

미국 EPA가 규정한 허용 농도의 딸기 농약 정량

Agilent 8890/7000D 및 8890/7010B QQQ GC/MS
시스템 사용

저자

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

개요

미국 EPA가 규정한 허용 농도(10~25,000ppb)에서 딸기 농약의 측정에 대한 적합성을 테스트하기 위해 Agilent 8890 GC를 Agilent 7000D 및 7010B QQQ GC/MS와 결합했습니다. 농약 및 환경 오염물질 데이터베이스에 머무름 시간 고정(RTL)을 사용하고, 최적화된 펄스 비분할 주입과 중간 컬럼 백플러시를 용이하게 하는 기기 구성을 선택했습니다. 딸기 시료는 현지 식료품점에서 구입했으며, 워크플로의 성능 입증에 사용하였습니다. 12가지의 다른 딸기 공급원에서 정량한 농약 표적물질 목록은 Agilent 5977 시리즈 GC/MSD 및 Agilent 7250 GC/Q-TOF 시스템을 이용한 이러한 시료에 대한 스크리닝 결과에 기반합니다.

서론

극미량 식품 및 환경 오염물질에 대한 우려가 커지면서 화학 잔류물의 식별 및 정량을 위한 보다 빠르고 신뢰할 수 있는 분석법에 대한 요구가 높아지고 있습니다. 땅기는 오염된 수질과 토양, 질병 및 해충에 민감하여 상업적인 재배가 어려운 것으로 알려져 있습니다. 이 응용 자료는 무작위로 구입한 상업 용 땅기 시료에서 GC 분석이 가능한 농약의 정량을 다룹니다. 보고된 표적물질 목록은 8890을 5977 GC/MSD에 결합하거나 8890을 7250 GC/Q-TOF 시스템에 결합하여 수행한 초기 스크리닝에 기반합니다.

미국 EPA가 규정한 땅기 잔류 농약에 대한 최대 허용 농도의 범위는 광범위합니다.^{1,2} 따라서 농약의 정량에는 넓은 검량 범위가 필요하며 허용 농도에서 높은 정확도를 유지해야 합니다.

식품의 농약 분석에는 간접의 원인일 수 있는 까다로운 매트릭스 관련 문제가 따릅니다. 또한, 분석물질 이후에 용리되는 고비점 매트릭스로 인한 다음 분석에서의 캐리오버와 고스트 피크를 방지하기 위해 베이크아웃 시간을 연장해야 할 수 있습니다. 가장 높은 비점의 오염물질은 컬럼 헤드에 침적될 수 있어, 컬럼 트리밍이 보다 자주 필요하며 그에 따른 머무름 시간 이동으로 MRM 및 데이터 분석 시간의 범위를 조정해야 합니다. QuEChERS 시료 전처리 절차를 따르고 중간 컬럼 백플러시 및 RTL을 사용하면 광범위한 농도 범위에서 농약을 쉽게 정량할 수 있습니다.

실험

사용된 시스템은 표적 MRM 분석법의 설정을 보다 쉽고 빠르게 하며, QuEChERS 추출 이후의 농약 분석에서 잠재적인 문제를 최소화하고 적절한 감도를 유지하면서 시료 처리량을 개선하도록 구성하였습니다. 사용한 주요 기술은 다음과 같습니다.

- 중간 컬럼 백플러시는 마지막 분석물질이 컬럼에서 나온 후 운반 가스의 흐름을 역전하는 기법입니다.** MS 데이터를 수집한 후, 오븐은 분석 후 실행 모드에서 최종 온도를 유지하고 첫 번째 컬럼의 운반 가스 흐름을 역전합니다. 이 역전된 흐름은 데이터 수집이 끝났을 때 컬럼에 있던 고비점 물질을 컬럼 헤드에서 분할 배출 트랩으로 운반합니다. 흐름을 역전하는 기능은 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)으로 제공합니다. 이 경우, PUU는 두 개의 동일한 15m 컬럼 사이에 삽입되는 티(tee)입니다. 분석 중에는, 8890 압력 스위칭 장치 (PSD) 모듈에서 운반 가스를 소량의 보충 가스 흐름으로 사용하여 연결부를 스위핑합니다. 백플러시 동안에는 PSD의 보충 가스 흐름을 매우 높은 값으로 올려, 첫 번째 컬럼은 역방향으로 고비점 물질을 스위핑하고, 두 번째 컬럼은 정방향으로 스위핑합니다. 이 응용의 구성에서 백플러시 시간은 1.5분입니다.
- 펄스 비분할 주입은** 주입구에서 GC 컬럼으로 분석물질의 전달을 극대화하여 주입구에서의 체류 시간과 분해를 최소화합니다.
- PSD는** 백플러시 응용에 최적화된 8890 기체역학 모듈입니다. 백플러시 종 고압에서, 고정 저항체는 수백 mL/분의 유속을 버려낼 수도 있습니다. PSD는 고압에서도 사용자 정의 설정 값(기본 3mL/분)을 유지하며, 필요한 가스 유속을 크게 감소시킵니다. 또한, PSD가 중간 컬럼 백플러시 구성일 경우 펄스 동안에 컬럼 1과 2의 컬럼 유속은 각각 상승하여 펄스 비분할 모드의 설정을 간소화합니다.
- Extractor EI 이온화원은** 고감도와 비활성, 넓은 검량 범위를 제공합니다.
- 고효율 이온화원(HES)**은 Extractor 보다 최대 20배 더 많은 이온을 생성하며 극미량 수준에서도 확실한 분석을 제공합니다.
- Agilent MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스 (P&EP 4)**는 분석물질 당 최대 8개의 MRM 전이를 제공하여 사용자의 MRM 개발이 없이도 수집 분석법을 구축할 수 있습니다. 이 데이터베이스는 일정 유속 20 및 40분의 GC 오븐 프로그램에 대한 머무름 시간을 포함합니다.
- 다이나믹 MRM 모드로** 측정 시간의 가장 효율적인 분배를 자동으로 결정하여 대규모 다중 분석물질의 분석을 생성할 수 있습니다.
- RTL을** 사용하면 새로운 컬럼 또는 기기도 MRM 데이터베이스와 정확하게 일치하는 머무름 시간을 가질 수 있어 분석법의 유지보수를 크게 간소화합니다.

그림 1은 사용한 시스템 구성입니다.

표1은 기기 운용 파라미터입니다. 등온, 펄스 비분할 주입으로 확인한 표적 목록에 대한 시료 처리량을 늘리고 농약, 특히 활성 물질의 컬럼 전달을 극대화했습니다. 초기에 주입 용매로 아세토니트릴을 사용하여 분석물질의 피크 모양에 문제가 있었습니다. 아세토니트릴은 중간 비극성 컬럼으로 비분할 주입 시 문제가 발생하는 것으로 알려져 있습니다(보통, 피크 테일링을 방지하기 위해 용매 배출 주입 모드 사용).³

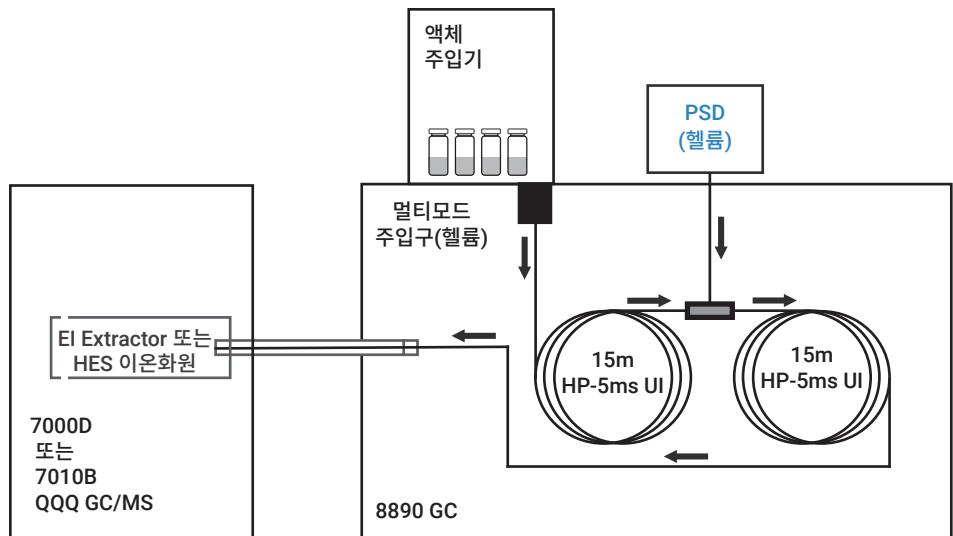


그림 1. 시스템 구성.

표 1. 농약 정량을 위한 GC/MS 조건.

빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이를 갖춘 8890 GC	
멀티모드 주입구(MMI)	
모드	펄스 비분할
주입 펄스 압력	0.75분까지 50psi
분할 배출구 퍼지 유속	0.7분에 50mL/분
셉텀 퍼지 유속 모드	전환됨
주입 부피	1.0µL
주입 유형	표준
L1 에어 캡	0.2µL
주입구 온도	280°C
운반 가스	헬륨
주입구 라이너	Agilent universal low pressure drop liner, with glass wool(P/N 5190-2295)
오븐	
초기 오븐 온도	60°C
초기 오븐 유지 시간	1분
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	0분
총 분석 시간	40.5분
분석 후 실행 시간	1.5분
평형 시간	0.5분

컬럼	
컬럼 1	HP-5MS UI, 15m × 0.25mm, 0.25µm(P/N 19091S-431UI)
제어 모드	일정 유속
유속	1.042mL/분
주입구 연결	MMI
배출구 연결	PSD(PUU)
분석 후 실행 유속(백플러시)	-12.906mL/분
컬럼 2	HP-5MS UI, 15m × 0.25mm, 0.25µm(P/N 19091S-431UI)
제어 모드	일정 유속
유속	1.242mL/분
주입구 연결	PSD(PUU)
배출구 연결	MSD
분석 후 실행 유속(백플러시)	13.429mL/분
MSD	
모델	7000D 또는 7010B
이온화원	3mm 드로아웃 렌즈가 있는 비활성 Extractor 이온화원 또는 HES
진공 펌프	고성능 터보
튠 파일	Atunes.eiex.tune.xml 또는 Atunes.eihs.tune.xml
모드	dMRM
용매 지연	3분
EM 전압 개인 모드	10
사중극자 온도 (MS1 및 MS2)	150°C
이온화원 온도	280°C
이송 라인 온도	280°C
He 퀸치 가스	2.25mL/분
N ₂ 충돌 가스	1.5mL/분

Agilent 5190-2293, single taper UI splitless 라이너(그림 2의 상단)는 비분할 주입에 널리 사용되며, 대부분의 일반적인 GC 용매와 잘 호환됩니다. 그러나, 아세토니트릴의 경우, 펄스 비분할 주입으로 각각의 분석물질에 대한 다양한 피크를 생성하였습니다. 대안으로, Agilent 5190-2295, UI Universal Low Pressure Drop 라이너(그림 2의 하단)가 이 문제를 제거하는 것으로 확인되어 이후의 모든 분석에 사용했습니다.

표 2는 머무름 시간과 제안된 정량 및 정성 MRM 전이를 비롯한 화합물 목록입니다. 전이는 Agilent MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스(P&EP 4)를 사용하였습니다.

딸기 시료 및 검량 표준물질 전처리

12가지의 서로 다른 유기농 및 비유기농 딸기 패키지를 현지 식료품점과 캘리포니아 쿠파티노 지역의 농산물 시장에서 구입했습니다. 딸기를 작은 조각으로 잘라 냉동한 후, 액체 질소와 혼합하였습니다 (유기농 시료들을 먼저 혼합). QuEChERS 시료 전처리를 다음과 같이 수행했습니다.

각 시료 10g을 50mL 원심분리 튜브에 칭량했습니다. 2개의 세라믹 균질기를 각각의 원심분리 튜브에 첨가하고 아세토니트릴(HPLC 등급) 10mL를 각 튜브에 첨가하였습니다. 시료를 1,500스트로크/분으로 3분 동안 진탕하였습니다. EN 분석법 15662, QuEChERS extraction salt packet(P/N 5982-6650)을 각각의 원심분리 튜브에 첨가하였습니다. 시료를 1,500스트로크/분으로 3분간 진탕하고, 5분간 5,000rpm으로 원심분리하였습니다. 추출물의 분취 6mL를 QuEChERS Dispersive SPE 15mL 튜브(일반 과일

및 채소, P/N 5982-5056)로 옮겼습니다. 시료를 1,500스트로크/분으로 3분간 볼텍스하고, 5,000rpm으로 5분간 원심분리하였습니다. 시료 추출물을 분석하기 위해 표지된 자동 시료 주입기 바이알로 옮겼습니다.

바탕 매트릭스 추출물의 농약을 스파이크하여 매질 보정 검량 표준물질을 제조했습니다. 바탕 매트릭스 추출물은 예비 스크리닝에서 농약이 없는 것으로 확인된 유기농 딸기 시료 중 하나에서 얻었습니다. 딸기 잔류 농약에 대한 최대 허용 농도를 포함하기 위해 필요한 1~10,000ppb 범위의 검량 용액을 제조했습니다.

UI Splitless 라이너, P/N 5190-2293



UI Universal Low Pressure Drop 라이너, P/N 5190-2295



그림 2. 펄스 비분할 주입 용 라이너 확인.

표 2. 정량 및 정성 이온에 사용한 MRM 전이.

명칭	분류	RT(분)	정량자	정성자 1	정성자 2	정성자 3	정성자 4
Acetamiprid	I	27.890	152.0 → 116.1	126.0 → 73.0	126.0 → 99.0	126.0 → 90.0	152.0 → 62.0
Allethrin	I	21.638	123.0 → 81.0	91.0 → 65.0	107.0 → 91.0	136.0 → 93.0	107.0 → 78.9
Azoxystrobin	F	37.103	344.1 → 329.0	344.1 → 171.9	344.1 → 182.9	344.1 → 155.8	387.9 → 360.0
Bifenazate	I	28.337	184.1 → 77.0	152.1 → 127.1	211.1 → 183.1	211.1 → 155.1	211.1 → 141.0
Bifenthrin	I	28.311	181.2 → 165.2	166.2 → 165.2	165.2 → 115.1	182.2 → 167.2	
Boscalid	F	33.394	140.0 → 76.0	140.0 → 112.0	111.9 → 76.0	341.9 → 139.9	341.9 → 111.8
Captan	F	21.414	151.0 → 79.0	149.0 → 77.1	148.1 → 70.0	263.9 → 79.0	149.0 → 79.1
Carbaryl	I	18.243	144.1 → 116.1	115.1 → 89.0	144.1 → 89.0	115.1 → 65.0	144.1 → 65.0
Carbofuran	I	15.170	164.2 → 149.1	149.1 → 77.1	164.2 → 103.1	149.1 → 121.1	149.1 → 103.1
Chlorantraniliprole	I	28.347	278.0 → 249.0	278.0 → 215.0			
cis-1,2,3,6-Tetrahydronaphthalimide (THPI)	F*	9.913	151.1 → 80.0	79.0 → 51.0	79.0 → 77.0	151.1 → 122.1	151.1 → 106.1
Cyprodinil	F	20.897	225.2 → 224.3	224.2 → 208.2	226.2 → 225.3	225.2 → 210.3	224.2 → 131.1
p,p'-DDE	I*	23.414	246.1 → 176.2	315.8 → 246.0	317.8 → 248.0	317.8 → 246.0	176.0 → 150.1
Ethiofencarb	I	17.325	167.9 → 107.1	107.0 → 77.1	107.0 → 79.1	167.9 → 77.0	108.0 → 78.1
Etoxazole	I	28.619	141.0 → 63.1	141.0 → 113.0	204.0 → 176.1	299.9 → 269.9	299.9 → 284.9
Fenhexamid	F	26.187	97.1 → 55.1	177.1 → 78.0	177.1 → 113.0	179.0 → 78.0	179.0 → 115.0
Fenobucarb	I	12.472	121.0 → 103.1	121.0 → 77.0	149.9 → 121.1	121.0 → 93.1	102.9 → 77.0
Flonicamid	I	12.386	174.0 → 146.0	174.0 → 126.0			
Fludioxonil	F	23.383	248.0 → 127.1	248.0 → 182.1	248.0 → 154.1	154.0 → 127.1	182.0 → 154.1
Fluridone	H	34.560	328.9 → 328.1	328.0 → 258.9	328.0 → 312.8	328.9 → 258.7	328.9 → 312.7
Flutriafol	F	22.730	123.1 → 95.0	123.1 → 75.1	219.1 → 123.1	219.1 → 95.0	164.1 → 95.0
Isopropcarb I	I	11.093	121.0 → 77.1	136.0 → 121.1	121.0 → 103.1	136.0 → 77.1	121.0 → 91.1
Malathion	I	19.634	126.9 → 99.0	172.9 → 99.0	157.8 → 125.0	172.9 → 117.0	157.8 → 47.0
Metalaxyl	F	18.620	234.0 → 146.1	206.1 → 132.1	234.0 → 174.1	220.0 → 192.1	248.8 → 190.1
Metaldehyde	M	4.104	89.0 → 45.0	117.0 → 45.0			
Myclobutanil	F	23.724	179.0 → 125.1	179.0 → 90.0	150.0 → 123.0	206.0 → 179.1	244.9 → 125.0
Novaluron	I	6.479	168.0 → 139.9	168.0 → 75.9	335.0 → 167.9	168.0 → 112.0	139.9 → 75.9
Piperonyl butoxide	PS	27.225	176.1 → 103.1	176.1 → 131.1	176.1 → 117.1	149.1 → 65.1	177.0 → 119.1
Propargite	A	27.048	135.0 → 77.1	149.9 → 135.1	135.0 → 107.1	230.9 → 135.1	149.9 → 107.1
Pyrimethanil	F	16.132	198.0 → 118.1	198.0 → 183.1	198.0 → 158.1	198.9 → 184.0	117.9 → 91.0
Quinoxyfen	F	26.039	237.0 → 208.1	271.9 → 237.1	306.8 → 237.0	306.8 → 271.9	308.8 → 237.0
Tetraconazole	F	20.351	336.0 → 217.9	170.9 → 136.0	336.0 → 203.8	170.9 → 99.0	158.9 → 89.0
Thiabendazole	F	21.220	201.0 → 174.0	201.9 → 175.0	173.9 → 65.0	128.9 → 102.0	201.0 → 130.0
Thiamethoxam	I	20.583	212.0 → 139.0	212.0 → 125.0			
Trifloxystrobin	F	26.492	116.0 → 89.0	172.0 → 145.1	116.0 → 63.0	131.0 → 89.0	186.0 → 145.1
3,4,5-Trimethacarb	I	14.950	121.0 → 77.1	136.0 → 77.1	136.0 → 121.1	121.0 → 91.0	135.0 → 91.0
Tris(1-Chloro-2-propyl) phosphate	FR	16.276	277.4 → 124.9	279.4 → 125.0			

I - 살충제

F - 살진균제

F* - 살진균제 대사체

I* - 살충제 분해 산물

H - 제초제

M - 연체동물 구충제

PS - 농약협력제

A - 진드기 구충제

FR - 난연제

결과 및 토의

딸기에서 확인된 농약

RTL 농약 라이브러리를 비롯한 8890/5977 시리즈 GC/MSD와 농약 개인 화합물 데이터베이스 및 라이브러리(PCDL)를 포함한 8890/7250 GC/Q-TOF를 사용한 예비 스크리닝으로 37종의 농약과

오염물질을 일정 농도 검출하였습니다.⁴ 새로운 accurate mass 스크리닝 접근법을 사용한 GC/Q-TOF로 GC/MSD에 비해 각 시료에서 더 많은 농약을 식별할 수 있었습니다. 12가지 딸기 시료에서 검출된 농약의 28종을 정량하였으며, 제조한 최저 검량 수준 이하인 것으로 확인된 9종의 농약은 정량하지 않았습니다.

딸기 시료의 농약 2종인 acetamiprid와 myclobutanil은 미국 EPA^{1,2}에서 규정한 딸기 잔류 농약에 대한 최대 허용 농도를 초과하는 것으로 확인되었습니다(표 3). 살충제인 thiamethoxam과 농약인 synergist piperonyl butoxide는 농도가 10ppb 이상이었습니다. 이들 화합물은 딸기에 대해 규정된 최대 허용 농도가

표 3. 8890/7000D QQQ GC/MS 시스템으로 얻은 12가지 딸기 시료에 대한 정량 결과.

화합물	허용 농도 (ppb)	선형 검량			확장된 검량*			유기농 딸기			비유기농 딸기									
		낮은 검량 한계 (ppb)	높은 선형 검량 한계 (ppb)	CF R2	낮은 검량 한계 (ppb)	높은 검량 한계 (ppb)	CF R2	0-1	0-2	0-3	N/0-1	N/0-2	N/0-3	N/0-4	N/0-5	N/0-6	N/0-7	N/0-8	N/0-9	
3,4,5-Trimethacarb	NT**	5	500	0.9951	5	8,000	0.9985	7	6	6	5	6	<LOQ	5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Acetamiprid	600	500	1000	0.9961	500	10,000	0.9991						2,845							
Azoxystrobin	10,000	500	10,000	0.9930	500	10,000	0.9930												534	
Bifenazate	1,500	100	4,000	0.9886	100	5,000	0.9941				<LOQ	498			177					
Bifenthrin	3,000	1	5,000	0.9902	1	10,000	0.9929	<LOQ			91	745	611	649	<LOQ	18	287	252	<LOQ	
Boscalid	4,500	1	5,000	0.9961	1	10,000	0.9971	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	165	<LOQ	<LOQ	<LOQ	43	<LOQ	<LOQ		
Captan	20,000	10	1,000	0.9794	10	10,000	0.9849	349			296	>10,000*	56		7,719	>10,000*	2,039	200	5,655	
Carbaryl	4,000	1	1,000	0.9900	1	10,000	0.9978	85												
Chlorantraniliprole	1,000	20	1,000	0.9958	20	10,000	0.9988												<LOQ	
cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	25,000	1	1,000	0.9887	1	10,000	0.9987	465	15	<LOQ	1,275	1,850	87	15	837	856	461	105	1,098	
Cyprodinil	5,000	1	500	0.9915	1	10,000	0.9987				29	232	<LOQ	279	289	102	5	<LOQ	<LOQ	
DDE- <i>p,p'</i>	NT	1	1,000	0.9911	1	1,000***	0.9911	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Etoxazole	500	5	2,000	0.9891	5	2,000	0.9891								79					
Fenhexamid	3,000	50	5,000	0.9940	50	10,000	0.9977				298	<LOQ	<LOQ	561	<LOQ	<LOQ				
Flonicamid	1,500	1	1,000	0.9766	1	1,000***	0.9766	8	2	1	1	904	381	77	92	195	146	111	84	
Fludioxonil	2,000	1	1,000	0.9910	1	8,000	0.9987				30	459	<LOQ	548	617	195	14	<LOQ		
Flutriafol	1,500	5	2,000	0.9893	5	2,000	0.9893				31	<LOQ	7				7	<LOQ		
Malathion	8,000	1	1,000	0.9905	1	8,000	0.9994	48	<LOQ	<LOQ	5	<LOQ	61	<LOQ	<LOQ	<LOQ	48	<LOQ		
Metalaxyl	10,000	1	500	0.9974	1	10,000	0.9959				48	5			3			<LOQ	90	
Myclobutanil	500	1	1,000	0.9958	1	10,000	0.9987	1			<LOQ	4	9	706	20	<LOQ	<LOQ	14	1	
Novaluron	500	1	250	0.9910	1	8,000	0.9901	462			29	284	136	<LOQ	110	<LOQ	<LOQ	376	428	
Piperonyl butoxide	NT	5	1,000	0.9961	5	5,000	0.9964	1,618	<LOQ											
Pyrimethanil	3000	1	500	0.9968	1	10,000	0.9963	<LOQ	<LOQ	<LOQ	243	117	<LOQ	<LOQ	273	5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Quinoxifen	900	1	1,000	0.9754	1	1,000***	0.9754				2	<LOQ	4			74	1	4	37	
Tetraconazole	2,500	1	1,000	0.9867	1	8,000	0.9991				75	<LOQ		22	<LOQ				153	
Thiametoxam	NT	20	1,000	0.9920	20	1,000***	0.9920	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	28			50	<LOQ	<LOQ	<LOQ		
Trifloxystrobin	1,100	1	1,000	0.9978	1	10,000	0.9978				14			135	5	152				
Tris(1-Chloro-2-propyl) phosphate	****	1	250	0.9773	1	1,000***	0.9895	<LOQ	20	10	2	3	8	11	<LOQ	<LOQ	8	<LOQ	1	

USDA 규제에서 허용하는 2차 피팅과 같은 대체 피팅으로 확장된 검량*을 얻었습니다.

NT** - 미국 EPA가 규정한 딸기의 잔류 농약에 대한 최대 허용 농도가 없습니다.

1,000*** - 이 연구에서 사용한 최고 검량 표준 물질은 1,000ppb입니다.

**** - 최대 허용 농도에 대한 정보가 없습니다.

없어, 추정 허용 농도 위반물질²(표 3에서
빨간색으로 강조 표시)로 보고하였습니다.

8890/7000D 및 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템을 이용한 허용 농도의 농약 정량

미국 EPA가 규정한 딸기 잔류 농약에 대한 최대 허용 농도는 20~25,000ppb의 넓은 범위입니다.¹ 또한, 딸기에 대해 규정된 허용 농도가 없는 농약은 10ppb를 초과하지 않아야 합니다.² 시료를 다시 분석하고 추가 처리할 필요 없이 한 번의 GC/MS 분석으로 규제 및 금지된 농약을 정확하게 정량하기 위해서는, 확인된 농약을 정량하기 위한 확장된 검량 범위가 필요합니다.

비활성 Extractor 이온화원을 갖춘 8890/7000D QQQ GC/MS 시스템으로 $\pm 20\%$ 의 정확도를 유지하면서 규정된 허용 농도로 의심되는 모든 화합물을 정량할 수 있었습니다. 확장된 검량 범위는 한 번의 GC/MS 분석(표 3)으로 10(규정된 허용치 없음)~ $\sim 10,000$ ppb인 허용 농도에서의 농약 정량을 가능하게 합니다. 28종의 농약 중 26종은 최대 500ppb의 일반적인 작업 범위에서 선형 검량 피팅을 얻을 수 있었습니다. 딸기에 대한 최저 보고 한계는 10ppb이므로 1ppb 미만에서는 검량을 수행하지 않았습니다.

Boscalid는 4,500ppb의 상당히 높은 농도로 딸기에서 규제하는 살진균제입니다. 1~5,000ppb 범위의 선형 검량 피팅은 허용 농도를 포함합니다. 보고 한계 이상의 정확한 정량이 필요한 경우, 1~10,000ppb의 확장된 검량 범위를 사용할 수 있습니다 (그림 3).

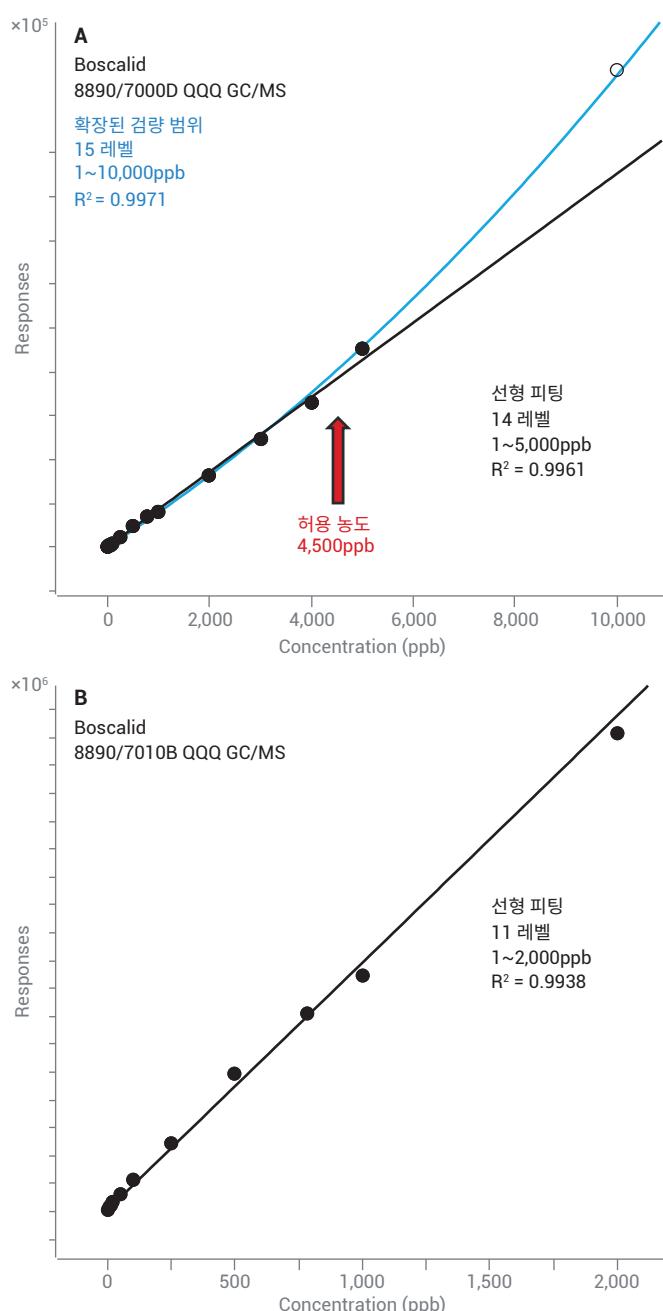


그림 3. 8890/7000D 및 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템을 이용한 boscalid에 대한 매질 보정 검량선. 7000D를 이용한 10,000ppb의 확장된 검량은 미국 EPA 규제에서 허용하는 2차 피팅과 같은 대체 피팅으로 얻었습니다.

Acetamiprid는 허용 농도가 600ppb인 살충제입니다. QQQ GC/MS 시스템, 비활성 Extractor 이온화원을 갖춘 8890/7000D 및 HES를 갖춘 8890/7010B는 딸기의 허용 농도에서 acetamiprid를 정량할 수 있습니다.

Thiamethoxam은 딸기에 대한 규정된 허용 농도가 없는 살충제이므로 보고 한계는 10ppb입니다. 열적으로 불안정한 이 살충제는 일반적으로 GC/MS 분석 보다는 LC/MS로 분석됩니다. HES 이온화원을 갖춘 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템의 고온, 등온, 필스 비분할 주입을 이용해 thiamethoxam 1~1,000ppb를 정량할 수

있습니다. 이에 비해, 비활성 Extractor 이온화원을 갖춘 8890/7000D QQQ GC/MS 시스템을 사용한 thiamethoxam의 검량 범위는 20~1,000ppb입니다(사용한 원액의 최고 농도는 1,000ppb). 10ppb에서의 신호 대 잡음비(S/N)는 HES 이온화원은 19.6, 비활성 Extractor 이온화원은 2.2였습니다 (그림 4). Thiamethoxam에 대한 우수한 정성/정량 이온의 비율은 HES 이온화원으로 허용 농도 10ppb를 유지했습니다. 위에서 보고한 Thiamethoxam의 검량 범위는 MMI를 사용한 온도 프로그래밍 냉각 비분할 주입을 사용하면 상당히 낮은 농도까지 확장될 것으로 예상됩니다.⁵

HES 이온화원을 갖춘 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템은 권장 분석물질의 로드가 컬럼에서 1ng을 초과하지 않는 미량 및 극미량 농도의 정량을 수행해야 할 경우 권장되는 시스템입니다. 7000D보다 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템을 사용하여 더 낮은 정량 한계(LOQ)를 얻었습니다. 많은 경우, HES 이온화원을 갖춘 7010B를 사용했을 때 이 연구에 사용된 1ppb의 최저 검량 표준물질보다 낮은 LOQ를 얻을 수 있었습니다. 딸기 잔류 농약에 대한 최저 보고 한계는 10ppb를 초과하지 않기 때문에 1ppb 미만의 정량은 수행할 필요가 없습니다.

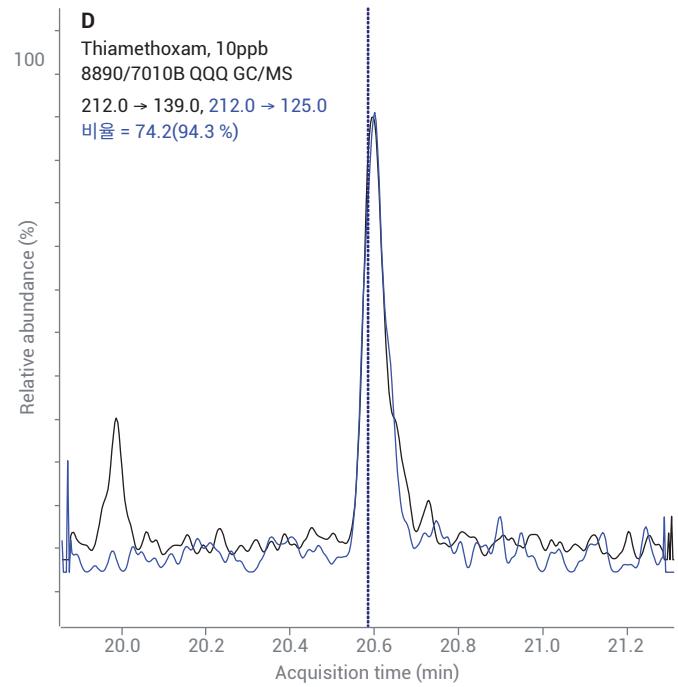
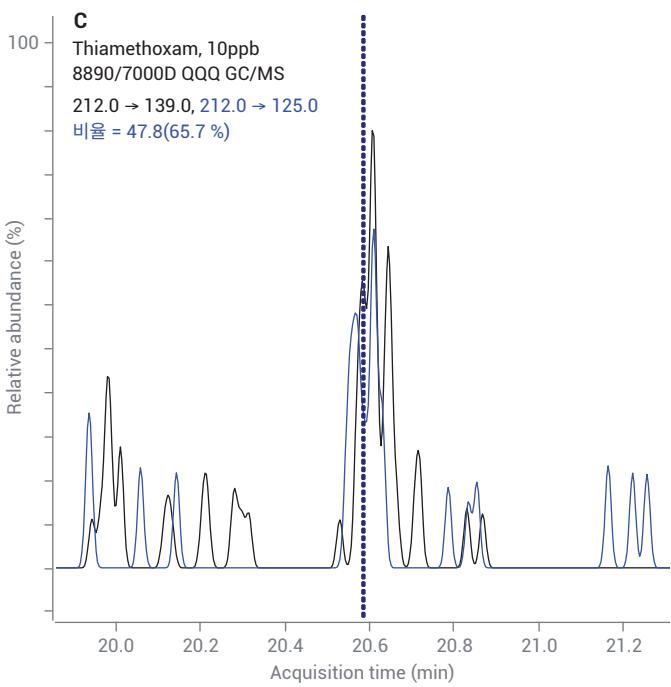
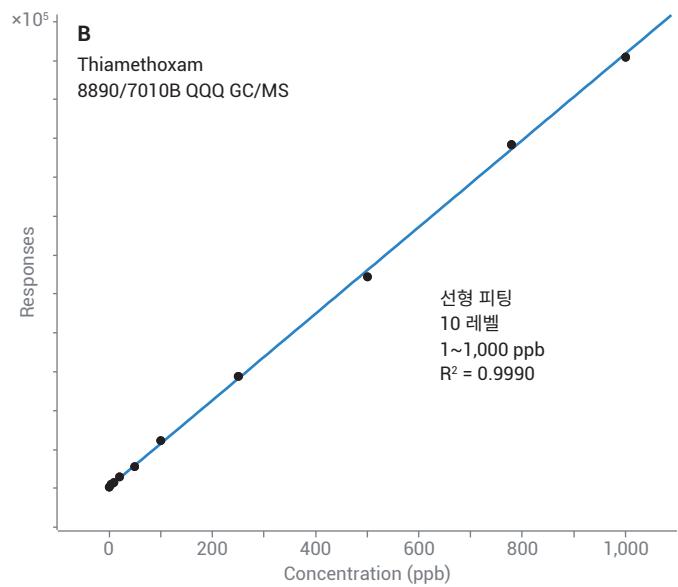
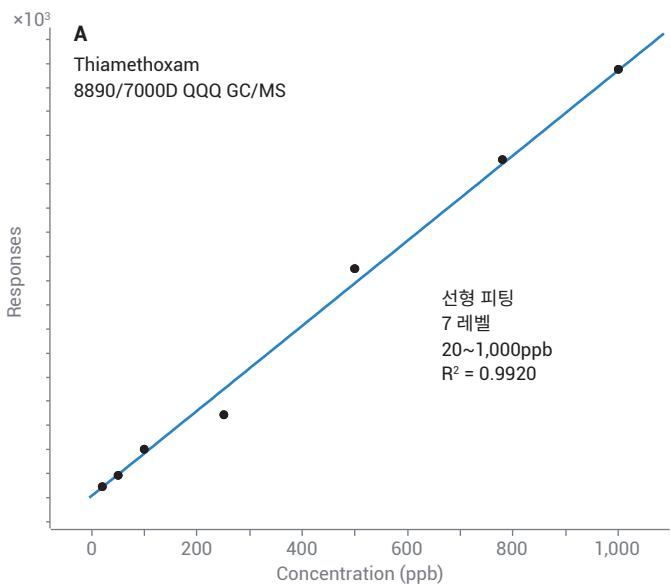


그림 4. Thiamethoxam의 정량 및 정성 이온에 대한 매질 보정 검량선과 MRM 크로마토그램.

결론

8890/7000D 및 8890/7010B QQQ GC/MS 시스템은 10~25,000ppb 범위의 필수 규제 농도의 딸기 농약을 정량하는데 적합한 것으로 입증되었습니다. 등온, 펄스 비분할 주입으로 요구되는 농도의 비활성 시료를 전달하고 시료 처리량을 높일 수 있었습니다. 중간 컬럼 백플러시는 분석 시간과 기기 유지보수 빈도를 모두 줄입니다. 존재할 것으로 의심되는 화합물에 대한 MRM 전이는 MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스(P&EP 4)를 사용하였으며, 다이나믹 MRM과 함께 수집 방법을 크게 단순화했습니다. 예비 스크리닝으로 확인된 화합물은 매질 보정 검량 표준물질을 사용하여 허용 농도에서 정량했습니다.

참고문헌

1. 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**
2. 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>
3. K. Mastovska. GC/MS/MS Pesticide Residue Analysis. A Reference Guide. *Agilent Technologies*, **2018**
4. Deconvoluted 스펙트럼의 라이브러리 검색을 이용한 허용 농도에서의 딸기 내 GC/MSD 농약 스크리닝. 애질런트 테크놀로지스 응용 자료, 발행 번호 5994-0915KO, **2019**
5. Al-Taher, F.; et al. Comprehensive Pesticide Analysis in Juice Using a Combination of GC/MS and LC/MS Methods. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5990-9924EN, **2012**

www.agilent.com/chem

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
2019년 11월 13일 한국에서 인쇄,
5994-0799KO

한국애질런트테크놀로지스(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

