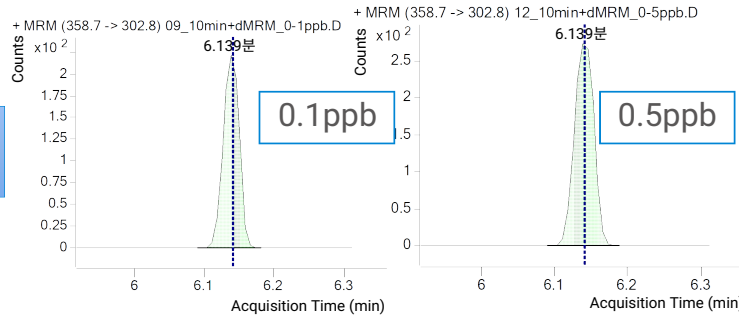


C) Bromophos-ethyl

7010C
15 x 15m



7000E
15 x 15m



7000 시리즈
10 x 10m

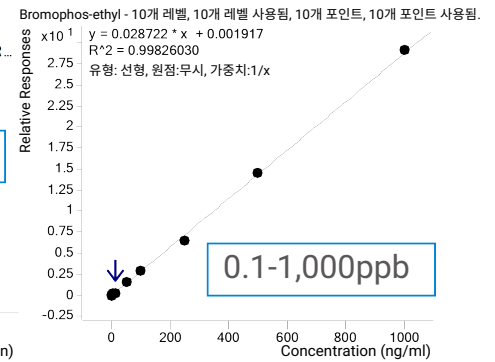
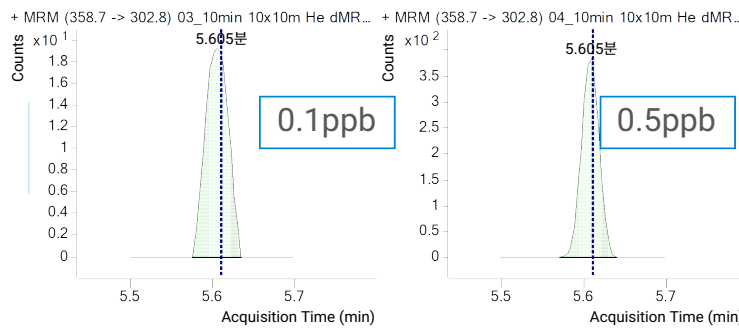


그림 5. 시금치의 MRM 크로마토그램 및 매트릭스 일치된 검량선, Agilent 7010C 및 7000 시리즈 QQQ GC/MS 시스템에서 상이한 컬럼 구성을 사용한 10분 분석 관찰 결과, (A) deltamethrin, (B) fludioxonil, (C) bromophos-ethyl.

다성분 잔류 농약 분석의 가장 어려운 점은 다양한 식품 내 농약 MRL 규정이 크게 다르다는 것입니다. 이로 인해 분석법 검량 범위가 관심 화합물의 모든 MRL을 포함하지 못할 경우에는 원치 않는 시료 재주입이 필요할 수 있습니다. 다양한 식품과 상품 내 여러 농약을 분석하는 보다 일반적인 정량 방법을 사용하고 기기 검출 전에 추가

희석과 같은 시료 전처리 과정을 간소화하기 위해서는 넓은 측정 검량 범위가 필요합니다. 그림 6은 기존 15 x 15m 구성과 7010C 및 7000E GC/TQ, 그리고 10 x 10m 구성과 7000 시리즈 GC/TQ를 사용한 시금치 내 203가지 농약 성분에 대한 10분 분석의 검량 성능을 요약해서 보여줍니다. 그래프는 다른 검량 범위 내에서 서로 다른 회귀

피팅(선형 또는 이차)을 사용하여, 검량 상관 계수 $R^2 > 0.99$ 를 가진 화합물의 수를 나타냅니다.

대부분의 표적 화합물은 0.1~1,000ppb 또는 0.5~1,000ppb의 넓은 범위에 걸쳐 선형 검량선을 나타냈으며, 다양한 화합물에 대해 상이한 규정의 MRL을 충족시킬 수 있는 정량 분석을 가능케 했습니다.

$R^2 > 0.99$ 인 화합물의 수와 이들 화합물의 7000 시리즈 및 7010C GC/TQ에서의 검량 범위(2가지 컬럼 구성을 사용한 10분 분석)

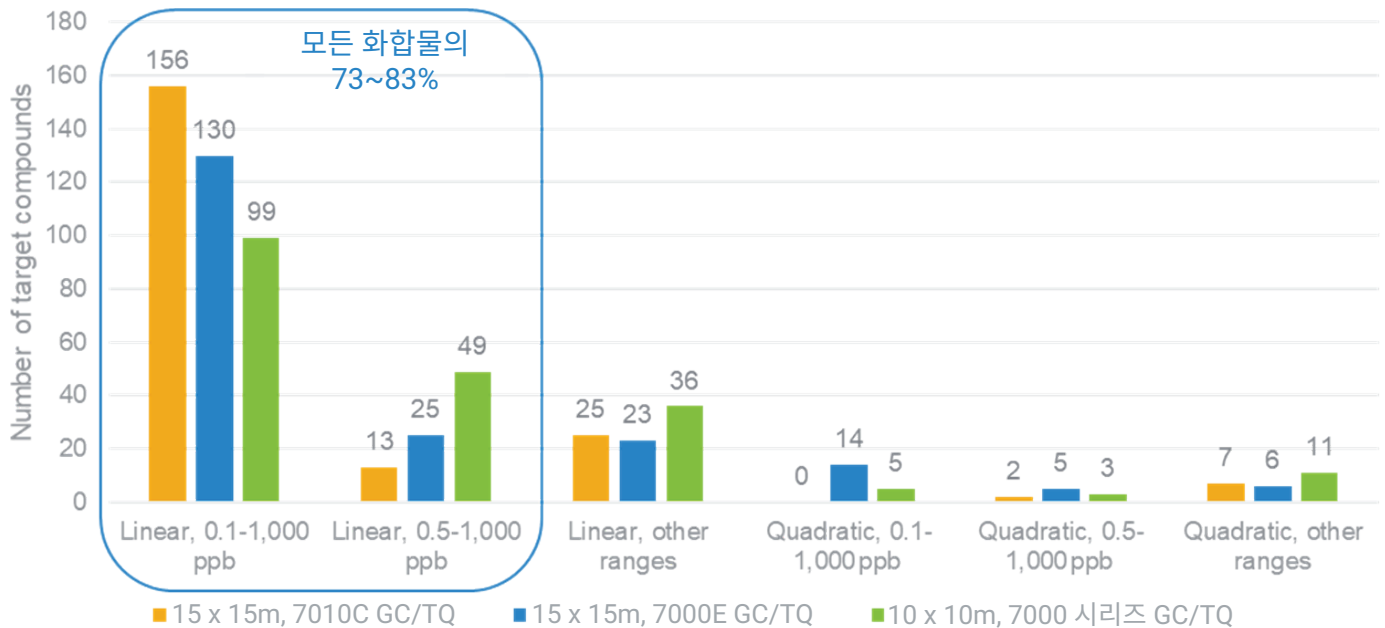


그림 6. Agilent 7010C 및 7000E QQQ GC/MS 시스템과 기존의 15 x 15m 구성, 그리고 Agilent 7000 시리즈 QQQ GC/MS와 minibore 10 x 10m 구성을 사용해 시금치 내 203종의 농약 성분을 10분간 분석한 검량 성능. 그래프는 화합물의 수와 검량 범위를 보여줍니다.

시금치 추출물 700회 주입에서 나타난 분석법 견고성

20ppb의 농약을 첨가한 시금치 추출물 분석으로 10분 분석의 견고성을 시연하였습니다. 색소 함량이 높은 시금치 추출물은 분석이 까다로운 시료입니다. 분석물질 영역을 700회 연속 주입을 통해 모니터링하였습니다. 내부 표준물질(ISTD)로 정규화된 분석물질 감응은 7000E GC/TQ와 기존 15 x 15m 컬럼 구성을 사용해 10분 분석법을 175시간 연속 700회 주입으로 수행하는 동안 일관성 있게 유지되었습니다. 견고성 테스트 작업 과정에서 유일하게 필요했던 유지보수 절차는 매 100회 주입당 수행한 셉텀과 라이너 교체였습니다.

1,000회 주입이 이루어지는 전체 작업 과정 (700회의 견고성 테스트에 더해 시스템 평가 및 검량을 위한 추가 분석)에서 주입구 세척, GC 컬럼 트리밍, MS 소스 세척, MS 재튜닝 등을 필요하지 않았습니다.

700회 주입 이상을 수행하는 동안 안정적인 GC/TQ 성능을 유지할 수 있도록 만든 성공적이고 견고한 농약 분석의 중요 사항은 응용 자료 5994-4965EN에 설명되어 있습니다.⁶ 이 연구에서 사용된 최적의 실험 수행 방법은 다음과 같습니다.

- 새롭게 개선된 Captiva EMR 패스루 클린업과 이어지는 전통적인 QuEChERS 추출을 사용하여 간소화되고 개선된 시료 전처리

- 매트릭스의 소스 내 로딩에 대한 전체 스캔 데이터 수집 모드의 평가
- 실행 후 백플러시로 기존 15 x 15m 및 minibore 10 x 10m 컬럼 중간 백플러시 구성 가능
- 자체 잠금 고리 컬럼 너트 및 CFT gold-plated flexible metal 페룰을 사용해 누출 없는 GC/TQ 시스템
- 온도 프로그래밍이 된 MMI와 2mm Ultra Inert 딴플 라이너(Dimpled Liner) 사용(유리솜 없음)

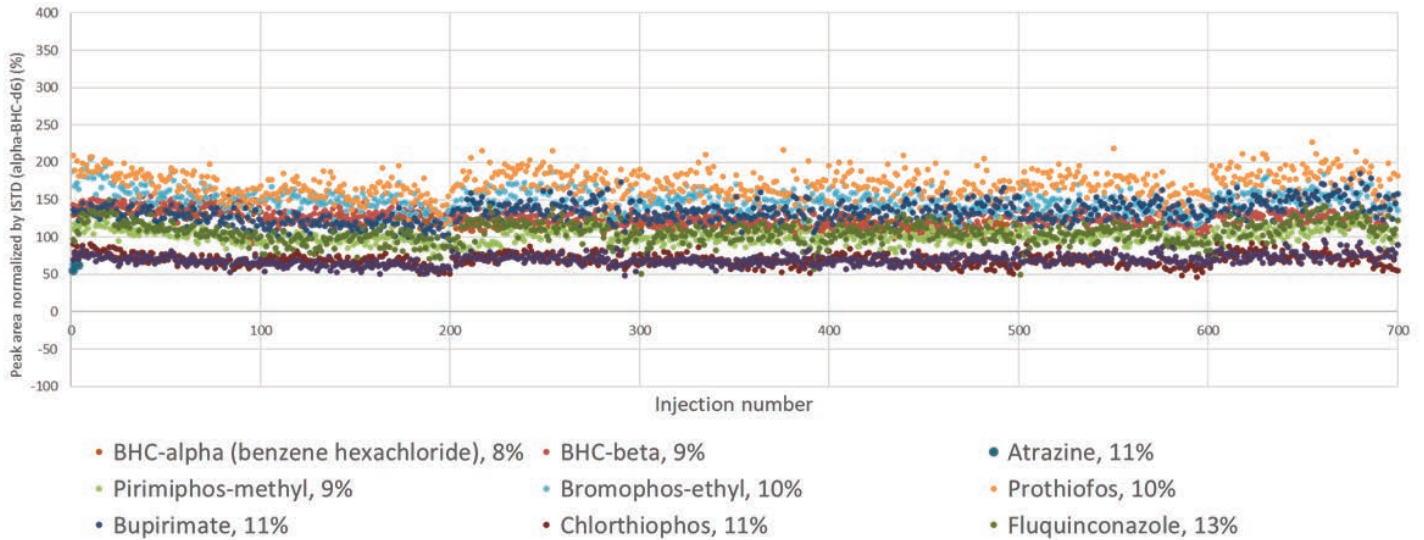
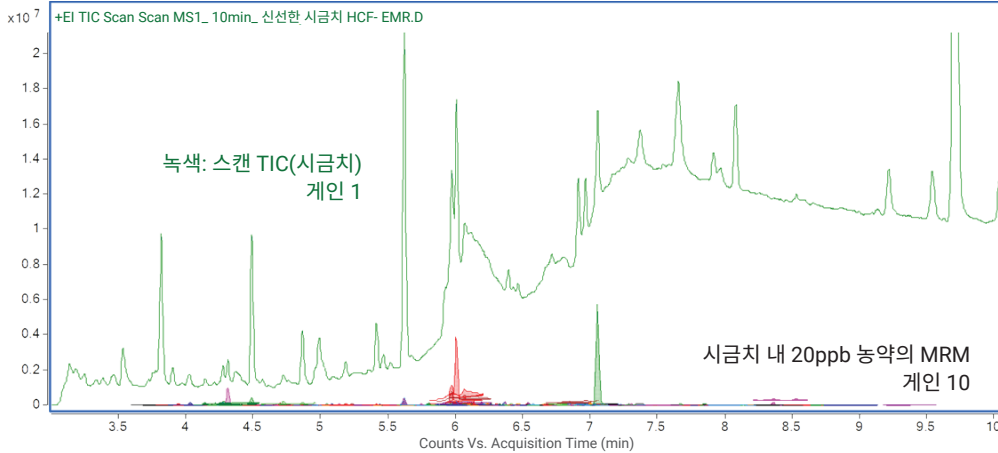


그림 7. 시금치 추출물에 20ppb로 스파이킹한 농약 성분의 피크 면적 안정성, ISTD로 정규화, 700회 이상 연속 주입. Agilent 7000E QQQ GC/MS에서 기존 15 x 15m 컬럼 구성을 사용한 10분 분석.

A)



B)



그림 8. (A) 시금치 추출물에 대해 수집한 전체 스캔 크로마토그램의 TIC 및 20ppb 농약에 대한 MRM TIC. (B) 견고성 평가 과정에서 시금치 추출물을 분석할 때 100회 주입 후 GC 주입구 라이너 교체.

견고성 테스트를 위해 선택한 높은 색소를 함유한 시금치 추출물은 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 20ppb의 농약 MRM 신호 존재비에 비해 상대적으로 높은 백그라운드를 나타냈으며, 이는 그림 8A에 나타나 있습니다. 라이너는 100회 주입 후 교체되어 견고성 평가 과정에서 7회 교체되었으며, 이는 그림 8B에 나타나 있습니다. 이는 시금치 추출물이 GC/MS 분석이 정말로 까다로운 시료임을 알려주며, 따라서 견고성 성능 평가로 적절한 매트릭스임을 나타냅니다.

결론

이 응용 자료에서는 컬럼 중간 백플러시를 사용한 2개의 GC/TQ 시스템 구성을 설명하고 있으며, 이 시스템은 203가지 화합물에 대해 충분한 크로마토그래피 분리능을 유지하면서 10분 만에 견고한 농약 분석을 수행하였습니다. 기존의 15 x 15m(0.25mm x 0.25 μ m) 및 minibore 10 x 10m(0.18mm x 0.18 μ m) 컬럼 중간

백플러시 구성을 사용해 10분의 분석 시간을 달성했습니다. Agilent 7010C 및 7000 시리즈 QQQ GC/MS 시스템을 사용한 결과, 0.1~1,000ppb 또는 0.5~1,000ppb의 검량 측정 범위에서 우수한 직선성이 나타났습니다. 20ppb 농약이 첨가된 시금치 추출물의 700회 연속 주입으로 분석법 견고성을 시연하였습니다.

참고 문헌

1. The Agilent MassHunter pesticide and environmental pollutants MRM database (P&EP 4.0). G9250AA. <https://www.agilent.com/ko-kr/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gc-ms-application-solutions/gc-ms-pesticides-analyzer>
2. The Agilent GC custom columns are available for ordering at <https://explore.agilent.com/individual-column>
3. 40 CFR § 180.435 - Deltamethrin; tolerances for residues. [https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.435#:~:text=\(2\)%20A%20tolerance%20of%200.05,establishments%20or%20as%20a%20wide](https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.435#:~:text=(2)%20A%20tolerance%20of%200.05,establishments%20or%20as%20a%20wide). 2022년 4월 22일에 접속.
4. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (상품별), US EPA. 2012년 12월 12일. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/tolerances-commodity.pdf>. 2022년 4월 28일에 접속
5. IPCS INCHEM. <https://incchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v072pr04.htm>. 2022년 4월 28일에 접속.
6. 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 5994-4965EN, **2022**.

부록 1

이 연구에서 2개 컬럼 구성과 10분 분석법을 통해 분석된 화합물 및 관찰된 머무름 시간.

화학명	머무름 시간(분)		화학명	머무름 시간(분)	
	15 x 15m	10 x 10m		15 x 15m	10 x 10m
Allidochlor	3.773	2.542	BHC-gamma (Lindane, gamma HCH)	5.201	4.174
Dichlorobenzonitrile, 2,6-	3.972	2.720	Pyrimethanil	5.222	4.246
Biphenyl	4.055	2.812	Tefluthrin	5.223	4.310
Mevinphos, E-	4.110	2.901	Fonofos	5.225	4.223
3,4-Dichloroaniline	4.193	2.954	Pentachloronitrobenzene	5.227	4.210
Pebulate	4.223	3.006	Pentachlorobenzonitrile	5.247	4.228
Etridiazole	4.246	3.016	Disulfoton	5.273	4.312
N-(2,4-dimethylphenyl)formamide	4.305	3.091	Isazofos	5.285	4.361
cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	4.312	3.090	Terbacil	5.285	4.323
Methacrifos	4.321	3.129	Triallate	5.322	4.379
Chloroneb	4.375	3.171	BHC-delta	5.330	4.351
2-Phenylphenol	4.444	3.228	Chlorothalonil	5.350	4.392
Pentachlorobenzene	4.495	3.276	Propanil	5.463	4.570
Propachlor	4.702	3.546	Endosulfan ether	5.466	4.523
Tecnazene	4.712	3.547	Transfluthrin	5.476	4.658
Diphenylamine	4.734	3.582	Dimethachlor	5.477	4.596
Cycloate	4.757	3.626	Pentachloroaniline	5.482	4.552
Chlorpropham	4.769	3.656	Acetochlor	5.502	4.641
2,3,5,6-Tetrachloroaniline	4.793	3.633	Vinclozolin	5.503	4.654
Trifluralin	4.798	3.724	Parathion-methyl	5.526	4.668
Benfluralin	4.811	3.740	Chlorpyrifos-methyl	5.526	4.668
Ethalfuralin	4.812	3.670	Tolclofos-methyl	5.559	4.710
Sulfotep	4.869	3.789	Alachlor	5.564	4.725
Diallate I	4.928	3.846	Propisochlor	5.579	4.765
Phorate	4.932	3.852	Metalaxyl	5.583	4.763
BHC-beta	5.010	4.115	Ronnel	5.614	4.791
BHC-alpha (benzene hexachloride)	5.011	3.918	Prodiamine	5.622	4.871
Hexachlorobenzene	5.069	3.987	Heptachlor	5.630	4.763
Atrazine	5.072	4.048	Pirimiphos-methyl	5.650	4.892
Dichloran	5.072	3.998	Fenitrothion	5.676	4.891
Pentachloroanisole	5.083	4.013	Malathion	5.696	4.962
Clomazone	5.122	4.092	Linuron	5.708	4.927
Profluralin	5.123	4.156	Dichlofluanid	5.745	4.980
Terbuthylazine	5.155	4.163	Pentachloroethioanisole	5.767	4.972
Terbufos	5.173	4.178	Aldrin	5.768	5.061
Propyzamide	5.175	4.188	Fenthion	5.779	5.057
Diazinon	5.191	4.244	Metolachlor	5.783	5.046
Fluchloralin	5.199	4.261	Chlorpyrifos	5.790	5.075

화학명	머무름 시간(분)		화학명	머무름 시간(분)	
	15 x 15m	10 x 10m		15 x 15m	10 x 10m
Parathion	5.793	5.081	Chlorfenson	6.275	5.784
Triadimefon	5.811	5.100	Nonachlor, trans-	6.279	5.787
DCPA(Dacthal, Chlorthal-dimethyl)	5.829	5.124	Dieldrin	6.279	5.955
Anthraquinone	5.831	5.053	Fludioxonil	6.294	5.876
Dichlorobenzophenone, 4,4'-	5.840	5.110	Prothiofos	6.300	5.844
Pirimiphos-ethyl	5.869	5.241	Oxadiazon	6.303	5.920
MGK-264	5.881	5.315	Pretilachlor	6.303	5.895
Isopropalin	5.898	5.267	Iodofenphos	6.304	5.828
Fenson	5.902	5.194	Profenofos	6.312	5.877
Diphenamid	5.908	5.235	Oxyfluorfen	6.314	5.960
Bromophos	5.918	5.237	DDE-p,p'	6.342	5.906
Cyprodinil	5.941	5.314	Bupirimate	6.361	6.014
Pendimethalin	5.975	5.356	Myclobutanil	6.364	5.970
Chlozolinate	5.976	5.378	Chlorfenapyr	6.365	6.122
Allethrin	5.979	5.393	Flusilazole	6.370	5.995
Triflumizole	5.979	5.473	Fluazifop-p-butyl	6.388	6.090
Fipronil	5.993	5.431	DDD-o,p'	6.404	5.990
Penconazole	5.998	5.375	Tricyclazole	6.412	5.932
Metazachlor	5.999	5.358	Endrin	6.423	6.153
Chlorfenvinphos	6.016	5.436	Ethylan	6.453	6.121
Heptachlor exo-epoxide	6.016	5.402	Nitrofen	6.477	6.101
Isodrin	6.018	5.319	Chlorobenzilate	6.506	6.189
Captan	6.020	5.472	Ethion	6.571	6.315
Tolyfluanid	6.026	5.413	DDD-p,p'	6.582	6.280
Bromfenvinfos-methyl	6.036	5.436	DDT-o,p'	6.582	6.318
Quinalphos	6.047	5.463	Chlorthiophos	6.587	6.338
Triadimenol	6.053	5.476	Endosulfan II(beta isomer)	6.603	6.235
Procymidone	6.090	5.515	Triazophos	6.644	6.428
Folpet	6.127	5.513	Sulprofos	6.659	6.420
Paclobutrazol	6.137	5.653	Nonachlor, cis-	6.667	6.341
Chlorbenside	6.137	5.549	Carfentrazone-ethyl	6.668	6.509
Bromophos-ethyl	6.139	5.609	Methoxychlor olefin	6.702	6.519
DDE-o,p'	6.176	5.631	Endrin aldehyde	6.709	6.402
Tetrachlorvinphos	6.181	5.680	Carbophenothion	6.726	6.513
Chlordane-trans	6.187	5.610	Norflurazon	6.754	6.576
Chlordane-cis	6.196	5.744	Edifenphos	6.786	6.566
Fenamiphos	6.227	5.797	Lenacil	6.787	6.588
Flutolanil	6.233	5.801	DDT-p,p'	6.805	6.615
Bromfenvinfos	6.252	5.800	Iprodione	6.826	6.947
Flutriafol	6.255	5.764	Methoxychlor, o,p'-	6.846	6.703
Endosulfan I(alpha isomer)	6.274	5.724	Endosulfan sulfate	6.852	6.610

화학명	머무름 시간(분)		화학명	머무름 시간(분)	
	15 x 15m	10 x 10m		15 x 15m	10 x 10m
Piperonyl butoxide	6.854	6.788	Acrinathrin	7.415	7.607
Propargite	6.856	6.760	Leptophos	7.417	7.413
Resmethrin	6.857	6.756	Pyrazophos	7.556	7.660
Hexazinone	6.861	6.708	Fenarimol	7.631	7.641
Tebuconazole	6.886	6.739	Mirex	7.636	7.533
Captafol	6.890	6.805	Pyraclufos	7.645	7.728
Nitralin	6.913	6.862	Azinphos-ethyl	7.675	7.700
Bifenthrin	7.044	7.057	Permethrin, (1R)-cis-	7.785	7.901
Pyridaphenthion	7.048	7.004	Permethrin, (1R)-trans-	7.842	7.962
Tetramethrin I	7.052	6.999	Pyridaben	7.916	7.980
Fenpropathrin	7.106	7.121	Coumaphos	7.964	8.028
Bromopropylate	7.109	7.061	Fluquinconazole	7.964	8.023
EPN	7.112	7.061	Prochloraz	7.988	8.058
Tebufenpyrad	7.130	7.152	Cyfluthrin I	8.157	8.184
Methoxychlor, p,p'-	7.131	7.111	Cypermethrin I	8.250	8.339
Phosmet	7.135	7.054	Flucythrinate I	8.359	8.444
Endrin ketone	7.189	7.033	Acequinocyl	8.409	8.534
Phenothrin I	7.230	7.243	Ethofenprox	8.431	8.485
Azinphos-methyl	7.330	7.405	Fluridone	8.708	8.662
Tetradifon	7.330	7.305	Fenvalerate I	8.881	8.799
Cyhalothrin (Lambda)	7.334	7.438	Fluvalinate-tau I	8.970	8.894
Pyriproxyfen	7.358	7.406	Deltamethrin	9.444	9.166
Phosalone	7.389	7.387			

www.agilent.com

DE13474802

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 9월 29일 한국에서 인쇄
5994-4967KO

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