

Agilent 6470 QQQ LC/MS 장비를 이용한 잔류농약 다성분(238종) 동시분석 최적화 솔루션

저자

김지훈, 최나영
한국애질런트테크놀로지스(주)

개요

안전한 먹거리를 위한 식품 중 잔류농약분석은 식품산업에서 아주 중요한 과제 중 하나입니다. 특히 확대되는 잔류농약 PLS 규제 관리에 맞춰 변화하는 관련 시험법과 지속적으로 증가되는 동시분석 항목은 분석자에게 보다 향상된 전문성을 요구할 뿐만 아니라, 분석 기기에 있어서도 기기 조건 최적화 및 최신 기술 적용을 통한 검출 판별 기술의 향상을 요구하고 있습니다.

2021년 2월 식품의약품안전처는 식품 중 잔류농약 다성분 시험법 개정을 행정예고 하였고, 이에 맞춰 한국애질런트에서는 개정될 시험법에 최적화된 기기 분석 솔루션을 개발하였습니다. 개발된 솔루션을 이용하여 주요 매질별 LOD, %RSD 및 검량 직선성을 확인한 결과, 분석대상 항목 238종(272성분)에 대하여 모두 분석 기준을 만족하는 안정적인 결과가 산출되었습니다. 가장 중요한 항목인 검출한계에 있어서는 개정 시험법에서 요구하는 매질 추출액(90% 이상 함유) 조건과 더불어 미량 시료 주입조건(2 μ L)을 적용하였음에도 불구하고, 전체 성분 중 99.5% 이상이 1ppb(ng/L) 미만을 만족하는 아주 안정적인 결과를 확인할 수 있었습니다.

또한 이번 솔루션에서는 동시 다성분 분석시 발생하기 쉬운 위양성(false positive) 문제를 최소화하고자, 애질런트만의 독자적인 기술인 tMRM(Triggered MRM) 기술을 적용하여 분석자가 보다 빠르고 정확하게 검출 판별을 할 수 있도록 하였습니다.

서론

식품의약품안전처는 2021년 2월 18일 [식품의 기준 및 규격 일부개정고시(안) 행정예고(공고 제2021-77호)] 및 [농산물 등의 유해물질 분석법 일부 개정고시(안) 행정예고(공고 제2021-78호)]를 통하여, 식품 중 잔류농약 다성분 시험법 개정을 예고하였습니다.

개정 예고된 시험법은 기존 잔류농약 분석에 있어서 구분되어 관리되었던 유통단계 잔류농약 분석법[다중 농약 다성분 분석법(473종)]과 생산단계 잔류농약 분석법[농산물 등의 유해물질 분석법(320종)]에 대한 통일화 시험법으로써 총 511종에 대한 잔류농약 다성분 시험법이며, 이 중 LC/MS/MS를 이용한 항목은 238종(272성분)이 해당됩니다.

식품공전상 개정된 다성분 시험법(7.1.2.2)의 주요 부분을 살펴보면, 분석 원리로서 "시료를 아세토니트릴로 추출하여 황산마그네슘 및 염화나트륨을 이용하여 수분제거 및 분배하고 d-SPE(dispersive-Solid Phase Extraction)로 정제하여..."라고 명시되어 있는데 이것은 일반적으로 알려진 QuEChERS(EN 15662 method)에 해당되며, 이는 기존 다중농약 다성분 분석법에서 사용되던 액-액 추출, SPE 정제 및 농축 등의 복잡한 시료전처리법이 보다 신속 간편한 QuEChERS법으로 변경되는 것을 의미합니다. 그 외 중요한 변경사항으로는 표준용액 제조에 있어서 "무처리 시료용액을 이용하여 적당한 농도로 혼합, 희석한다(무처리 시료 추출물 90% 이상 포함)" 이라고 명시함으로써, 기존 다중농약 다성분 분석법에서의 용매 base의 검량선 제조-분석이 아닌 매질 base 검량선을 사용해야 함을 명시하고 있습니다.

한국애질런트는 이번 시험법 개정에서의 주요 변화에 대한 최적화된 기기분석 솔루션을 마련하여 실무분석에서의 분석 효율성 및 안전성을 높이고자, 개정된 시험법을 바탕으로 238종(272성분)에 대한 기기 조건(LC 조건 및 MS 조건_MRM 최적화 포함) 최적화를 수행하였습니다. 최적화된 기기 조건이 실제 매질시료에서도 안정적인 결과로 분석되는지 확인하기 위하여 주요 매질 3종에 대한 LOD, %RSD 및 검량 직선성 수준을 평가하였습니다. 이때 최적화되어 적용된 성분별 MRM은 실시료에서의 잔류농약 검출판별능력 향상을 위하여 개발된 애질런트만의 독자적인 기술인 tMRM을 적용한 상태로 평가하였습니다.

실험

시료 정보

실험에 사용된 모든 시약은 LC/MS 등급을 사용하였으며, 238종 혼합표준품은 공인된 기관에서 안정적인 상태로 확인 받은 표준품을 사용하였습니다. 주요 매질 추출액은 개정된 시험법에 따라 추출 후 사용하였습니다.

표 1. 매질별 시료 정보 및 농도.

| Instrument LOD, RSD 산정용 시료 - 각 매질별 1ppb 농도 시료 | 검량선용 표준용액 - 각 매질별 1, 5, 10, 20, 50ppb |
|---|---|
| 현미(Hulled rice) 추출액 450μL + 238종 혼합표준품 10ppb 50μL | 1ppb: 각 매질추출액 450μL + 238종 혼합표준품 10ppb 50μL |
| 감자(Potato) 추출액 450μL + 238종 혼합표준품 10ppb 50μL | 5ppb: 각 매질추출액 450μL + 238종 혼합표준품 50ppb 50μL |
| 청고추(Chili) 추출액 450μL + 238종 혼합표준품 10ppb 50μL | 10ppb: 각 매질추출액 450μL + 238종 혼합표준품 100ppb 50μL |
| | 20ppb: 각 매질추출액 450μL + 238종 혼합표준품 200ppb 50μL |
| | 50ppb: 각 매질추출액 450μL + 238종 혼합표준품 500ppb 50μL |

사용기기 및 조건

빠르고 안정적인 분리를 위하여 Agilent 1290 Infinity II LC 시스템을 사용하였으며, 분리된 물질의 고감도 검출 분석을 위하여 Agilent Jet Stream 기술이 탑재된 Agilent 6470B QQQ MS를 사용하였습니다. 또한 효율적인 시료 분석 및 획득된 데이터의 보다 빠르고 편리한 처리를 위하여 Agilent Masshunter Acquisition (ver. 10.1) 및 MassHunter 정량 분석(ver. 10.1)을 사용하였습니다.

표 2. 사용기기 및 조건.

| Agilent 1290 Infinity II UHPLC 시스템 (펌프: Binary) | | | |
|---|--|----|----|
| 컬럼 | Zorbax Eclipse Plus C18, 2.1 x 100mm, 1.8-Micron (P/N: 959758-902) | | |
| 컬럼 유속 | 0.3mL/분 | | |
| 컬럼 온도 | 40°C | | |
| 주입량 | 2µL | | |
| 이동상 | A: 5mM Ammonium acetate + 0.1% Formic acid in DW B: 5mM Ammonium acetate + 0.1% Formic acid in MeOH | | |
| 그라디언트 | 시간(분) | A | B |
| | 0 | 90 | 10 |
| | 1 | 90 | 10 |
| | 1.5 | 45 | 55 |
| | 5 | 40 | 60 |
| | 13 | 10 | 90 |
| | 13.1 | 10 | 98 |
| | 17 | 2 | 98 |
| | 17.1 | 90 | 10 |
| | 19 | 90 | 10 |

| Agilent 6470 QQQ MS 시스템 | |
|-------------------------|------------------------------|
| 이온화원 | ESI Agilent Jet Stream 포함 |
| 수집 모드 | tMRM (Triggered MRM) |
| 가스 온도 | 250°C |
| 가스 유속 | 10L/분 |
| Nebulizer | 40psi |
| Sheath 가스 온도 | 350°C |
| Sheath 가스 유량 | 12L/분 |
| 캐필러리 전압(V) | (+)4000, (-)3500 |
| 노즐 전압(V) | (+)500, (-)500 |
| 극성 | 양이온/음이온 |

성분별 MRM 조건

개정된 시험법에서는 한번의 분석으로 동시에 많은 성분(272성분)을 검출해야 합니다. 이때 성분별 정량 및 정성 확인을 위해서는 각 성분별 MRM이 필요한데, European commission(SANCO guideline) 등 대부분의 기준들이 성분별 최소 2개 이상의 MRM을 사용해야 함을 명시하고 있습니다. 이번 개정된 시험법 또한 성분별 MRM 개수가 2개씩 제시되어 있습니다. 이러한 분석에서 2개 이상의 MRM 사용이 제시되는 이유는 정성 확인률을 높이기 위함이며, 일반적으로 MRM 개수가 많을수록 높은 정성확인률을 기대할 수 있습니다. 그러나 Triple Quadrupole 질량 분석기의 특성상 많은 수의 MRM이 동시에 작동될 경우, 성분별 감도의 저하가 발생하게 되므로 무작정 MRM 수를 늘릴 수는 없습니다. 즉, 성분별 적은 수의 MRM은 정성확인 측면에서 상대적으로 오차가 발생할 가능성이 높아지며, 실무 분석에서 이러한 오차는 위양성(false positive) 문제를 일으키는 가장 큰 원인이 됩니다.

애질런트는 이러한 문제점을 보완하고자 이번 솔루션에 tMRM (Triggered MRM) 기술을 적용하였습니다. tMRM은 애질런트만의 독자적인 기술로써, 정량-정성을 위한 기본 MRM 외에 추가적인 MRM 스펙트럼 데이터를 획득하여, 분석자가 보다 정확한 정성판별을 할 수 있게 지원하는 기술입니다. 이 때 추가적인 MRM은 시료 검출시 자동으로 작동되며, 최소한의 데이터 포인트 방식으로 작동되므로 기존 성분별 2개의 MRM 방식과 비교하여 감도의 저하가 발생하지 않습니다. 또한 tMRM으로 생성된 스펙트럼은 표준품과의 거울상 비교를 통하여 쉽게 판별할 수 있도록 지원하므로 누구나 손쉽게 사용할 수 있습니다.

표 3. 성분별 tMRM 조건

| | 화합물 명 | 전구 이온 | 생성 이온 | Primary | Trigger | 머무름 시간 | 델타타임 | Frag. | 충돌 에너지 | 극성 | Trigger 창 |
|------|---------------------|-------|-------|---------|---------|--------|------|-------|--------|-----|-----------|
| 1 | 2,3,5-Trimethacarb | 194.1 | 137.1 | TRUE | TRUE | 5.7 | 0.6 | 100 | 5 | 양이온 | 0.4 |
| 2 | 2,3,5-Trimethacarb | 194.1 | 122.1 | TRUE | FALSE | 5.7 | 0.6 | 100 | 29 | 양이온 | 0.4 |
| 3 | 2,3,5-Trimethacarb | 194.1 | 107 | FALSE | FALSE | 5.7 | 0.6 | 100 | 45 | 양이온 | 0.4 |
| 4 | 3,4,5-Trimethacarb | 194.1 | 137.1 | TRUE | TRUE | 5.8 | 0.6 | 100 | 5 | 양이온 | 0.4 |
| 5 | 3,4,5-Trimethacarb | 194.1 | 122.1 | TRUE | FALSE | 5.8 | 0.6 | 100 | 29 | 양이온 | 0.4 |
| 6 | 3,4,5-Trimethacarb | 194.1 | 107 | FALSE | FALSE | 5.8 | 0.6 | 100 | 45 | 양이온 | 0.4 |
| 7 | 3-hydroxycarbofuran | 238.1 | 220 | TRUE | FALSE | 3.02 | 0.6 | 124 | 0 | 양이온 | 0.4 |
| 8 | 3-hydroxycarbofuran | 238.1 | 163.1 | TRUE | TRUE | 3.02 | 0.6 | 124 | 16 | 양이온 | 0.4 |
| 9 | 3-hydroxycarbofuran | 238.1 | 181 | FALSE | FALSE | 3.02 | 0.6 | 124 | 8 | 양이온 | 0.4 |
| 10 | 3-hydroxycarbofuran | 238.1 | 135.1 | FALSE | FALSE | 3.02 | 0.6 | 124 | 24 | 양이온 | 0.4 |
| 11 | 3-hydroxycarbofuran | 238.1 | 107 | FALSE | FALSE | 3.02 | 0.6 | 124 | 36 | 양이온 | 0.4 |
| 12 | 6-Benzylaminopurine | 226.1 | 91.1 | TRUE | TRUE | 3.65 | 0.6 | 119 | 32 | 양이온 | 0.4 |
| 13 | 6-Benzylaminopurine | 226.1 | 65.1 | TRUE | FALSE | 3.65 | 0.6 | 119 | 60 | 양이온 | 0.4 |
| 14 | 6-Benzylaminopurine | 226.1 | 148 | FALSE | FALSE | 3.65 | 0.6 | 119 | 20 | 양이온 | 0.4 |
| 15 | 6-Benzylaminopurine | 226.1 | 63.1 | FALSE | FALSE | 3.65 | 0.6 | 119 | 60 | 양이온 | 0.4 |
| 16 | 6-Benzylaminopurine | 226.1 | 51.1 | FALSE | FALSE | 3.65 | 0.6 | 119 | 60 | 양이온 | 0.4 |
| ~ | | | | | | | | | | | |
| 1133 | Triticonazole | 318.1 | 125.1 | TRUE | FALSE | 8.5 | 0.6 | 100 | 45 | 양이온 | 0.5 |
| 1134 | Triticonazole | 318.1 | 70.1 | TRUE | TRUE | 8.5 | 0.6 | 100 | 17 | 양이온 | 0.4 |
| 1135 | Triticonazole | 318.1 | 59 | FALSE | FALSE | 8.5 | 0.6 | 100 | 61 | 양이온 | 0.5 |
| 1136 | Triticonazole | 318.1 | 128 | FALSE | FALSE | 8.5 | 0.6 | 100 | 48 | 양이온 | 0.5 |
| 1137 | TZ-1E | 410.2 | 310.1 | TRUE | TRUE | 8.95 | 0.6 | 78 | 8 | 양이온 | 0.4 |
| 1138 | TZ-1E | 410.2 | 107 | TRUE | FALSE | 8.95 | 0.6 | 78 | 28 | 양이온 | 0.4 |
| 1139 | TZ-1E | 410.2 | 354.1 | FALSE | FALSE | 8.95 | 0.6 | 78 | 4 | 양이온 | 0.4 |
| 1140 | TZ-1E | 410.2 | 80.1 | FALSE | FALSE | 8.95 | 0.6 | 78 | 60 | 양이온 | 0.4 |
| 1141 | TZ-1E | 410.2 | 53.1 | FALSE | FALSE | 8.95 | 0.6 | 78 | 60 | 양이온 | 0.4 |
| 1142 | Uniconazole | 292.1 | 70 | TRUE | TRUE | 8.31 | 0.6 | 130 | 28 | 양이온 | 0.4 |
| 1143 | Uniconazole | 292.1 | 125 | TRUE | FALSE | 8.31 | 0.6 | 130 | 40 | 양이온 | 0.4 |
| 1144 | Uniconazole | 292.1 | 155.1 | FALSE | FALSE | 8.31 | 0.6 | 130 | 40 | 양이온 | 0.4 |
| 1145 | Uniconazole | 292.1 | 170.1 | FALSE | FALSE | 8.31 | 0.6 | 130 | 20 | 양이온 | 0.4 |
| 1146 | Valifenalate | 399.2 | 155 | TRUE | TRUE | 8.14 | 0.6 | 104 | 44 | 양이온 | 0.4 |
| 1147 | Valifenalate | 399.2 | 116 | TRUE | FALSE | 8.14 | 0.6 | 104 | 24 | 양이온 | 0.4 |
| 1148 | Valifenalate | 399.2 | 144 | FALSE | FALSE | 8.14 | 0.6 | 104 | 12 | 양이온 | 0.4 |
| 1149 | Valifenalate | 399.2 | 98.1 | FALSE | FALSE | 8.14 | 0.6 | 104 | 44 | 양이온 | 0.4 |
| 1150 | Valifenalate | 399.2 | 72.1 | FALSE | FALSE | 8.14 | 0.6 | 104 | 44 | 양이온 | 0.4 |
| 1151 | Vamidothion | 288.1 | 146 | TRUE | TRUE | 3.03 | 0.6 | 100 | 13 | 양이온 | 0.4 |
| 1152 | Vamidothion | 288.1 | 118 | TRUE | FALSE | 3.03 | 0.6 | 100 | 25 | 양이온 | 0.4 |
| 1153 | Vamidothion | 288.1 | 58.1 | FALSE | FALSE | 3.03 | 0.6 | 100 | 41 | 양이온 | 0.4 |
| 1154 | Vamidothion | 288.1 | 86.1 | FALSE | FALSE | 3.03 | 0.6 | 100 | 20 | 양이온 | 0.4 |
| 1155 | Vamidothion | 288.1 | 90 | FALSE | FALSE | 3.03 | 0.6 | 100 | 32 | 양이온 | 0.4 |
| 1156 | Vernolate | 204.1 | 128.1 | TRUE | TRUE | 10.5 | 0.6 | 108 | 8 | 양이온 | 0.4 |
| 1157 | Vernolate | 204.1 | 86.1 | TRUE | FALSE | 10.5 | 0.6 | 108 | 12 | 양이온 | 0.4 |
| 1158 | Vernolate | 204.1 | 162.1 | FALSE | FALSE | 10.5 | 0.6 | 108 | 12 | 양이온 | 0.4 |
| 1159 | Vernolate | 204.1 | 88 | FALSE | FALSE | 10.5 | 0.6 | 108 | 10 | 양이온 | 0.4 |
| 1160 | Vernolate | 204.1 | 175.5 | FALSE | FALSE | 10.5 | 0.6 | 108 | 10 | 양이온 | 0.4 |
| 1161 | XMC | 180.1 | 123 | TRUE | TRUE | 4.87 | 0.6 | 100 | 5 | 양이온 | 0.4 |
| 1162 | XMC | 180.1 | 107 | TRUE | FALSE | 4.87 | 0.6 | 100 | 45 | 양이온 | 0.4 |
| 1163 | XMC | 180.1 | 108 | FALSE | FALSE | 4.87 | 0.6 | 100 | 32 | 양이온 | 0.4 |

- 모든 tMRM은 개정된 시험법에서와 같이 정량이온 1개, 정성이온 1개를 기본으로 하며, 그 외에 위양성(false positive) 판별에 도움이 될 수 있는 부가적인 정성판별 이온이 평균 2.3개씩 추가되어 있습니다. 따라서 개정된 시험법에서의 성분별 MRM(2개) 대비 2배 이상의 MRM(평균적으로 4.3개)을 가지므로 실시료에서의 검출 판별 능력은 2배 이상 효과적입니다.
- 상기 tMRM은 총 1163개의 MRM transition으로 구성되어 있으며, 세부 tMRM 정보는 애질런트 AE(Application Engineer)를 통해 제공 받을 수 있습니다.

결과

매질별 크로마토그램

대표 매질 3종에 대하여 농도별[1, 5, 10, 20, 50ppb(ng/mL)] 분석한 tMRM 크로마토그램은 그림 1과 같습니다.



그림 1. 대표 매질별 tMRM overlapped 크로마토그램.

- 1ppb 크로마토그램에서의 깔끔한 베이스라인과 10^4 수준의 감응은 사용된 기기의 고감도 성능을 보여주고 있으며, 농도별 동일한 패턴으로 증가하는 크로마토그램을 통하여 탁월한 선형성 및 재현성을 확인할 수 있습니다
- 크로마토그램 중 나타나는 점 모양은 tMRM이 작동되면서 부가적인 데이터 포인트를 획득한 흔적들입니다

매질별 검량선 선형성 평가

각 매질별 제작된 검량선[1, 5, 10, 20, 50ppb(ng/mL)] 시료를 분석하여 평가된 매질별 검량선의 선형성 결과는 그림 2와 같습니다.

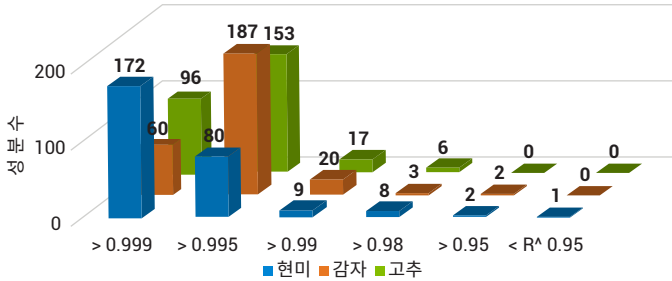


그림 2. 대표 매질별 검량선 선형성.

- 238종 중 일부 종은 대사체와 이성질체가 존재하므로 실제 총 분석대상 항목은 272성분이었습니다
- 매질별 특성에 따른 차이는 존재하지만, 전체 성분 중 91.7% 이상이 검량선 R² 값 0.995를 넘는 아주 양호한 선형성을 나타내었으며, 거의 모든 성분(99.4% 이상)이 R² 값 0.98을 초과하는 안정적인 선형성을 가지는 것으로 확인되었습니다
- 비교적 선형성이 낮게 나타난 성분으로는 시험법상 검출시 개별 단성분 시험법을 따라서 재시험이 요구되는 Lepimectin(A3, A4), Mesotrione, Spirotetramat-enol 등이 해당되었습니다

매질별 최저농도 재현성 평가

각 매질별 1ppb(ng/mL) 농도로 제작된 시료를 8회 반복 분석하여 재현성을 평가한 결과는 그림 3과 같습니다.

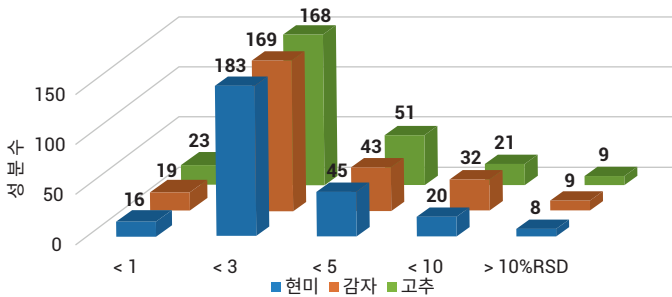


그림 3. 대표 매질별 최저농도 재현성.

- 전체 성분 중 87.9% 이상이 매질에 따른 큰 영향 없이 RSD 5% 미만의 안정적인 재현성을 가지는 것으로 확인되었으며, RSD 10%를 기준으로 할 경우는 전체 성분 중 96.8%가 만족하였습니다
- RSD가 비교적 높게 나타난 성분으로는 시험법상 검출시 개별 단성분 시험법을 따라서 재시험이 요구되는 Abamectin B1a, Lepimectin(A3, A4), Spirotetramat-enol 등이 해당되었습니다

매질별 검출한계 평가

Agilent Masshunter 소프트웨어는 반복 분석된 결과를 이용하여 자동으로 검출한계를 계산하는 기능을 지원합니다. 해당 기능에 각 매질별 최저농도 1ppb(ng/mL)로 제작된 시료 8회 반복 분석결과를 적용하여 각 매질별 기기적 LOD를 산출한 결과는 그림 4와 같습니다.

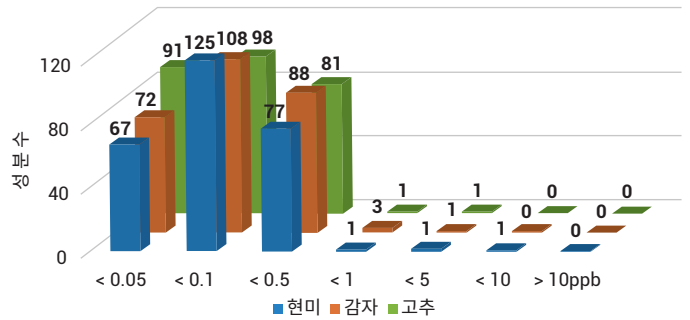


그림 4. 대표 매질별 검출한계.

- 전체 성분 중 99.5% 이상이 PLS 기준(10ppb) 대비 10배의 감도에 해당하는 LOD 1ppb(ng/mL)를 만족하는 것으로 나타났으며, 매질별 특성에 따른 미세한 차이는 있지만 LOD 0.5ppb(ng/mL) 미만을 가지는 성분 또한 98.9% 수준으로 나타나 거의 모든 성분이 극미량의 농도에서도 안정적으로 검출됨을 확인하였습니다
- PLS 관리기준에 따른 최소검출한계인 LOD 10ppb(ng/mL)를 초과하는 성분은 존재하지 않았습니다
- 상대적으로 높은 LOD를 가지는 성분으로는 시험법상 정성항목으로 구분되어 검출시 개별시험법에 따른 재시험이 요구되는 Lepimectin(A3, A4), Spirotetramat-enol 등이 해당되었으며, 만약 더 향상된 LOD를 얻기 위해서는 본 시험에서의 시료 주입량(2μL)보다 증가된 주입량을 적용하여 보완할 수 있습니다

결론 및 고찰

분석대상 항목 238종(272성분)에 대하여 주요 매질별 선형성, 재현성, 검출한계를 시험한 결과, 모두 분석 기준을 만족하는 안정적인 결과를 확인할 수 있었습니다. 특히, 검출한계에 있어서는 이번 개정시험법에서 요구하는 매질 추출액(90% 이상 함유) 조건과 더불어 미량 시료주입 조건(2 μ L)을 적용하였음에도 불구하고 전체 성분 중 99.5% 이상이 1ppb(ng/mL) 미만을 만족하는 것으로 나타났습니다. 이는 PLS 기준 농도(10ppb) 대비 10배 이상의 고감도에 해당되는 값으로써 개정시험법에서 요구하는 매질별 분석감도를 아주 안정적으로 만족하였습니다.

본 실험에서는 LCMS 등급의 시약 및 용매를 사용하였으며, 공인된 기관에서 안정적인 상태로 확인받은 표준품을 사용하였습니다. 만약 사용하는 시약, 용매 등급 및 표준품의 상태가 다를 경우는 이에 따른 결과의 차이가 발생할 수 있습니다. 사용된 모든 추출액은 개정된 시험법의 전처리 방법에 따라 음성검체를 추출하여 사용하였습니다. 실제 분석에서와 동일한 조건으로 실험을 진행하였으나, 실험에 사용된 매질이 모든 매질을 대표할 수는 없으므로 매질에 따른 부가적인 차이가 발생할 수도 있습니다.

참고 문헌

1. 농산물 등의 유해물질 분석법 일부개정고시(안) 행정예고, 식품의약품안전처 공고 제2021-78호, 2021.
2. 식품의 기준 및 규격 일부개정고시(안) 행정예고, 식품의약품안전처 공고 제2021-77호, 2021.
3. 식품의 기준 및 규격 일부개정고시(안), 식품의약품안전처, 식품공전, 7.1.2.2 다성분시험법-제2법, 2021.
4. 생산·유통·수입 단계 잔류농약 검사법 하나로 통일, 보도자료, 관계부서 합동(식품의약품안전처, 국립농산물품질관리원), 2021.
5. Improved LC/MS/MS Pesticide Multiresidue Analysis Using Triggered MRM and Online Dilution, *Agilent Technologies Application note*, 5991-7193EN, 2017.
6. SANTE/11945/2015-Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Supersedes SANCO/12571/2013, Implemented by 01/01/2016.
7. Triggered MRM: Simultaneous Quantitation and Confirmation Using Agilent Triple Quadrupole LC/MS Systems, *Agilent Technologies Technical Overview*, 5990-8461EN, 2013.

부록

tMRM의 원리 및 실제 분석에서의 활용 예

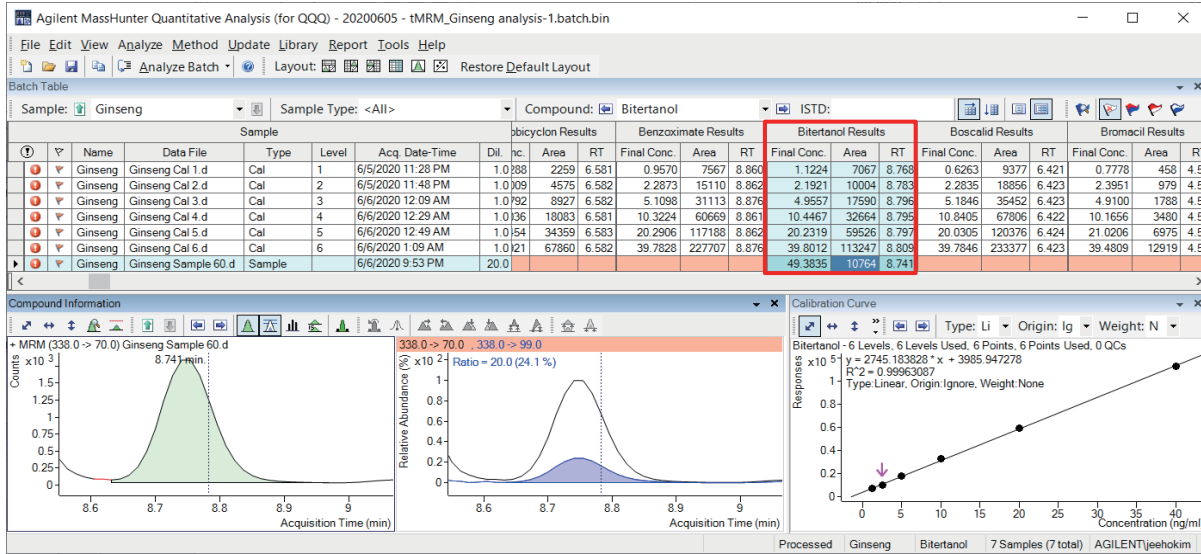
tMRM(Triggered MRM)이란?

애질런트만의 특화된 기술로써, 정량-정성을 위한 기본 MRM 크로마토그램 외에 추가적인 MRM스펙트럼을 획득하여, 분석자가 보다 정확한 정성판별을 할 수 있게 지원하는 기술입니다. 이때 추가적인 MRM 스펙트럼은 시료 검출시 자동으로 작동되며, 최소한의 데이터 포인트 방식으로 작동되므로 기존 MRM 방식과 비교하여 감도의 저하가 발생되지 않습니다. 또한 tMRM으로 생성된 스펙트럼은 표준품과의 거울상 비교를 통하여 쉽게 판별할 수 있도록 지원하므로 누구나 손쉽게 사용할 수 있습니다.

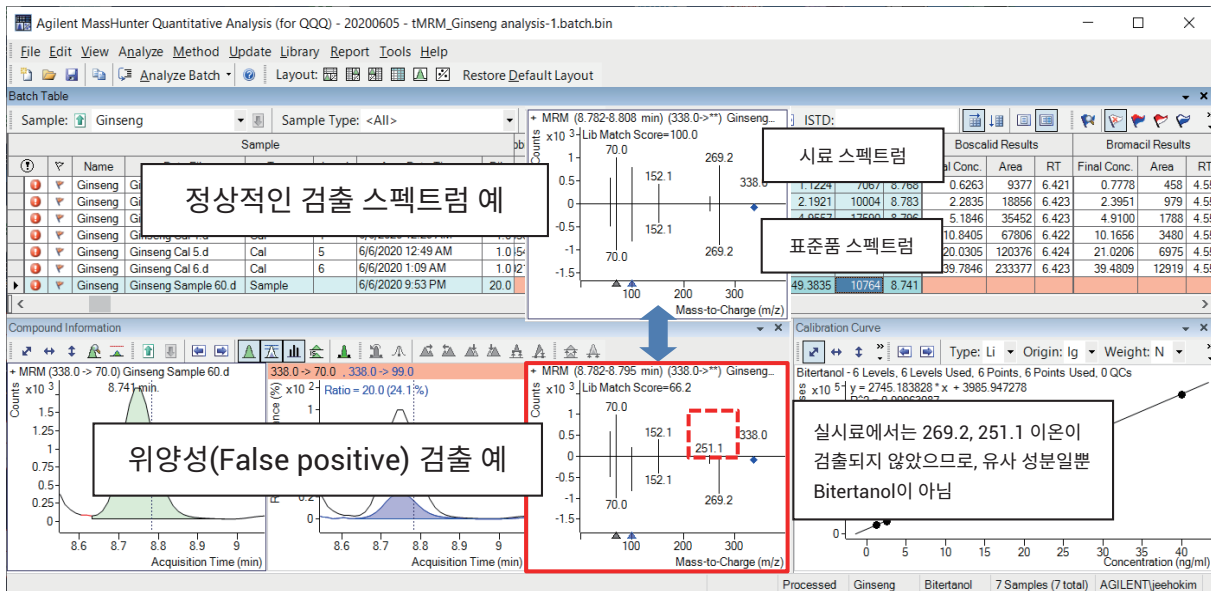
국내 실제분석에서의 유용한 적용 사례 1

Bitertanol이 허용기준 초과로 검출되었지만, 미세한 RT 오차(0.05분)와 정성이온 비율 범위가 벗어난 경우,

→ 일반적으로는 적합 또는 부적합 판정을 위한 재실험 또는 고성능장비(QTOF) 등을 이용한 재검증이 필요합니다.



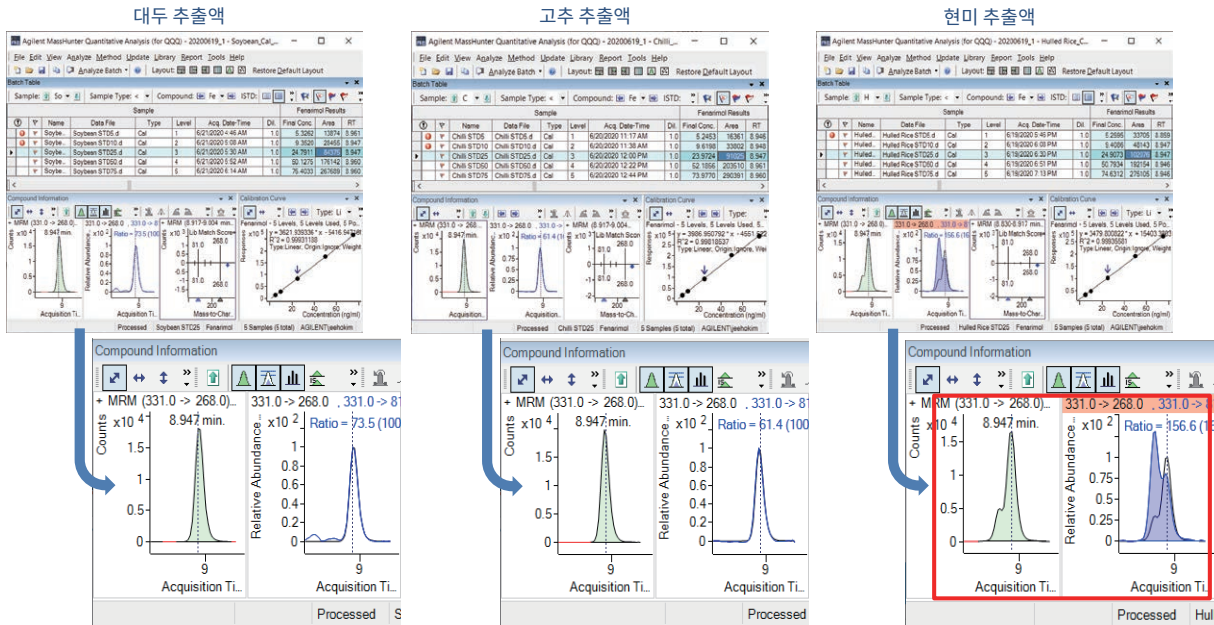
→ tMRM이 적용된 경우라면, 추가적인 재실험 없이 스펙트럼 비교를 통하여 즉시 판별 가능합니다.



국내 실제분석에서의 유용한 적용 사례 2

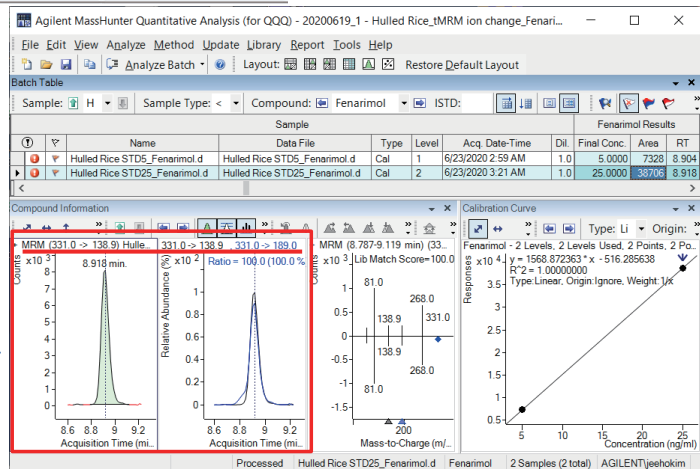
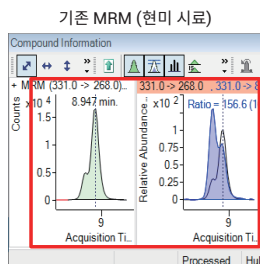
Fenarimol의 기본 MRM(331->268, 331->81m/z)이 현미 시료에서는 매트릭스 영향을 심하게 받습니다.

→ 일반적으로는 매트릭스 영향을 제거하기 위한 다른 전처리법 적용 또는 표준품을 이용한 MRM 재셋업이 필요합니다.



tMRM 적용된 경우라면, 단순히 Fenarimol tMRM 중 다른 MRM(331->139.1, 331->189m/z)을 선택 추가 분석하는 것만으로도 현미 중 매트릭스영향이 제거된 결과를 얻을 수 있습니다.

| Compound Name | ISTD ¹ | Precursor Ion | MS1 Res | Product Ion | MS2 Res | Primary | Trigger | Threshold | Ret Time (min) | Delta Ret Time | Fragment | Collision Energy | Cell Accelerator Voltage | Polarity | Trigger Entrance | Trigger Delay | Trigger Window |
|---------------|--------------------------|---------------|---------|-------------|---------|--------------------------|--------------------------|-----------|----------------|----------------|----------|------------------|--------------------------|----------|------------------|---------------|----------------|
| Fenarimol | <input type="checkbox"/> | 331 | Wide | 268 | Wide | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 300 | 8.9 | 0.6 | 127 | 24 | 4 | Positive | | | 0.4 |
| Fenarimol | <input type="checkbox"/> | 331 | Wide | 81 | Wide | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 300 | 8.9 | 0.6 | 127 | 36 | 4 | Positive | | | |
| Fenarimol | <input type="checkbox"/> | 331 | Wide | 189 | Wide | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 300 | 8.9 | 0.6 | 127 | 52 | 4 | Positive | | | |
| Fenarimol | <input type="checkbox"/> | 331 | Wide | 138.9 | Wide | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 300 | 8.9 | 0.6 | 127 | 44 | 4 | Positive | | | |
| Fenarimol | <input type="checkbox"/> | 331 | Wide | 54.1 | Wide | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | 300 | 8.9 | 0.6 | 127 | 60 | 4 | Positive | | | |



www.agilent.com/chem

DE442978251157407

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 3월 17일, 한국에서 발행
5994-3463KOKR

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

