

미국 FDA EAM 4.7 ICP-MS 분석법에 따른 식품 내 주요 원소 검출

IntelliQuant 데이터 분석을 사용하여 일상적인 식품 분석
범위 확장



저자

Jenny Nelson¹

Elaine Hasty²

Leanne Anderson²

Macy Harris²

¹Agilent Technologies, Inc.

²CEM Corporation, USA

서론

소비자들은 자신이 구매하는 식품을 안전하게 섭취하기를 기대하므로, 제조업체는 유해한 화학 물질과 병원균의 수준을 엄격하게 통제하기 위한 조치를 취합니다. 또한, 많은 국가/지역의 정부 및 규제 기관은 식품과 관련된 공중 보건을 보호해야 하는 법적 의무를 갖습니다. 식품에서 관리되는 화학 물질에는 잔류 농약과 같은 유기 오염물질과 중금속과 같은 무기 오염물질이 포함됩니다. 미국 식품의약국(FDA)에서는 다양한 종류의 식품에 대해 규제하고 있습니다. 또한 미국 FDA는 식품 안전을 보장하기 위해 실험실에서 사용하는 분석 방법에 대한 세부 정보를 게시합니다. 예를 들어, FDA 원소 분석 매뉴얼 (EAM) 4.7은 마이크로웨이브 시료 산 분해를 통해 ICP-MS로 식품에 포함된 12가지 원소를 측정하는 방법을 설명하는 포괄적인 분석법입니다. 또한 EAM 4.7은 기기 성능과 데이터 정확성을 보장하기 위한 일련의 품질 관리(QC) 테스트를 간략하게 요약합니다^[1].

이제 EAM 4.7 분석법을 사용하는 식품 검사 실험실에서 Agilent ICP-MS 기기로 분석을 수행하는 것이 어느 때보다 쉬워졌습니다. Agilent SQ ICP-MS는 운동 에너지 판별(KED)로 He(헬륨) 충돌 셀 모드에서 운영되는 Octopole 반응 시스템(ORS⁴) 셀을 사용합니다. 이 조합은 일반적인 동중원소 간섭을 제어하는 최적의 구성을 제공하여 보다 정확한 결과를 도출합니다. Se-78, P-31, Si-28과 같이 강한 백그라운드 겹침을 보이는 분석물질의 검출을 개선하기 위해 ORS⁴ 셀의 강화된 고에너지 He 모드를 사용할 수 있습니다. 강화된 He 모드는 이러한 간섭 분석물질에 대해 낮은 검출 한계를 제공하므로 H₂, O₂, 또는 NH₃와 같은 반응 셀 가스가 필요하지 않습니다. 반응 셀 가스는 셀에서 새로운 분자 간섭이 형성되지 않도록 하여 데이터 품질을 개선하고 분석법을 간소화합니다^[2]. Agilent ICP-MS 기기는 넓은(10 또는 11 자릿수) 선형 측정 범위(linear dynamic range)를 제공하므로 식품 시료 내 주요 분석물질과 극미량 분석물질을 단일 실험에서 측정할 수 있습니다. 넓은 측정 범위(dynamic range)는 주 원소에 대해 사용자 지정 튜닝을 할 필요가 없어 분석법 설정을 간소화하는 동시에 검량 범위를 벗어난 결과로 인한 재실행 횟수를 줄여줍니다.

애질런트 HMI(High Matrix Introduction) 기술은 탁월한 플라즈마 견고성을 더욱 향상시켜 ICP-MS로 총 용존 고형물(TDS) 농도가 최대 3%(Ultra(U) HMI로 최대 25%)인 시료를 처리할 수 있게 해줍니다. HMI(및 UHMI)는 에어로졸 희석 방식으로 고매트릭스 시료를 처리하기 때문에, 시료 전처리 시간을 단축하며 샘플링 오류 또는 기존 액체 희석으로 인한 오염 위험을 최소화합니다^[3, 4]. HMI/UHMI의 또 다른 이점은 매트릭스 억제를 거의 제거하여 매트릭스 매칭 없이 간단한 합성 검량으로 다양한 고매트릭스 시료 분해물을 분석할 수 있다는 점입니다.

Agilent ICP-MS MassHunter IntelliQuant Quick Scan 기능은 단 몇 초 만에 모든 시료에 대한 전체 질량 스펙트럼 데이터를 수집하여 데이터 검토를 간소화합니다. IntelliQuant 결과는 최대 78개의 원소에 대한 반정량 농도값을 제공하는 동시에, 동위원소 존재비 템플릿과 비교하여 예상치 못한 원소를 식별 및 확인할 수 있게 합니다. 주기율표 "히트맵" 결과는 시료에 포함된 모든 원소의 농도를 빠르고 간단하게 보여줍니다. IntelliQuant는 또한 각 시료의 총 매트릭스 고형물(TMS) 함량을 계산하고 표시합니다. TMS 데이터는 총 매트릭스 부하와 전체 배치에 걸친 용존 고형물 수준의 변화를 나타내는 데 유용합니다^[5].

이 연구에서는 Agilent 7800 ICP-MS 및 Agilent SPS 4 자동 시료 주입기로 단일 He 셀 가스 분석법을 사용하여 다양한 식품 시료 내 20개 원소를 분석하는 방법에 대해 설명합니다. 원소 목록에는 EAM 4.7에 지정된 12가지 원소, 즉 비소(As), 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 구리(Cu), 납(Pb), 망간(Mn), 수은(Hg), 몰리브덴

(Mo), 니켈(Ni), 셀레늄(Se), 탈륨(Tl) 및 아연(Zn)이 포함되어 있습니다. 이러한 원소에 대해 획득한 데이터 품질은 표준참조물질(SRM, standard reference materials) 3개, 첨가 분석법 블랭크(FMB, fortified method blank) 1개, 첨가분석시료(FAP, fortified analytical portions) 2개를 측정하여 평가했습니다. FAP는 시료 전처리 전에 스파이킹한 시료를 의미합니다.

실험

검량 표준물질

검량 표준물질은 3% 질산(HNO₃)과 0.5% 염산(HCl)에서 제조했습니다. HCl은 Hg와 같이 화학적으로 불안정한 원소가 용액에 안정적으로 유지되게 하므로 Agilent ICP-MS 시스템을 사용하는 분석에서는 주기적으로 시료에 HCl을 추가합니다. 분석 과정에서 형성된 모든 CI 기반 동중원소 중첩은 표준 He(헬륨) 셀 모드를 사용하여 쉽게 제어됩니다. 환경 검량 표준물질(p/n 5183-4688), 다원소 검량 표준물질-1(p/n 8500-6944) 및 1000µg/mL Hg 단일 검량 표준물질(p/n 5190-8485)을 포함한 애질런트 표준 용액을 사용하여 검량 표준물질을 제조하였습니다. 대부분 원소는 0.1~25ppb에서 검량되었습니다. Cu, Zn 및 Mn은 250ppb까지 검량되었습니다.

Hg는 0.01~2.5ppb에서 검량되었습니다. 연속 검량 검증(CCV, Continuing Calibration Verification) 표준물질은 1ppb(Hg의 경우 2ppb) 및/또는 10ppb로 제조되었습니다.

2ppm Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu 및 Bi를 포함하는 애질런트 내부 표준물질(ISTD) 용액(제품 번호 5188-6525)은 1% HNO₃, 0.5% HCl 및 10% 이소프로판올(IPA)에서 제조되었습니다. 4.7 분석법에 따라 ISTD에 IPA를 추가하여 마이크로웨이브 분해 후 잔존 탄소로 인한 As 및 Se 감도를 균일화하였습니다. ISTD 용액은 시료보다 약 16배 낮은 유속으로 온라인에서 자동 추가되었습니다.

표준물질 및 시료

이 분석법을 검증하기 위해 National Institute of Standards and Technology(NIST, Gaithersburg, US)의 세 가지의 식품 매트릭스 SRM을 사용하였습니다. 사용된 SRM은 NIST 1546a 육군질물, NIST 1549 무지방 분유, NIST 2385 시금치 슬러리입니다.

이 연구에서는 SRM 외에도 지방, 단백질, 탄수화물 조성비가 다른 다양한 식품 시료 세트를 분석하였습니다. 미국 노스캐롤라이나의 한 슈퍼마켓에서 쇠고기 육포, 영양 보충 셰이크, 고다 치즈, 젤리 곰, 슈가 파우더가 뿌려진 도넛과 다크초콜릿을 구입했습니다. 페퍼로니, 쌀국수, 인스턴트 냉동식품, 냉동 피자도 구성된 다른 시료도 동일한 배치에서 분해 및 분석했으며 결과는 다른 보고서에서 보고됩니다^[6].

표준물질 및 시료 전처리

이 연구에 포함된 모든 식품 시료는 (샘플링 전 봉지에 넣어 가루로 부순) 도넛을 제외하고 "받은 상태로" 분해하였습니다. 그런 다음 미국 CEM Corporation에 위치한 MARS 6 밀폐형 마이크로웨이브 산 분해(closed-vessel microwave digestion) 시스템을 사용하여 EAM 4.7 분석법에 제시된 분해 절차에 따라 시료를 전처리하였습니다. 약 0.5g의 각 식품 시료 또는 SRM을 75mL PFA라인의 MARS Xpress 용기에 정확하게 칭량하였습니다. 각 용기에 8mL의 HNO₃ 및 1mL의 H₂O₂를 첨가하였습니다. 시료, SRM 및 스파이킹 시료(FAP)의 복제 용액들을 표 1에 나와 있는 가열 프로그램을 사용하여 단일 배치로 제조하고 분해했습니다. 각 분해물 배치는 다양한 식품 시료 매트릭스를 담은 용기를 최대 40개 수용할 수 있으며 모든 시료 타입에 단일 프로그램을 적용할 수 있습니다. 마지막으로, 0.5mL의 농축 HCl을 분해물에 추가하고 탈이온수로 최종 무게가 100g이 되도록 만들었습니다.

표 1. 마이크로웨이브 산 분해 파라미터.

파라미터	설정
출력(W)	1800
램핑(ramp) 시간(분)	25
유지 시간(분)	15
온도(°C)	200

검량 표준물질, 시료 및 QC 용액의 분석 시퀀스는 그림 1에서 확인할 수 있습니다. 시료 블록은 10개 시료마다 주기적 QC 블록을 자동으로 삽입하여 시료를 반복 분석하였습니다.

기기

분석에는 ORS⁴ 충돌 셀 및 HMI 에어로졸 희석 시스템을 포함한 Agilent 7800 ICP-MS를 사용하였습니다. 7800은 Agilent 7850 ICP-MS로 대체되었지만 여기 보고된 구성 및 분석 설정은 두 모델 모두에 적용됩니다. Agilent SPS 4 자동 시료 주입기를 사용해 샘플링을 했습니다. ICP-MS는 MicroMist glass concentric nebulizer, 온도 제어가 가능한 석영 스프레이 챔버 및 주입기 내경이 2.5mm인 일체형 석영 토치로 이루어진 표준 시료 주입 시스템으로 구성되었습니다. 인터페이스는 니켈 도금된 샘플링 콘과 니켈 스키머 콘으로 구성되었습니다.

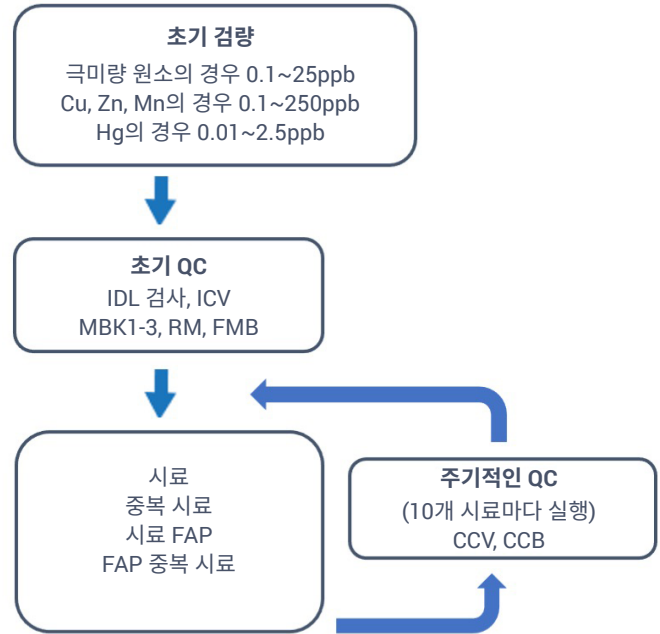


그림 1. 분석 시퀀스.

키워드: 기기 검출 한계(IDL, Instrument detection limit), 초기 검량 검증(ICV, initial calibration verification), 분석법 블랭크(MBK, method blank), 참조 물질(RM, reference material), 첨가 분석법 블랭크(FMB, fortified method blanks), 첨가 분석 시료(FAP, fortified analytical portion), 연속 검량 검증(CCV, continuing calibration verification), 연속 검량 블랭크(CCB, continuing calibration blank).

희토류 원소(REE)는 상대적으로 낮은 2차 이온화 전위를 가지므로 플라즈마에서 2가 전하 이온(M²⁺)을 쉽게 형성합니다. Nd, Sm, Gd, Dy와 같은 REE가 시료에 충분히 높은 농도로 존재하는 경우 M²⁺ 간섭이 As 및 Se의 측정 정확성에 영향을 줄 수 있습니다. 따라서 EAM 4.7 분석법에서는 분석자가 ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵⁵Gd, ¹⁶³Dy 등의 동위원소를 모리터링함으로써 중첩된 M²⁺의 전위를 평가하도록 권장합니다. Agilent ICP-MS MassHunter 소프트웨어에는 사용이 간편한 자동화 기능이 포함되어 As 및 Se의 신호를 측정할 때 REE²⁺ 이온의 간섭을 보정합니다.

또한 ICP-MS MassHunter 소프트웨어(버전 4.6 이상)의 IntelliQuant 기능을 사용하여 REE(및 전체 주기율표)에 해당하는 미지 시료를 쉽게 스크리닝할 수 있습니다. IntelliQuant는 단 2초의 측정 시간으로 전체 질량 스펙트럼 스캔을 수행합니다. IntelliQuant 결과를 통해 식품 시료에 대한 다음과 같은 유용한 정보를 얻을 수 있습니다.

- REE를 포함한 각 시료의 원소 조성. 결과는 표 또는 주기율표 히트맵으로 표시 가능
- 동위원소 템플릿을 사용하여 예상치 못한 원소 식별
- 일반적인 시료 분석에 기반하거나 각 시료에 대한 총 매트릭스 고형물(TMS) 수준 추정

TMS 기능은 IntelliQuant 반정량 데이터를 이용해 시료의 대략적인 고형물 수준을 계산합니다. 이 계산에는 Ar, O, N과 같은 가스 원소와 C, P, S 및 할로겐화물이 포함되지 않아 더 정확한 결과를 보장합니다. 분석법 설정을 단순화하고 검량하지 않은 원소에 대해 가능한 최상의 정확성을 보장하기 위해, 반정량 데이터(및 TMS 계산)는 정량 검량 표준물질에서 생성된 질량 응답 프로파일을 사용합니다. TMS 기능은 ISTD 역제가 발생할 수 있는 원인을 식별하는 데 유용한 훌륭한 진단 도구입니다. 이 기능은 미지 시료나 잠재적으로 까다로운 식품 시료 매트릭스를 처리하고 시료를 희석하지 아니면 더 높은 HMI 설정이 필요하지 결정할 때 특히 유용합니다. 이 연구에서 분석된 시료에 대해 측정된 TMS 수준은 표 2에 나타내었습니다.

표 2. ICP-MS MassHunter의 TMS 기능으로 획득한 6가지 식품 시료에 대한 총 매트릭스 고형물 데이터. 각 시료는 반복 분석용으로 준비했으며 각 시료를 두 번씩 측정. 데이터는 희석에 대해 보정. 농도 단위: ppm.

	쇠고기 육포	영양 보충 셰이크	고다 치즈	젤리 곰	슈가 파우더가 뿌려진 도넛	다크초콜릿
TMS	36433	3872	15136	768	6637	17292

플라즈마 설정과 같은 Agilent 7800의 주요 작동 조건은 일반적으로 측정 중인 시료 타입에 적합한 기존 설정 분석법에서 로딩합니다. 이 경우 측정하는 식품 타입에 대한 일반적인 매트릭스 수준을 기준으로 HMI-4(4배의 에어로졸 희석 인자) 플라즈마의 사전 설정을 사용하였습니다(표 2). HMI를 선택하면 모든 관련 설정이 대상 시료 타입의 매트릭스 수준에 맞게 자동으로 조정됩니다. 다른 기기 작동 설정은 ICP-MS MassHunter AutoTune 기능을 사용하여 자동으로 최적화하였습니다. 모든 분석물질은 He 모드(Se 분석에 사용하는 강화된 He 모드)에서 수집하였습니다. 기기 작동 조건은 표 3에 나타냈습니다.

표 3. ICP-MS 작동 조건*.

ICP-MS 파라미터	설정
RF 전력(W)	1600
샘플링 깊이(mm)	10
Nebulizer 가스 유속(L/분)	0.6
희석(HMI) 가스 유속(L/분)	0.35
렌즈 조정	자동 조정
He 셀 가스 유속(mL/분)	4.3(10**)
에너지 판별 전압(V)	5(7**)

* 음영 표시된 파라미터는 분석법 및 HMI-4 플라즈마 사전 설정에서 정의. 모든 파라미터는 시작 및 자동 튜닝 중에 자동으로 최적화. ** Se 분석에 사용하는 강화된 He 모드 설정.

결과 및 토의

일반적인 7800 ICP-MS 기기 검출 한계(DL) 및 ICP-MS MassHunter 검량을 통해 계산된 백그라운드 등가 농도(BEC)는 표 4에서 확인할 수 있습니다. EAM 분석법 검출 및 정량 한계(표 4에도 표시)는 분석 종료 시 측정된 분석법 블랭크를 기준으로 계산하였습니다(n = 10)^[7]. He 셀 가스만 사용하여 EAM 4.7에서 요구하는 12개 원소를 포함한 20개 원소에 대한 데이터를 수집했습니다. 7800 ICP-MS 분석 한계는 모든 원소에 대하여 EAM 4.7에 제시된 명목 한계보다 뛰어납니다.

표 4. 7800 ICP-MS 검출 한계 및 EAM 4.7 명목 분석 한계.

원소	ICP-MS MassHunter		EAM 4.7 분석 한계를 기준으로 계산		EAM 4.7 명목 분석 한계	
	DL (µg/kg)	BEC (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
27Al	0.148	0.421	1.167	9.103		
51V	0.065	0.311	0.996	7.770		
52Cr	0.032	0.176	0.275	2.144	5.39	48.9
55Mn	0.016	0.125	1.224	9.546	2.33	21.2
56Fe	0.012	0.671	0.875	6.827		
59Co	0.004	0.006	0.029	0.225		
60Ni	0.011	0.073	0.316	2.463	6.38	58.0
63Cu	0.008	0.550	0.196	39.32	6.02	54.7
66Zn	0.049	0.286	1.865	14.555	37.4	340
75As	0.005	0.059	0.217	1.693	1.27	11.6
78Se	0.016	0.046	0.404	3.149	7.28	66.1
95Mo	0.010	0.014	1.196	9.333	5.18	47.1
111Cd	0.002	0.003	0.037	0.287	0.408	3.71
121Sb	0.005	0.012	0.075	0.582		
137Ba	0.018	0.009	0.151	1.176		
201Hg	0.003	0.010	0.681	5.313	0.861	7.82
205Tl	0.002	0.001	0.174	1.355	*0.281	*2.10
208Pb	0.003	0.013	0.034	0.266	1.20	10.9
232Th	0.006	0.004	0.052	0.409		
238U	0.001	0.002	0.026	0.202		

모든 원소를 He 모드(Se 분석에 사용하는 강화된 He 모드)에서 수집. 명목 분석 한계는 EAM 4.7에 나와 있으며 1년 이상 단일 실험실에서 검증(n = 143)하는 동안 측정된 분석법 블랭크를 기반으로 함. * 단일 실험실 검증을 기반으로 함(n = 27).

기기 캘리브레이션 및 시료 분해 과정 검증

EAM 4.7에 명시된 분석법 품질 관리 절차의 일환이자 연속 검량 유효성을 보장하기 위해 CCV 표준 물질은 분석 시퀀스 동안 다섯 번 분석하였습니다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 5개 CCV와 초기 ICV의 모든 원소는 실제 농도의 ±10% EAM 허용 기준 내에서 회수되었습니다.

표 5. 희석에 대해 보정된 세 가지 식품 SRM에서 측정된 평균 농도. 두 개의 개별 분해물에서 계산한 평균, 3회 반복 측정.

원소	NIST 1546a 육군질물				NIST 1549 무지방 분유				NIST 2385 시금치 슬러리			
	인증 농도 (mg/kg)	측정된 농도 (mg/kg)	회수율 (%) [*]	QC 기준	인증 농도 (mg/kg)	측정된 농도 (mg/kg)	회수율 (%) [*]	QC 기준	인증 농도 (mg/kg)	측정된 농도 (mg/kg)	회수율 (%) [*]	QC 기준
⁵² Cr					0.0026	<DL	**					
⁵⁵ Mn	0.286	0.285	100	통과	0.260	0.269	103	통과	3.81	3.65	96	통과
⁵⁶ Fe	10.17	10.9	107	통과	1.78	1.77	100	통과	17.1	16.6	97	통과
⁶³ Cu	0.605	0.602	100	통과	0.7	0.748	107	통과	0.90 ^a	0.818	91	
⁶⁶ Zn	17.88	19.0	106	통과	46.1	42.4	92	통과	8.37	7.94	95	통과
⁷⁸ Se	0.281	0.301	107	통과	0.11	0.118	107	통과				
⁹⁸ Mo	0.016 ^a	0.019	119									
¹¹¹ Cd					0.0005	<LOQ	**					
¹³⁷ Ba	0.077 ^a	0.079	103									
²⁰¹ Hg					0.0003	<LOQ	**					
²⁰⁸ Pb					0.019	0.022	116	통과				

* FDA 원소 분석 매뉴얼(섹션 3.4 '특수 계산') 3.4 Equation 20. ** 인증 값이 분석법 LOQ에 가깝거나 그 이하이므로 회수율을 계산하지 않음. R = 인증되지 않은 참조 값.

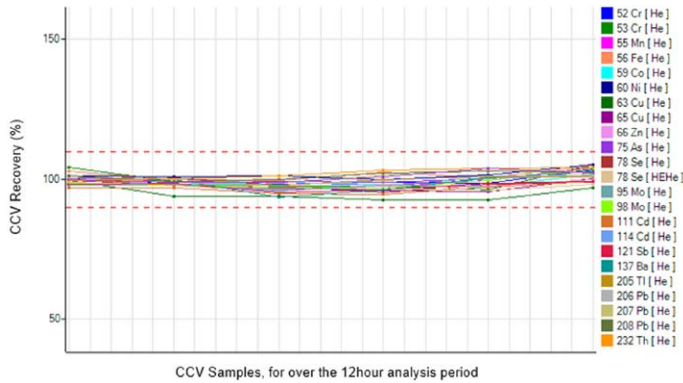


그림 2. 분석 시퀀스 마지막 부분을 포함하여 12시간 진행된 시퀀스의 CCV 회수율을 분석했습니다.

시료 분해 과정을 확인하기 위해 3개의 NIST SRM을 각각 반복 분석용으로 준비하였으며 각 시료를 7800 ICP-MS를 사용하여 두 번씩(분석당 3회 반복 측정) 분석하였습니다. 표 5에 나타난 바와 같이 평균 농도는 FDA EAM 분석법의 QC 기준 요구 사항 (80–120%)을 충족하는 인증 농도와 잘 일치하였습니다. 모든 SRM이 모든 분석물질에 대해 인증된 것이 아니므로 빈 셀은 인증 값 또는 참조 값이 없음을 나타냅니다.

매트릭스 효과 및 스파이크 회수율

비스펙트럼 간섭(매트릭스 효과)을 테스트하기 위해 블랭크를 1 및 50ppb로 스파이킹하여 2개의 첨가 분석법 블랭크(FMB, fortified method blanks)를 제조했습니다. Al, Fe, Cu 및 Zn 원소에는 더 높은 농도의 스파이킹을 적용하였고 나머지 미량 원소에는 저농도 스파이킹을 적용하였습니다. FMB는 전체 분석법 절차에 걸쳐 정기적으로 분석했습니다. 모든 회수율은 표 6에 나타난 바와 같이 90-110%로 EAM 4.7 분석법의 허용 가능한 % 범위 내에 있었습니다.

식품 시료 분석을 위한 7800 ICP-MS 분석법의 정확성과 분해물 회수율을 확인하기 위해 스파이크 회수율(FAP) 테스트를 수행했습니다. 두 가지 식품 시료(쇠고기 육포 및 젤리 곰)를 무작위로 선택하였습니다. 두 시료 모두 모든 분석물질에 대해 1ppb와 50ppb의 두 가지 농도로 스파이킹되었고 ICP-MS를 사용하여 측정되었습니다. 자연적으로 존재하는 농도가 5ppb 미만인 시료의 경우 1ppb 스파이크 회수율로 보고됩니다. 자연적으로 존재하는 농도가 높은 시료의 경우 50ppb 스파이크 결과로 보고됩니다. 첨가 식품 시료에 포함된 모든 원소의 회수율은 표 6에 나와 있는 바와 같이 EAM 4.7 분석법 QC 기준 ± 20% 이내였습니다.

식품 시료에 대한 정량 결과

6가지 식품에 대한 정량 결과는 표 7에 표시되어 있습니다. EAM 4.7에 지정된 12가지 원소 외에도 Al, V, Fe, Sb, Ba, Th 및 U에 대한 데이터가 제공됩니다. 각 시료에 대한 IntelliQuant 데이터에 따르면 ⁷⁵As⁺에 대한 ¹⁵⁰Nd²⁺ 및 ¹⁵⁰Sm²⁺의 M²⁺ 간섭과 ⁷⁸Se⁺에 대한 ¹⁵⁶Gd²⁺ 및 ¹⁵⁶Dy²⁺의 M²⁺ 간섭은 REE의 낮은 농도를 고려할 때 문제가 되지 않습니다.

다크초콜릿에서 측정된 Cd 및 Pb의 농도는 다른 식품에 비해 높습니다. 초콜릿에는 일부 코코아 농장의 토양에 존재하는 Cd가 포함되어 있는 것으로 알려져 있습니다^[8]. 미국에는 초콜릿에 함유된 Cd에 대한 제한이 없지만 유럽 연합(EU)은 2019년 1월 1일에 최대치를 도입했습니다^[9]. 총 건조 코코아 고형분이 50% 이상인 다크초콜릿의 한계 최대치는 0.80mg/kg(800ppb)입니다. 측정 값인 205ppb는 EU 최대 수준보다 훨씬 낮습니다.

FDA는 어린이가 자주 섭취하는 사탕에 최대 0.1ppm(100ppb)의 수준을 권장합니다^[10]. 젤리 곰과 초콜릿에서 측정된 Pb 농도는 최대 가이드라인 기준보다 훨씬 낮습니다.

표 6. 식품 시료 분해물 분석을 기반으로 한 평균 회수율 결과. 두 개의 개별 분해물에서 계산한 평균, 3회 반복 측정.

원소	정량 결과		첨가 분석법 블랭크		첨가 분석 시료(최고기 육포)		첨가 분석 시료(젤리 곰)	
	최고기 육포	젤리 곰	1.0ppb 스파이킹		1.0ppb 스파이킹		1.0ppb 스파이킹	
	ppb		평균 회수율 ±1σ(%)	QC 기준	평균 회수율 ±1σ(%)	QC 기준	평균 회수율 ±1σ(%)	QC 기준
²⁷ Al	3700	1390	101*	통과	117*	통과	114*	통과
⁵¹ V	<DL	<DL	96	통과	104	통과	113	통과
⁵² Cr	107	162	101	통과	110	통과	102	통과
⁵⁵ Mn	2630	31.6	99	통과	90	통과	100	통과
⁵⁶ Fe	54200	1210	98*	통과	89*	통과	111*	통과
⁵⁹ Co	1.0	1710	101	통과	99	통과	104	통과
⁶⁰ Ni	259	<DL	102	통과	101	통과	104	통과
⁶³ Cu	1250	157	100*	통과	110*	통과	94	통과
⁶⁶ Zn	82400	<DL	94*	통과	88*	통과	105	통과
⁷⁵ As	13.2	<DL	93	통과	98	통과	94	통과
⁷⁸ Se**	476	<DL	98	통과	95	통과	103	통과
⁹⁵ Mo	47.7	7.6	99	통과	98	통과	97	통과
¹¹¹ Cd	31.6	6.5	97	통과	102	통과	96	통과
¹²¹ Sb	2630	<DL	90	통과	93	통과	89	통과
¹³⁷ Ba	577	9.7	96	통과	95	통과	106	통과
²⁰¹ Hg	<DL	<DL	97	통과	84	통과	82	통과
²⁰⁵ Tl	<DL	<DL	94	통과	88	통과	100	통과
²⁰⁸ Pb	9.5	<DL	97	통과	101	통과	102	통과

두 시료의 희석 배수는 약 200. *50ppb 스파이크를 사용. **Se 분석에 사용하는 강화된He 모드.

표 7. 6가지 식품에 대한 정량 데이터. 단위: µg/kg.

	최고기 육포	영양 보충 웨이크	고다 치즈	젤리 곰	슈가 파우더가 뿌려진 도넛	다크초콜릿
²⁷ Al	3700±224	746±10	705±131	1390±300	121000±2900	33600±1600
⁵¹ V	25.6±5.9	7.1±1.9	<DL	30.8±2.8	33.1±1.7	82.3±8.8
⁵² Cr	107±3	197±2	71.9±3.5	162±4	135±9	1540±36
⁵⁵ Mn	2630±120	6400±56	263±4	31.6±2.4	2500±46	20400±110
⁵⁶ Fe	54200±1400	23900±227	1270±1	1710±27	15600±200	127000±2100
⁵⁹ Co	1.0±0.2	<DL	<DL	<DL	<DL	538±4
⁶⁰ Ni	259±66	57.5±6.4	34.6±2.6	157±5	193±33	5080±35
⁶³ Cu	1200±30	2590±22	210±4	<DL	543±25	18700±148
⁶⁶ Zn	82400±1890	21900±189	43900±260	<DL	4380±50	39700±320
⁷⁵ As	13.2±0.4	6.6±0.5	3.4±0.4	7.6±0.6	6.8±0.6	16.3±0.7
⁷⁸ Se*	476±5	131±1	50.6±0.5	<DL	88.9±2.5	98.4±5.7
⁹⁵ Mo	47.7±2.6	227±3	82.5±1.4	9.7±0.6	144±10	218±4
¹¹¹ Cd	31.6±0.7	19.6±0.6	18.9±0.1	18.7±0.1	29.3±0.6	205±2
¹²¹ Sb	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
¹³⁷ Ba	577±40	116±3	619±12	77.1±1.3	654±24	7500±28
²⁰¹ Hg	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
²⁰⁵ Tl	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
²⁰⁸ Pb	9.5±0.8	<DL	<DL	<DL	6.7±0.5	29.8±0.9
²³² Th	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
²³⁸ U	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL

*Se 분석에 사용하는 강화된He 모드.

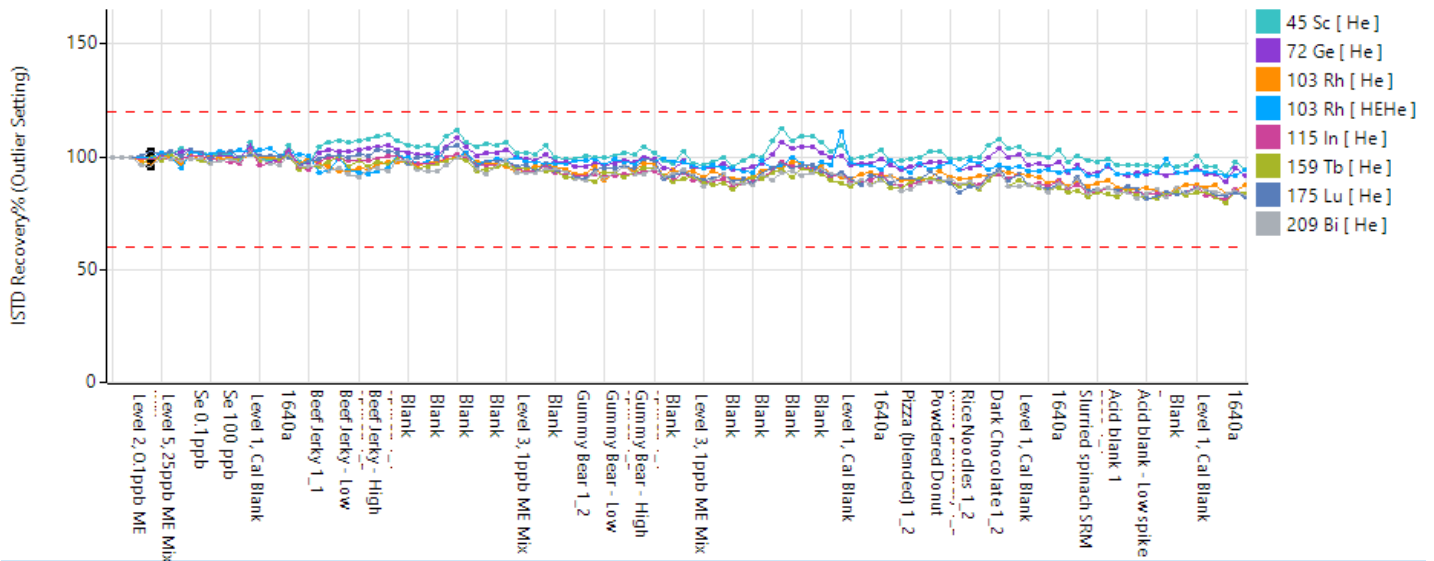


그림 3. 12시간 이상 진행된 ISTD 측정의 안정성. ISTD 회수율은 모든 시료에 대해 검량 블랭크로 정규화.

내부 표준물질 회수율(%)

그림 1에 요약된 분석 시퀀스는 12시간 이상 반복 분석하였습니다. 모든 ISTD 회수율 플롯은 ±20% 이내였으며 실행 중 내부 표준물질 실패가 없었으며 EAM 4.7에 지정된 기준을 충족했습니다(그림 3). 결과는 7800 ICP-MS에서 HMI를 장시간 실행하는 동안 플라즈마의 견고성과 높은 매트릭스 내성을 보여줍니다.

IntelliQuant 데이터

분석자가 ICP-MS MassHunter 기존 설정 분석법을 사용하여 정량 분석법을 개발하는 경우 He 모드 튜닝 단계에서 IntelliQuant Quick Scan 수집이 사전 정의됩니다. IntelliQuant에는 특별한 설정이나 별도의 검량이 필요하지 않으므로 분석이 간소화됩니다. IntelliQuant는 단 2초의 추가 측정 시간 안에 모든 시료의 전체 질량 스펙트럼 데이터를 자동으로 수집하므로 분석자는 시료에 어떤 원소가 있는지 빠르게 확인할 수 있습니다. IntelliQuant 데이터는 He 충돌 셀 모드에서 수집되기 때문에 분석물에 일반적인 동중원소 이온 중첩이 없어 데이터 품질이 보장됩니다.

이 연구에서는 7800 ICP-MS의 He 모드에서 각 식품 시료에 대한 IntelliQuant 데이터를 수집했습니다. 데이터는 그림 4, 5와 같이 주기율표 히트맵 보기로 표시할 수 있습니다. 색상 강도 히트맵은 각 시료에서 최대 78개 원소의 대략적인 농도를 표시하며, 색이 어두울수록 농도가 더 높습니다.

IntelliQuant 데이터는 검량 표준물질에 포함되지 않은 원소에 대한 데이터를 보고하므로 시료에 존재하는 원소의 완전한 그림을 얻을 수 있습니다. 이러한 이점은 도넛에 대한 히트맵 표시(그림 4)에서 확인할 수 있으며, Ti(포장에 식품 첨가물 "TiO₂"로 표시됨) 농도가

상대적으로 높은 것을 보여줍니다. 도넛 시료내 Ti에 대한 IntelliQuant 반정량 결과는 약 90ppm이었습니다. 그림 5는 다크초콜릿의 히트맵 결과를 보여 주며, Ca, Cr, Ni, W, Pb의 농도가 상대적으로 높음을 나타냅니다. 그림 6은 다크초콜릿의 IntelliQuant Quick Scan 스펙트럼을 나타내며 W의 천연 동위원소 템플릿과 매우 잘 매칭되며 다크초콜릿에 존재하는 이 원소를 확인시켜줍니다.

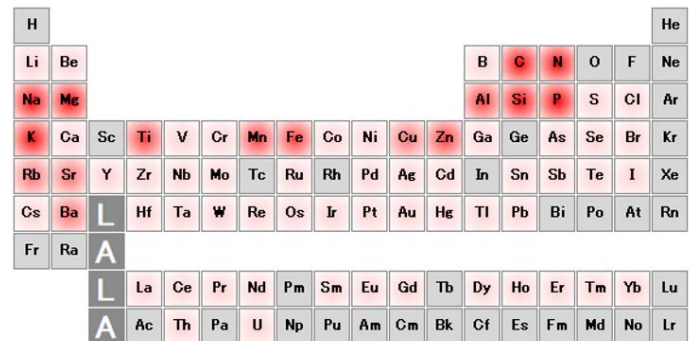


그림 4. 슈가 파우더가 뿌려진 도넛에 대해 획득한 ICP-MS IntelliQuant 데이터의 주기율표 히트맵 보기.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

그림 5. 다크초콜릿에 대해 획득한 ICP-MS IntelliQuant 데이터의 주기율표 히트맵 보기.

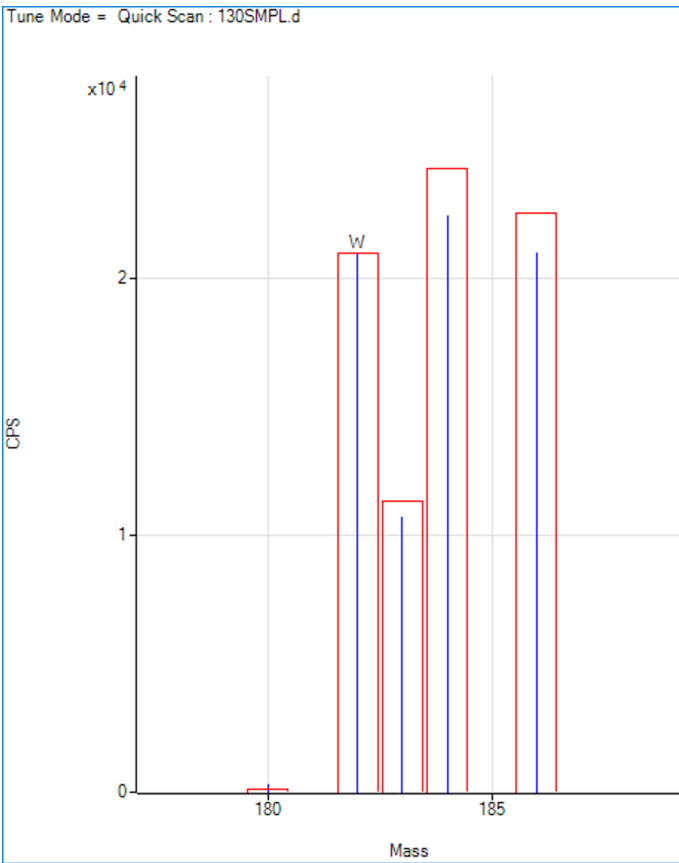


그림 6. 다크초콜릿에서 보고된 예기치 않게 높은 W의 농도는 IntelliQuant Quick Scan 질량 스펙트럼과 매칭되는 동위원소 템플릿을 통해 확인.

결론

Agilent 7800 ICP-MS는 식품 및 관련 제품에 대한 미국 FDA EAM 분석법 4.7에 따라 일상적으로 섭취하는 다양한 식품에 존재하는 여러 원소를 분석하는 데 사용되었습니다. 모든 시료는 마이크로웨이브 산 분해 분석법을 사용하여 동일한 배치에서 전처리하였습니다.

ICP-MS 및 ICP-MS MassHunter 소프트웨어의 내장 기능을 사용하여 분석법 개발을 간소화하고 기기 성능을 개선하며 고품질 데이터를 보장하였습니다.

- 기존 설정 분석법과 자동 튜닝 기능을 사용하여 기기 작동 파라미터를 사전 정의하고 최적화하여 기기 설정 시간을 단축했습니다.
- ORS⁴ 셀은 미지 시료의 정량 분석을 위한 표준 작동 모드인 단일 가스(He-KED 모드)로 작동했습니다. 스파이크 회수율 데이터에서 나타나는 바와 같이, 이 모드를 통해 동중원소 간섭을 효과적으로 제거하여 As 및 Se를 포함한 모든 원소에 대해 높은 품질의 다원소 데이터를 얻을 수 있습니다.
- IntelliQuant는 예상치 못한 비표적 원소의 존재 여부를 확인하는 등 각 시료에 존재하는 측정 가능한 모든 원소의 반정량 농도를 제공하는 데 사용되었습니다. 또한 IntelliQuant는 식품 분해물의 총 매트릭스 함량에 대한 추정치를 제공하여 분석법을 최적화하고 일상적인 유지보수 일정을 지원했습니다.

이 분석법의 정확성은 세 가지 식품 기반 SRM을 분석하고 두 식품 시료에서 12개 원소에 대한 스파이크 회수율 테스트를 수행하여 평가했습니다. 모든 경우에서 뛰어난 회수율을 달성했습니다. 이 기기는 또한 EAM 분석법에 지정된 명목 검출 한계 요구 사항을 초과했으며 12시간 이상 탁월한 안정성을 유지했습니다.

이 연구에 따르면 Agilent ICP-MS 기기는 식품에 존재하는 극미량 원소에 대한 일상적인 다원소 스크리닝에 적합하므로 식품 안전 관리 프로그램에 이상적입니다.

참고 문헌

1. Patrick J. Gray, William R. Mindak, John Cheng, US FDA Elemental Analysis Manual, 4.7 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, Version 1.2 (February 2020), accessed November 2020, <https://www.fda.gov/media/87509/download>
2. Enhanced Helium Mode Cell Performance for Improved Interference Removal in ICP-MS, Agilent publication, [5990-7573EN](https://www.agilent.com/publications/5990-7573EN)
3. 고매질 시료 주입, Agilent ICP-MS 기술 개요, [5994-1170KO](https://www.agilent.com/publications/5994-1170KO)
4. Wim Proper, Ed McCurdy, Junichi Takahashi, Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for High Salt Matrix Analysis: Extending the matrix tolerance of ICP-MS to percent levels of total dissolved solids, Agilent publication, [5991-4257EN](https://www.agilent.com/publications/5991-4257EN)
5. Agilent ICP-MS IntelliQuant Software: For greater sample insight and confidence in results, Agilent publication, [5994-1677EN](https://www.agilent.com/publications/5994-1677EN)
6. Jenny Nelson, Elaine Hasty, Leanne Anderson, Macy Harris, Spectroscopy online, *in print*
7. William C. Cunningham, William R. Mindak, Stephen G. Capar, US FDA Elemental Analysis Manual For Food and Related Products, 3.2 Terminology, 2014, accessed November 2020, <https://www.fda.gov/media/89337/download>
8. Oliver Nieburg, Killing at source: How to avoid cadmium and lead in chocolate, Confectionery News, 16-Sep-2016, accessed November 2020, <https://www.confectionerynews.com/Article/2016/09/16/How-to-avoid-cadmium-and-lead-in-chocolate-Safety-recall-prevention>
9. Cadmium in Food, European Union, accessed November 2020, https://ec.europa.eu/food/safety/chemical_safety/contaminants/catalogue/cadmium_en
10. US FDA, Guidance for Industry: Lead in Candy Likely To Be Consumed Frequently by Small Children, accessed November 2020, <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/guidance-industry-lead-candy-likely-be-consumed-frequently-small-children>

www.agilent.com/chem

DE44160.6783101852

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
2021년 2월 11일, 한국에서 인쇄
5994-2839KO

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