

Agilent 8860 GC, Agilent 5977B GC/MSD 및 SureTarget Deconvolution을 이용한 딸기 내 농약 스크리닝

저자

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby, Jessica L.
Westland
Agilent Technologies, Inc.

개요

Agilent 8860 GC와 Agilent 5977B GC/MSD 시스템을 사용해 딸기 내 농약을 스크리닝 하였습니다. 이 경제적인 시스템과 적절한 시료 전처리, 운영 조건, 소프트웨어 도구의 조합은 식품과 같은 복잡한 매트릭스 내 농약과 기타 오염물질을 식별하는데 유용한 방법을 제공합니다. 기기 구성에는 펄스 비분할 주입, 스테인리스 강 티 이온화원, 농약 및 환경 오염물질 데이터베이스에 대한 머무름 시간 고정 등이 적용되었습니다. 전체 분석은 2단계로 이루어졌습니다. 시료는 먼저 모든 농약 및 기타 관심 화학물질 식별을 위해 자동화된 deconvolution과 라이브러리 검색 기능을 제공하는 Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어를 이용해 스크리닝 하였습니다. 스크리닝 결과에 기반해, 시료에서 검출된 모든 관심 화합물을 정량 분석하였습니다. 이 분석법의 성능 입증을 위해 지역 식료품점에서 구입한 딸기 시료를 사용하였습니다.

서론

식품 공급에 극미량 수준으로 존재하는 농약 및 환경 오염물질은 세계적으로 우려의 대상이 되고 있으며 보다 빠르고 신뢰성 있는 분석법을 개발하는 것이 시급합니다. 보습한 식품 매트릭스 내에서 수백 종의 농약, 다환 방향족 탄화수소(PAH) 및 기타 표적 물질을 검출해 내는 기술을 찾는 것은 어려운 일입니다. 일반적인 분석법은 식품 내에서 주로 검출되는 특정 화합물 목록을 목표로 합니다. 이러한 분석법도 효과적일 수 있으나, 표적 대상이 아닌 잔류물질을 간과할 수 있습니다.

본 접근법은 여러 단계의 접근을 통해 최대한 많은 관심 화합물을 찾아내는 것을 목표로 하고 있습니다. 첫 번째 단계는 1,000여 종의 농약과 환경 오염물질이 포함된 화합물 라이브러리에 대한 GC/MSD 시스템 머무름 시간 고정(RTL)으로 질량 스펙트럼 스캔 데이터를 얻는 것입니다. 그 후 스캔 데이터는 간소화된 자동 deconvolution과 라이브러리 검색을 제공하는 Agilent MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis 소프트웨어 내에서 처리합니다. 라이브러리 검색에 대한 기준의 스캔 데이터 처리 접근법은 베이스라인을 제거한 피크의 최고점 스펙트럼을 참조 스펙트럼과 비교하는 것에 의존하고 있었습니다. 이 접근법은 피크에 크로마토그래피 간섭이 없을 경우에는 유용할 수 있습니다. 그러나 식품 시료에는 종종 분석 절차를 간섭할 수 있는 상당량의 매트릭스 화합물이 포함되어 있어 분석물질 식별을 어렵게 만듭니다. 스펙트럼 deconvolution은 분석물질의 스펙트럼으로부터 동시 용리된 화합물 이온을 제거하기 위해 오랫동안 사용되어 온 소프트웨어 접근법입니다. 이온 크로마토그램은 deconvolution의 스캔 범위 내 모든 질량에서 추출됩니다. 동일한 모양과 머무름 시간(RT)을 가지는 크로마토그래피 피크의 이온들은 한 성분 그룹으로 분류됩니다. 여러 개가 겹쳐 있는 피크 내에 존재하는 이온의 감응은 크로마토그래피

적분기와 유사한 절차를 사용해 각 피크에 배분됩니다. 그 뒤 스펙트럼이 구성 성분에 따라 생성됩니다. Deconvolution 절차는 분석물질 스펙트럼 내 간섭 이온을 현저하게 감소시키거나 제거합니다.

MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis 소프트웨어는 스캔 파일 내에서 스펙트럼을 deconvolute하고 라이브러리에서 구성 성분을 검색할 수 있는 강력한 도구 세트입니다. 높은 라이브러리 매치 스코어를 보이는 피크는 그 후 가능한 매치 대상으로 조사됩니다. 라이브러리에 RT 또는 머무름 인덱스(RI) 정보가 포함되어 있다면, 이는 검색 결과 필터링에 사용되는 한편 화합물의 존재를 증명하는 추가 증거로도 사용될 수 있습니다. 일반적으로 라이브러리 매치 스코어(LMS)가 높을 수록, 그리고 RT 매치에 가까울수록, 해당 화합물이 존재할 가능성이 높습니다. 이 스크립팅은 RTL 조건에서 수집된 RT 또는 RI를 포함한 스펙트럼 라이브러리 및 동일 시간 스케일에 고정된 스캔 데이터를 이용할 때 가장 효과적입니다. RTL 사용 시, RT는 보통 0.1분 이내에 라이브러리의 값과 매치합니다. 본 응용 자료에서는 애질런트 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스¹, Agilent MassHunter pesticides Personal Compound Database and Library(PCDL) 및 GC/Q-TOF 워크플로에 대해 RT가 고정된 1,000여 종 화합물에 대한 스펙트럼 라이브러리를 구축하였습니다². MassHunter Unknowns Analysis는 자동으로 수 분 내에 완전한 스캔 파일을 처리할 수 있고, LMS 및 RT 매치 데이터 보고서를 생성할 수 있으며, 그 후 존재하는 화합물을 측정하기 위한 조사를 수행할 수 있습니다.

NIST 라이브러리에서 deconvoluted 성분을 검색함으로써 더 상세한 스크립팅을 할 수 있습니다. NIST 17 라이브러리에는 많은 항목에 대해 여기에 사용된 유형의 반표준 비극성 컬럼에서 실험적으로 측정된 RI를 포함합니다. 알케인 RI 검량 혼합물을 RTL 농약 분석법을 사용해 분석하였으며, 이를 이용해 RI 검량 파일을 생성하였습니다.

그 후 MassHunter Unknowns Analysis는 NIST 17를 통해 deconvoluted 스펙트럼을 검색하며, 매치 결과에 대한 LMS와 RI 값, 그리고 가능한 경우 NIST RI 값을 나열합니다. 이 도구는 매우 강력하지만 모든 매트릭스 성분을 검색하기 때문에 조사해야 하는 매치 결과 목록이 매우 방대할 수 있습니다.

일단 시료 스크리닝으로부터 화합물 목록이 확정되고 나면, 관심물질 및 모든 기타 모니터링 대상 물질 정량을 위한 분리 분석법이 생성됩니다.

이 접근법의 유용성을 입증하기 위해, 캘리포니아 쿠퍼티노 주 여러 식료품점 및 농부 시장에서 16개의 딸기 시료를 구매해 본 분석법으로 분석하였습니다. 딸기를 판매 가능한 제품으로 재배하는 과정에서 농약을 사용해야 하는 경우가 많습니다. 딸기 시료는 QuEChERS 분석법을 통해 추출하였으며, 아세토니트릴을 용매로 하여 추출물을 얻었습니다.

많은 농약의 활성 특성을 고려하여 주입구와 주입 기술 선택은 최적화 되어야 합니다. 본 연구에서, 펄스 고온 비분할 주입이 우수한 분석 결과를 제공하는 것으로 밝혀졌습니다. 컬럼을 사용한 GC로의 펄스 고온 비분할 주입에 적합한 용매는 아세토니트릴이 아닙니다. 종종 불량한 피크 모양 문제가 발생합니다. 이 분석법은 압력 강하가 낮은 (LPD) 주입구 라이너 및 초기 오븐 온도와 유지 시간 변화를 통해 이와 같은 문제를 해결합니다.

다음 분석에서 분석물질 이후에 용리되는 높은 끓는점의 매트릭스 오염물질로 인해 고스트 피크가 발생하는 현상을 막기 위해, 베이크아웃 시간을 연장하였습니다. 지속적인 사용에 따라 가장 높은 끓는점의 오염물질이 컬럼 헤드에 축적되어 RT 이동, 불량한 피크 모양, 감응 감소 등의 현상이 일어납니다. 이 문제는 컬럼 헤드 트리밍 및 RTL 소프트웨어 도구를 이용한 RT 재고정 등 방법으로 해결 가능합니다.

실험

본 작업에 사용된 시스템은 딸기 추출물 내의 농약을 식별할 수 있도록 구성되었습니다. 사용한 주요 기술은 다음과 같습니다.

- 펄스 비분할 주입:** 펄스 비분할 주입을 통해, 주입 과정에서 주입구와 컬럼을 통과하는 유속이 향상됩니다. 향상된 유속은 일반 비분할 방식에 비해 훨씬 빠르게 주입구에서 분석물질을 쓸어냄으로써, 분석물질이 주입구의 고온에 노출되는 정도를 줄입니다. 이는 활성 농약의 분해를 감소시킵니다.
- RTL:** RTL은 시스템에서 고정 화합물, 본 연구에는 chlorpyrifos-methyl을 분석하는 애질런트의 기능으로, 소프트웨어는 고정 조건 하에 수집된 스펙트럼 라이브러리와 정밀하게 동일한 RT를 얻기 위해 요구되는 컬럼 유속을 결정합니다. 이 기능은 다양한 기기와 플랫폼에서도 거의 유사한 농약 RT를 제공할 수 있으며, 데이터 분석과 분석법 유지를 훨씬 더 쉽게 해줍니다. 정밀한 RT는 스크리닝 절차의 유용한 필터가 됩니다.
- 스펙트럼 deconvolution:** MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis의 스펙트럼 deconvolution 기능은 라이브러리 매치 스코어 및 가능한 경우 정밀한 RT 매치를 사용해 고매트릭스 시료 내 자동화된 빠른 화합물 식별 기능을 제공합니다.

그림 1은 이 작업에 사용한 시스템 구성입니다.

표 1은 기기 운용 파라미터입니다. 펄스 비분할 주입은 농약의 이송, 특히 활성 농약을 컬럼으로 최대한 이송시키기 위해 사용되었습니다. 초기에 주입 용매로서 아세토니트릴을 사용함으로써 분석물질 피크 모양에 문제가 발생하였습니다. 아세토니트릴은 반비극성 컬럼에서 비분할 주입 시 문제를 일으키는 것으로 알려져 있습니다. 애질런트 싱글 테이퍼 Ultra Inert 비분할 주입구 라이너(부품 번호 5190-2293)(그림 2의 상단)는

비분할 주입에 널리 사용되며, 대부분의 GC 용매들과 잘 호환됩니다. 그러나 아세토니트릴 사용 시에는 펄스 비분할 주입이 각 분석물질당 여러 개의 피크를 생성합니다. 압력 강하가 낮은 애질런트 Ultra Inert 범용 주입구 라이너(부품 번호 5190-2295)(그림 2의 하단)와 초기 오븐 온도 및 유지 시간 조절을 통해 이 문제를 해결할 수 있는 것이 밝혀졌으므로, 이후의 분석에서는 이러한 방법을 사용하였습니다. 이 문제는 부피에 따라 다르게 나타났으며, 주입 부피는 1.0 μ L으로 제한되었습니다.

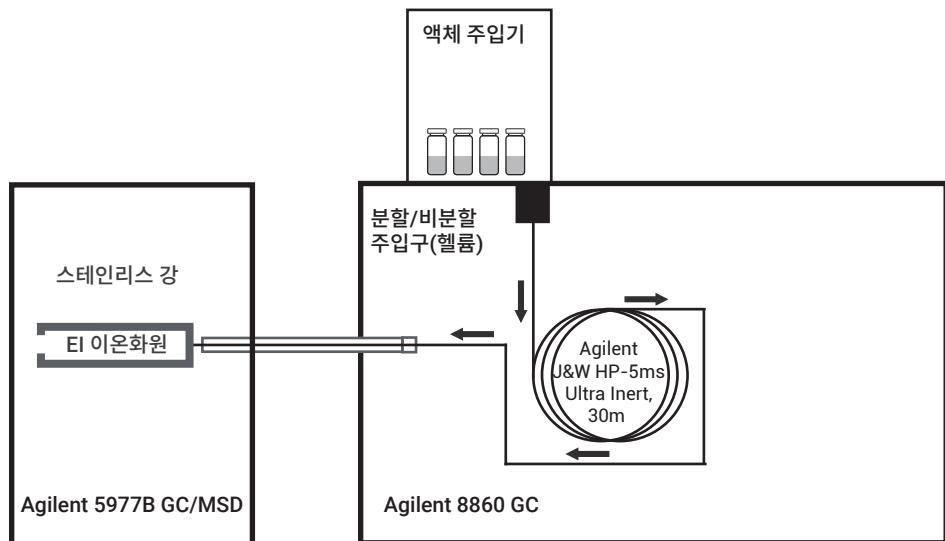


그림 1. Agilent 8860 GC 및 Agilent 5977B GC/MSD 시스템 구성

Ultra Inert, splitless inlet liner, part number 5190-2293



Ultra Inert, universal, low pressure drop inlet liner, part number 5190-2295



그림 2. 펄스 비분할 주입을 위해 평가된 애질런트 주입구 라이너

시료 전처리

지역 식료품점 및 농부 시장에서 16개의 서로 다른 포장의 유기농 및 비유기농 딸기를 구입하였습니다. 딸기를 작은 조각으로 잘라 냉동한 후, 액체 질소와 혼합하였습니다 (먼저 유기농 시료들을 혼합). 다음과 같은 방식으로 QuEChERS 시료 전처리법을 적용하였습니다. 50mL 원심분리 투브에 각 시료 10g을 칭량하여 넣었습니다. 2개의

세라믹 균질기를 각 원심분리 투브에 첨가한 뒤, 10mL의 아세토니트릴(HPLC 등급)을 각 투브에 첨가하였습니다. 시료를 1,500스트로크/분의 속도에서 3분간 진탕하였습니다. EN 분석법 15662 QuEChERS 추출 엔 패킷(부품 번호 5982-6650)을 각 원심분리 투브에 첨가하였습니다. 시료를 1,500스트로크/분의 속도에서 3분간 진탕한 후, 5,000rpm의

속도로 5분간 원심분리하였습니다. 추출물의 6mL 분취액을 QuEChERS Dispersive SPE 15mL 투브(일반 과일 및 채소용, 부품 번호 5982-5056)로 옮겼습니다. 시료를 1,500스트로크/분의 속도에서 3분간 vortex 처리한 뒤, 5,000rpm의 속도로 5분간 원심분리 하였습니다. 그 후 시료 추출물을 분석하기 위해 표지된 자동 시료 주입기 바이알로 옮겼습니다.

표 1. 농약 스크리닝을 위한 GC/MS 조건

GC	
자동 주입기 및 트레이를 갖춘 Agilent 8860 GC 시스템	
주입구	분할/비분할 주입구
모드	펄스 비분할
주입 펄스 압력	0.75분까지 50psi
분할 배출구 퍼지 유속	0.7분에 50mL/분
주입 부피	1.0µL
주입구 온도	280°C
운반 가스	헬륨
주입구 라이너	Agilent low pressure-drop(LPD) with glass wool (p/n 5190-2295)
오븐	
초기 오븐 온도	80°C
초기 오븐 유지 시간	1.5분
승온 속도 1	40°C/분
최종 온도 1	120°C
최종 유지 시간 1	0분
승온 속도 2	5°C/분
최종 온도 2	310°C
최종 유지 시간 2	10분
총 분석 시간	50.5분
분석 후 실행 시간	0분
평형 시간	0.25분

컬럼	
유형	Agilent J&W HP-5ms Ultra Inert(p/n 19091S-433UI)
길이	30m
직경	0.25mm
필름 두께	0.25µm
제어 모드	일정 유속
유속	1.374mL/분
주입구 연결	분할/비분할
배출구 연결	MSD
MSD	
모델	Agilent 5977B GC/MSD
이온화원	스테인리스 강
진공 펌프	고성능 터보
튠 파일	Atune.U
모드	스캔
스캔 범위	45~550amu
용매 지연	4분
EM 전압 개인 모드	1.0
TID	켜짐
사중극자 온도	150°C
이온화원 온도	280°C
이송 라인 온도	280°C

결과 및 토의

스캔 데이터 스크리닝: RTL 농약 라이브러리

그림 3은 시료 21 추출물의 총 이온 크로마토그램(TIC)의 스캔을 보여줍니다. QuEChERS 추출 절차가 딸기로부터 농약을 회수하는 데 효과적이지만, 이는 여전히 그림 3에 나타난 바와 같이 많은 매트릭스 화합물을 가져옵니다.

추출물 21의 스캔 파일은 그 후 RTL 농약 라이브러리에서 검색된 deconvoluted 성분과 함께 MassHunter Unknowns Analysis로 분석되었습니다. 그림 4는 생성된 보고서입니다. 보고서는 모든 열에 따라 정렬 가능하며, 여기에서는 LMS 감소 순으로 정렬됩니다. 5번째 항목인 fenhexamid를 예로 들어, 이는 높은 LMS (91.9)를 갖추고 있고 RTL 라이브러리 내 RT 값이 0.0619분 이내인 것으로 드러났기 때문에 이 화합물이 존재할 가능성이 높습니다. 보고서는 65 이상의 LMS 값과 근접한 RT 매치 결과를 가진 9종 농약을 보여줍니다. 그림 5는 추출물 21의 일부 TIC를 보여주며, 식별된 구성 성분은 녹색으로, fenhexamid 성분은 빨간색으로 표시됩니다. 이 TIC는 fenhexamid와 동시에 용리된 상당한 양의 매트릭스 간섭물질을 보여줍니다.

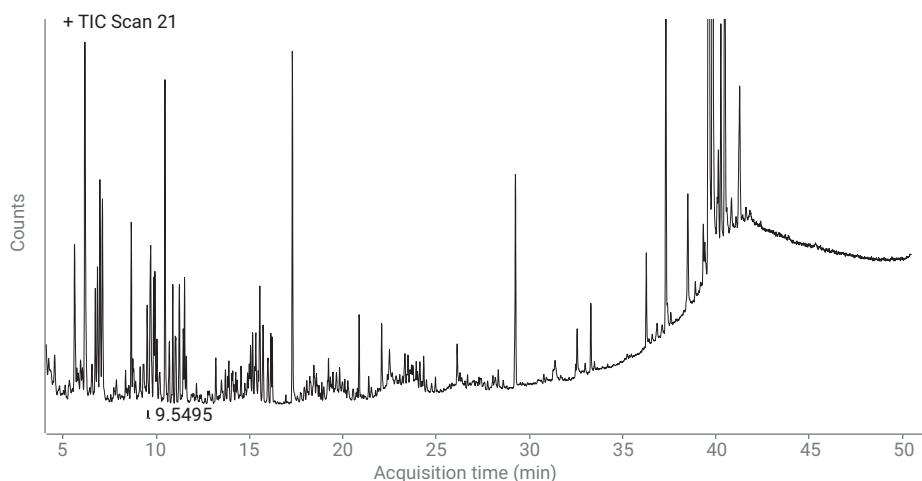


그림 3. 시료 번호 21의 추출물 TIC

Components					
Component RT	Compound Name	Match Factor	Delta RT	Formula	Base Peak Area
9.9284	Tetrahydrophthalimide, cis-1,2,3,6-	96.9	0.0756	C8H9NO2	71101.6
20.8760	Cyprodinil	96.7	0.0270	C14H15N3	61475.7
23.3407	Fludioxonil	96.6	0.0513	C12H6F2N2O2	15070.2
16.1407	Pyrimethanil	94.2	0.0153	C12H13N3	66782.7
26.1321	Fenhexamid	91.9	0.0619	C14H17Cl2NO2	35885.2
21.3895	Captan	89.1	0.0395	C9H8Cl3NO2S	13758.1
19.3621	Di-n-butylphthalate	86.4	0.0199	C16H22O4	6234.7
12.3959	Flonicamid	85.0	0.0131	C9H6F3N3O	5788.6
8.2805	Novaluron	84.4	0.0425	C17H9ClF8N2O4	2973.1
20.7134	Sulfur (S8)	80.5	-0.1854	S8	4940.3
10.4643	Cashmeran	75.9	0.0377	C14H22O	249203.7
17.5668	Diisobutyl phthalate	73.5	0.0152	C16H22O4	2909.3
28.2554	Bifenazate	70.8	0.0706	C17H20N2O3	949.3
12.8967	Benzophenone	69.4	0.0223	C13H10O	4619.0
5.0282	2,4-Dimethylphenol	67.3	-0.0732	C8H10O	3014.1
12.1536	Diethyl phthalate	65.3	0.0194	C12H14O4	5618.9

검출된 농약

그림 4. RTL 농약 라이브러리에서 검색한 시료 21의 검색 결과

그림 6은 매치 결과를 조사할 때 나타나는 정보를 보여주며, 본 연구에는 MassHunter Unknowns Analysis 내의 fenhexamid입니다. 그림 6A는 소프트웨어가 스펙트럼의 일부로 식별한 이온의 EIC를 이용한 오버레이입니다. 모든 EIC가 유사한 모양 및 RT를 가지는지 확인하기 위해 오버레이를 검사합니다. 그림 6B의 스펙트럼은 피크의 성분 프로파일에 대한 원시 스펙트럼의 평균입니다. 그것의 목적은 동시 용리 화합물에서 간섭 이온의 정도를 보여주는 것입니다. 스펙트럼은 그림 5의 TIC에서 볼 수 있듯이 간섭물질의 존재를 보여줍니다. 그림 6C는 fenhexamid의 RT에서 발견된 성분의 deconvoluted 스펙트럼을 반전된 라이브러리 참조 스펙트럼과 비교하여 보여줍니다. Deconvolution 절차는 간섭 이온을 제거함으로써 높은 품질의 LMS인 91.9를 생성하였습니다. 정밀한 시간 매치를 고려하여, 시료 21 내에 fenhexamid가 존재할 가능성성이 높습니다.

MassHunter Unknowns Analysis에서 찾아낸 모든 매치 결과에 대해 조사 절차를 반복 수행하였고, 관심 대상 화합물 정량 목록을 생성하였습니다.

어떤 화합물을 목록에 추가할지에 관한 의사결정은 LMS, RT 매치, 특정 화합물에 대한 우려 정도 등 여러 가지 요소에 달려 있습니다.

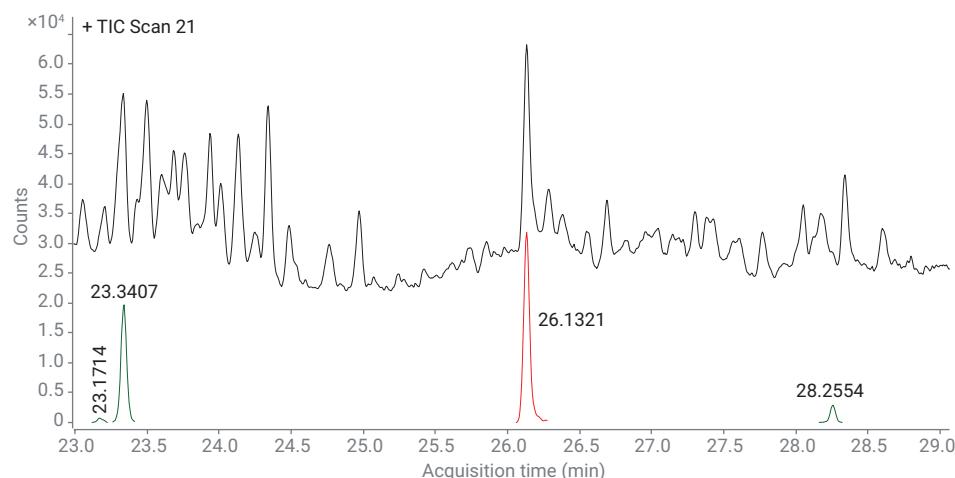


그림 5. 시료 번호 21의 추출물 TIC(검은색 선), 식별된 구성 성분(녹색 선), fenhexamid 성분(빨간색 선)

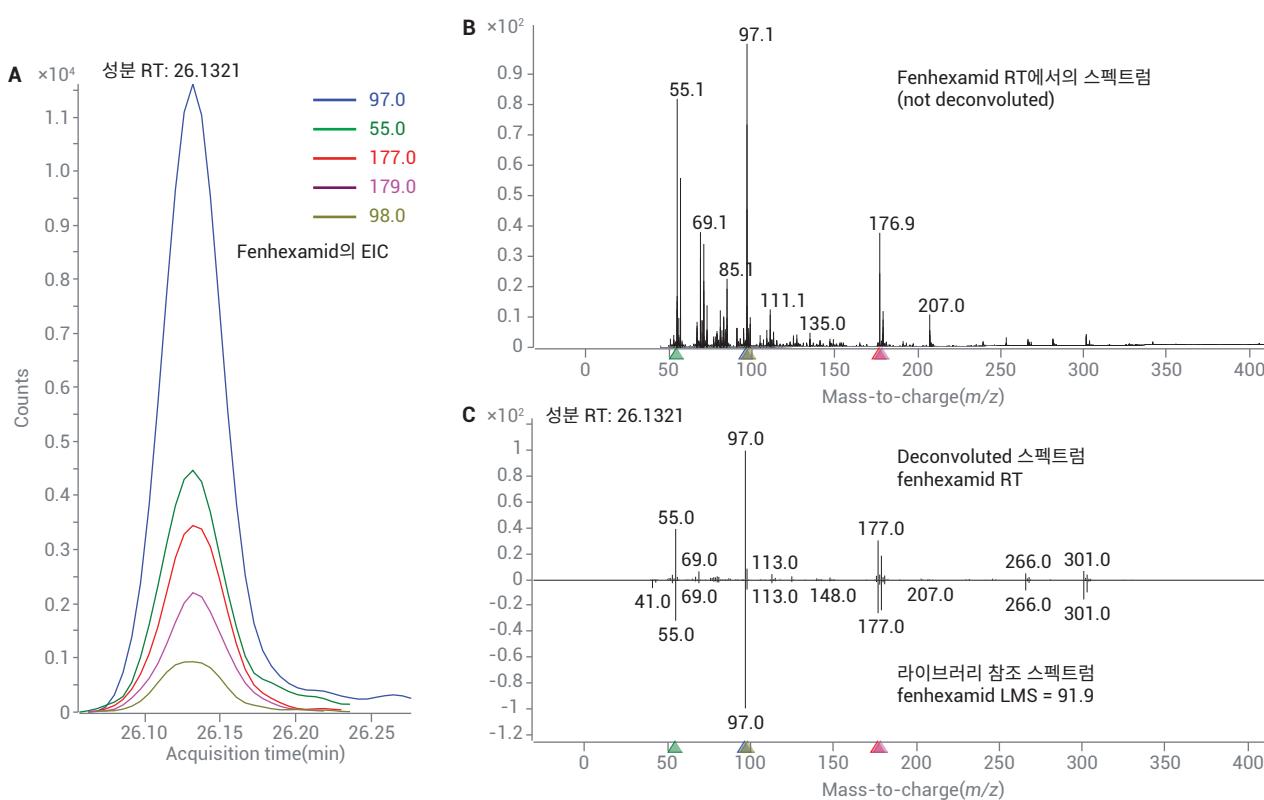


그림 6. MassHunter Unknowns Analysis로 분석한 추출물 21 내의 fenhexamid 식별

기본 피크 면적 항목 역시 목록에 나타난 매치 결과의 상대 감응 크기에 대한 유용한 지표가 됩니다. 일반적으로 중점 고려 대상이 아닌 이상, 65 미만의 LMS 스코어를 가진 화합물은 무시합니다.

낮은 LMS의 매치 결과 조사에 대해 설명하자면, 시료 추출물 19 내의 fenhexamid가 시료 추출물 21에 비해 훨씬 낮은 양으로 존재하는 것이 밝혀졌습니다. 그림 7은 매치 결과에 대한 MassHunter Unknowns Analysis 내의 스펙트럼 정보를 보여줍니다. 스펙트럼 매치 결과만 보았을 때 이 매치 결과는 아마도 "거부"로 판정될 것입니다. 그러나 3개의 주요 이온이 대략 올바른 비율로 존재하고, RTL 라이브러리 내 RT가 0.066분 이내이기 때문에, 매치 결과는

정량 대상 화합물 목록에 추가할 만한 가치가 있을 수 있습니다.

스캔 데이터 스크리닝: NIST 17 라이브러리

1,000여 종의 화합물을 포함한 RTL 라이브러리는 RT 매치율이 매우 우수하기 때문에 스크리닝에 사용하기에 편리하며, 조사해야 할 매치 결과 수도 제한적입니다. 그러나, 새로운 공급자를 평가하는 것과 같이 보다 광범위한 스크리닝이 필요한 경우가 있습니다.

MassHunter Unknowns Analysis는 260,000개 이상의 스펙트럼이 포함된 NIST 17 라이브러리에서 deconvoluted 성분을 검색하는데 사용될 수 있습니다. NIST 17

에는 많은 항목에 대해 여기에 사용된 유형의 반표준 비극성 컬럼에서 실험적으로 측정된 RI를 포함합니다. 알케인 RI 검량 혼합물을 RTL 농약 분석법을 사용해 분석하였으며, 이를 이용해 RI 검량 파일을 생성하였습니다. 그 후 MassHunter Unknowns Analysis는 NIST 17를 통해 deconvoluted 스펙트럼을 검색하며, 매치 결과에 대한 LMS와 RI 값, 그리고 가능한 경우 NIST RI 값을 나열합니다. 이 도구는 매우 강력하지만 모든 매트릭스 성분을 검색하기 때문에 조사해야 하는 매치 결과 목록이 매우 방대할 수 있습니다. 예를 들어, 딸기 추출물의 스크리닝은 종종 >65의 LMS 값을 나타내는 400개 이상의 매치 결과를 생성합니다.

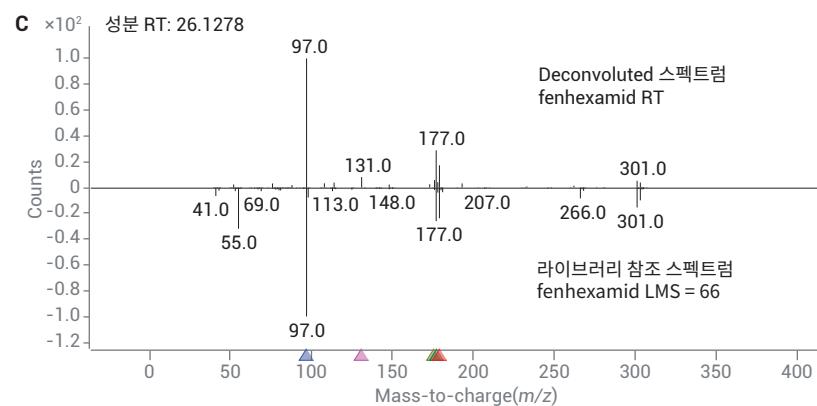
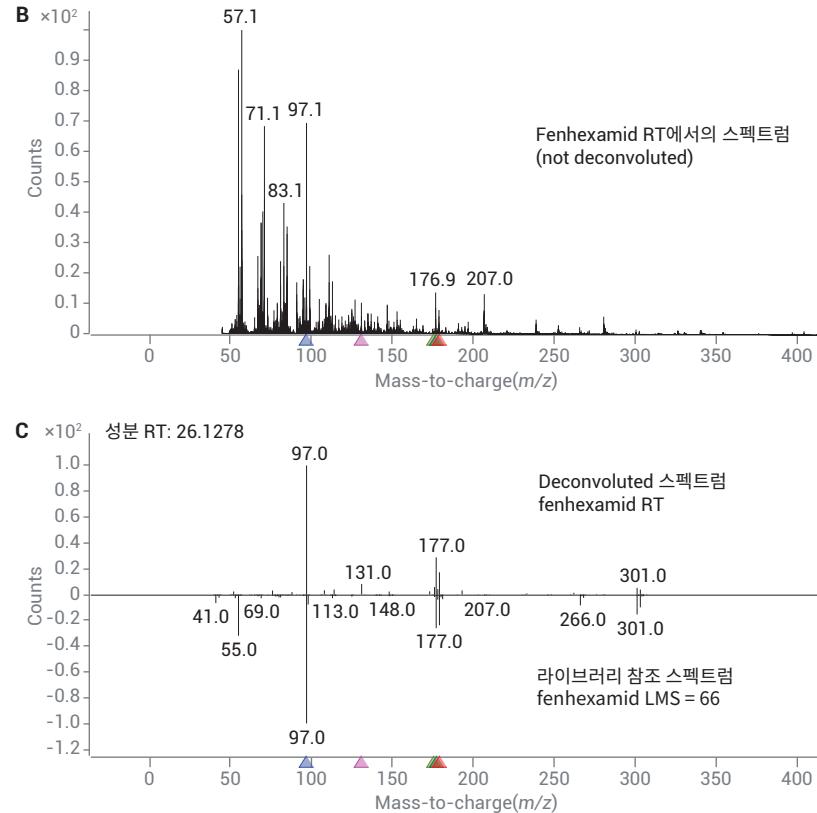
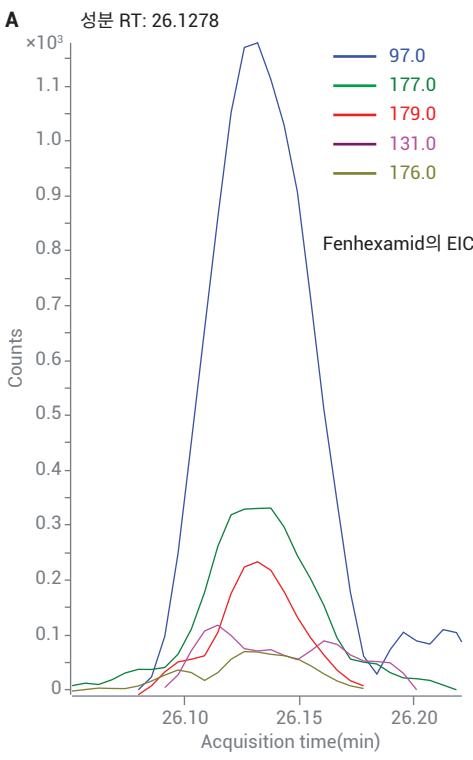


그림 7. 추출물 19 내의 fenhexamid 성분. 보다 낮은 매치 스코어에서 낮은 양으로 존재하는 결과

그림 8은 추출물 21의 일부 NIST 17 스크리닝 결과를 보여줍니다. 성분 RI는 탄화수소 RI 검량을 사용해 계산되었습니다. 라이브러리 RI를 NIST 항목으로부터 가져왔으며, 이는 반표준 비극성 상에 대한 실험적 RI 또는 가능한 경우 분자 파라미터로부터 계산된 이론값입니다. 후자는 제한된 값이며, 예상 RI 오차가 종종 매우 크기 때문입니다.

NIST 17 결과 검토에서, LMS 및 델타 RI 값에 대한 고려가 주어졌습니다. LMS가 높다면, 델타 RI의 비율은 RI 대비 매우 낮고, NIST RI가 실험적으로 확정된 유형이라면, 이는 화합물이 존재한다는 매우 강력한 증거가 됩니다.

NIST 17 스크리닝은 다음과 같은 여러 목적으로 사용될 수 있습니다.

- RTL 농약 라이브러리 스크리닝에서 찾아낸 화합물의 식별 확인
- RTL 스크리닝 매치 결과와 의심스러운 LMS 값에 대한 대안적 식별 찾기
- RTL 스크리닝 결과에 없으나 우려가 되는 화학물질 식별

그림 8에는 fenhexamid가 높은 LMS 값 (93.7)으로 검출되었으나, 2,349의 RI에 비해 159라는 큰 델타 RI 값(추정된 유형)이 나타났습니다. 본 연구에서, 추정된 라이브러리 RI의 불확실성과 높은 LMS는 fenhexamid가 존재할 가능성성이 상당히

높다는 것을 보여줍니다. 그 존재는 RTL 농약 라이브러리 스크리닝으로 이미 확인되었습니다. NIST 17 검색 결과는 또한 cyprodinil, pyrimethanil, fludioxonil을 매우 높은 LMS 값과 매우 낮은 실험적 유형의 델타 RI 값을 가지는 것으로 나타내며, 따라서 이를 화합물이 RTL 농약 라이브러리 스크리닝에서 식별되었음을 확인해줍니다.

추출물 19에 대한 NIST 17 검색 결과를 검토하는 과정에서, sarin으로 식별된 매치 결과는 78.1의 LMS로 기재되었습니다. 이 LMS 값이 매우 높기 때문에 데이터 검토자가 상세한 조사를 진행해야 합니다. Sarin은 화학 무기 성분이므로, 식품 내에 존재한다면 우려가 매우 큰 물질입니다.

Components								
Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
10.4643	2,4-Di-tert-butylphenol	99.0	96-76-4	C14H22O	1512	1519	7	249203.7
8.6566	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	98.9	126-86-3	C14H26O2	1414	1407	-7	89233.1
37.3234	Vitamin E	98.9	59-02-9	C29H50O2	3137	3136	-1	328658.4
29.2587	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	98.7	117-81-7	C24H38O4	2548	2529	-19	169492.9
39.6297	gamma-Sitosterol	98.6	83-47-6	C29H50O	3321	3321	0	425291.4
20.8760	Cyprodinil	98.2	121552-61-2	C14H15N3	2045	2037	-8	61471.9
11.5135	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trim...	98.2	40716-66-3	C15H26O	1565	1564	-1	38323.6
6.1720	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	98.1	1014-60-4	C14H22	1256	1249	-7	482927.1
39.8264	Stigmasta-5,24(28)dien-3-ol, (3 beta...)	98.1	481-14-1	C29H48O	3337	3343	6	350648.9
9.9284	1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	98.1	85-40-5	C8H9NO2	1483	1470	-13	71101.6
4.2235	Benzaldehyde, 4-methyl-	97.1	104-87-0	C8H8O	1085	1079	-6	35691.6
16.1407	Pyrimethanil	96.9	53112-28-0	C12H13N3	1797	1793	-4	66788.4
23.3407	Fludioxonil	96.3	131341-86-1	C12H6F2N2O2	2183	2169	-14	15070.2
36.2745	gamma-Tocopherol	95.7	7616-22-0	C28H48O2	3054	3074	20	70828.8
17.2976	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,11...	94.6	1000194-28-5	C17H30O4	1856	2103	247	80191.2
22.0848	Phytol	93.9	150-86-7	C20H40O	2111	2114	3	34328.4
5.6150	Benzofuran, 2,3-dihydro-	93.9	496-16-2	C8H8O	1214	1224	10	159798.8
4.4648	Benzene, 1-isocyano-3-methyl-	93.9	20600-54-8	C8H7N	1110			17760.3
26.1321	Fenhexamide	93.7	126833-17-8	C14H17Cl2NO2	2349	2508	159	35885.2
9.5096	Dodecane, 4,6-dimethyl-	93.7	61141-72-8	C14H30	1461	1325	-136	47311.5
33.2985	Squalene	93.3	111-02-4	C30H50	2828	2832	4	41092.9

그림 8. 시료 21의 NIST 17 라이브러리 부분 검색 결과

NIST 17 내의 실험 RI

NIST 17 내의 실험 RI

NIST 17 내의 실험 RI

NIST 17 내의 추정 RI

Components								
Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
8.0918	4-Chlorobutyric acid, 4-isopropylphenyl ester	58.2	100035...	C13H17Cl...	1382	1813	431	518.2
8.1053	Octanoic acid, 4-isopropylphenyl ester	65.8	100033...	C17H26O2	1382	1905	523	531.8
8.2121	5a-Butyl-4-methylimidazole	56.6	146579-...	C8H14N2	1389	1140	-249	1145.0
8.3395	Sarin	78.1	107-44-8	C4H10FO2P	1397	820	-577	3723.8
8.3507	Undecane, 4,7-dimethyl-	79.2	17301-3...	C13H28	1397	1185	-212	19703.0
8.3507	Tetradecane	92.4	629-59-4	C14H30	1397	1400	3	19703.0
8.3789	Dimethyl-(allyl)silyloxybenzene	56.9	66958-6...	C11H16OSi	1399	1232	-167	279.8
8.4180	3,5-Dibutoxy-1,1,7,7-tetramethyl-3,5-bis...	61.3	72439-8...	C20H54O...	1401	2001	600	1302.9

그림 9. 추출물 19의 NIST 17 라이브러리 부분 검색 결과

그림 10은 MassHunter Unknowns Analysis에 표시된 정보를 보여줍니다.

Sarin의 라이브러리 스펙트럼에는 2가지 주요 이온만 있으며, 이들의 질량은 일반적인 것으로 보입니다. 이들 2가지 이온은 LMS 계산의 대부분을 차지하며, 78.1이라는

스코어를 산출했습니다. 또한 측정된 RI 값과 라이브러리(실험적) RI 값 사이에는 매우 큰 차이가 있습니다. Sarin의 존재는 궁극적으로 RI 값과 상대적으로 낮은 스펙트럼 선택성으로 인해 제외시킬 수 있습니다.

딸기 시료 추출물은 또한 분리 실험에도 사용하였으며³ 스크리닝 절차에서 검출된 농약을 정량하였습니다. 정량 값과 스크리닝 결과를 비교함으로써, 스크리닝 절차를 통한 식별에 필요한 농약의 추정량을 산출하였습니다.

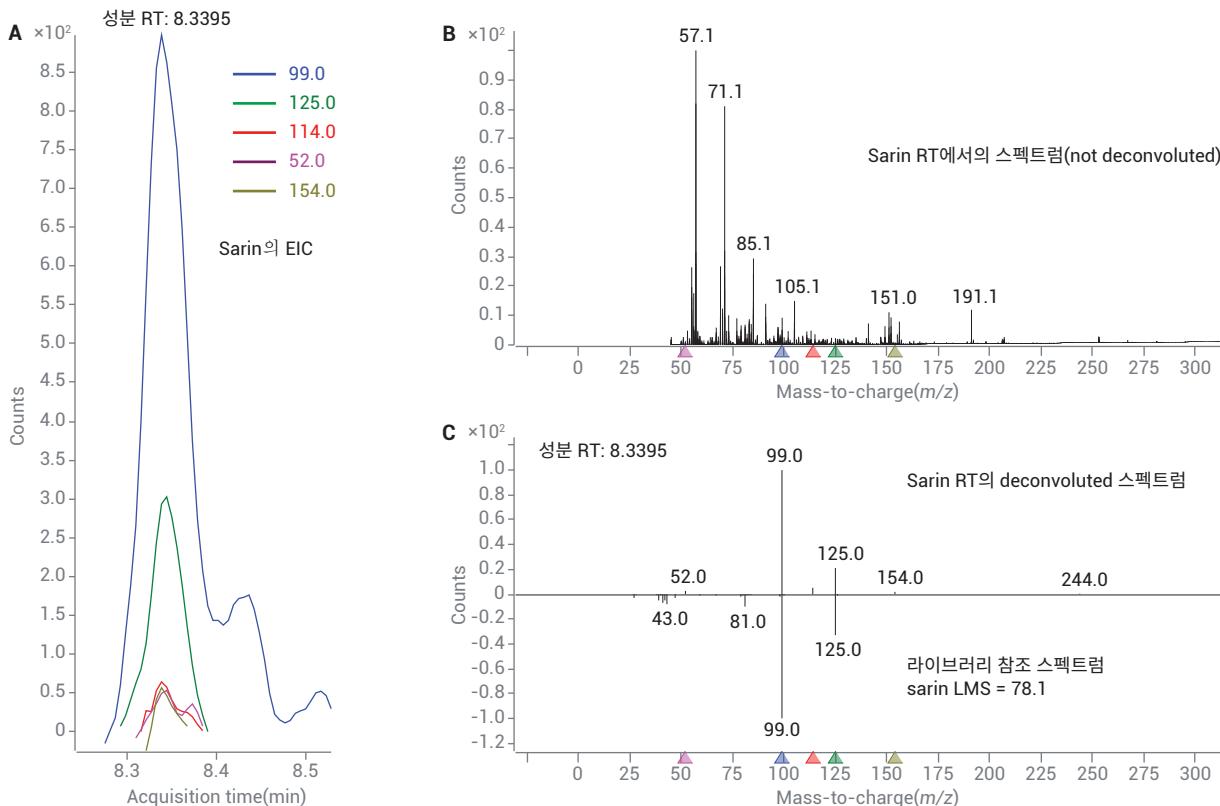


그림 10. 추출물 19 내 sarin으로 NIST 17에서 LMS로 식별된 deconvoluted 스펙트럼 실험

표 2에는 딸기 추출물 내에서 식별된 농약, US EPA가 정한 딸기 내 잔류 농약의 최대 허용 농도^{4,5} 및 스크리닝을 통한 식별에 요구되는 추정량도 포함되어 있습니다. 딸기 시료 내에서 발견된 모든 농약은 허용 기준 이하에서 식별되었습니다.

결론

Agilent 8860 GC와 Agilent 5977B GC/MSD 시스템은 딸기 내 농약 식별을 수행할 수 있는 경제적인 수단을 제공하였습니다. 펄스 비분할 주입은 요구되는 수준에 적합한 비활성 시료 이송을 수행하였습니다. 자동화된 deconvolution과 라이브러리 검색 기능을 제공하는 Agilent MassHunter Unknowns Analysis 소프트웨어를 사용한 스캔 모드에서 시료 추출물의 첫 번째 스크리닝을 통해, 농약 및 기타 우려 대상 화학물질을 찾아낼 수 있습니다.

또한 RTL의 사용은 결과를 다른 기기 및 MS 유형에서 얻은 결과와 쉽게 비교할 수 있게 해 줍니다. 이 시스템에서 발견되는 모든 관심 대상 화합물은 애질런트 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스를 사용해 GC/MS/MS에서 얻은 결과와 비교할 수 있습니다. 이들은 또한 GC/Q-TOF 및 Agilent MassHunter Quantitative Analysis, accurate mass Pesticide Personal Compound Database and Library(PCDL)를 이용해 얻은 결과와도 비교할 수 있습니다. 다양한 플랫폼의 사용은 식품 안전 요구를 해결하기 위한 강력한 도구 세트를 제공합니다.

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 10월 7일, 한국에서 인쇄
5994-0916KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울 특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

표 2. 이 분석법에서 식별을 위해 필요한 농약의 추정 ppb

화합물	허용 농도(ppb)	식별을 위한 요구 농도(ppb)
Azoxystrobin	10,000	600
Bifenazate	1,500	500
Bifenthrin	3,000	100
Captan	20,000	2,000
cis-1,2,3,6-Tetrahydronaphthalimide	25,000	500
Cyprodinil	5,000	100
Etoxazole	500	300
Fenhexamid	3,000	300
Flonicamid	1,500	300
Fludioxonil	2,000	100
Malathion	8,000	150
Metalaxylyl	10,000	100
Myclobutanil	500	500
Novaluron	500	500
Pyrimethanil	3,000	100
Quinoxifen	900	100
Tetraconazole	2,500	150
Trifloxystrobin	1,100	150

참고문헌

- Westland, J.; Stevens, J. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7303EN, **2017**.
- Chen, K.; Nieto, S.; Stevens, J. GC/Q-TOF MS Surveillance of Pesticides in Food. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7691EN, **2017**.
- Andrianova, A.; Westland, J.; Quimby, B. Quantitation of Pesticides in Strawberries at Tolerance Levels Established by the US EPA Using Agilent 8890/7000D and 8890/7010B triple quadrupole GC/MS systems. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0799EN, **2019**.
- Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity). *US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs*. December 12, **2012**.
- USDA, AMS, S&T, MPD - Pesticide Data Program (PDP). PDP Database Search Application – User Guide. January 2019. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/PDPSearchAppUserGuide.pdf>