

## GC/MS/MS로 까다로운 식품 매트릭스 속 200여 개의 농약 성분을 분석할 때 최고의 성능을 발휘하기 위한 5가지 중요 사항



### 저자

Anastasia A. Andrianova,  
Limian Zhao  
Agilent Technologies, Inc.

### 개요

이 응용 자료에서는 시금치, 호두 및 카이엔 고추 등의 까다로운 매트릭스에서 200개 이상의 농약 분석 시 분석 성능을 개선할 수 있는 다섯 가지 모범 사례를 설명합니다. Agilent QuEChERS 추출 후 새로운 Agilent Captiva EMR 패스스루 클린업 절차로 매트릭스 백그라운드가 더 깨끗해졌습니다. 클린업 및 추출로 표적 분석물질과 관련된 매트릭스 간섭이 줄어들었고 유지보수를 수행하지 않고 기기를 작동할 수 있는 시간이 늘어났습니다. 10,000을 넘는 넓은 측정 범위에서 검량 성능이 입증되었습니다. Agilent 8890/7000E QQQ GC/MS 시스템은 0.1~5,000ppb의 농도 범위에서 우수한 직선성을 나타냈습니다. Agilent 8890/7010C QQQ GC/MS 시스템은 우수한 감도를 나타냈으며, 더 낮은 농도에서 신호 대 잡음비가 더 높았습니다.

## 서론

전 세계 농업 산업은 식품 생산에 1000종 이상의 농약을 사용합니다. 생산자는 식품의 합리적인 가격에 대한 증가하는 수요를 충족하기 위해 농약을 필요로 합니다. 이 같은 수요 증가로 농약의 사용이 증가하고 문제가 되는 농업 관행이 확대되어, 식량 공급 및 환경 위험이 높아졌습니다. 식품에 함유된 극미량 화학 오염물질에 대한 우려가 커지면서 화학 잔류물의 식별 및 정량을 위한 보다 빠르고 신뢰할 수 있는 분석법에 대한 요구가 높아지고 있습니다. **Agilent 8890/7000E** 및 **8890/7010C** QQQ GC/MS 시스템(GC/TQ)은 이러한 요구를 충족하는 데 이상적입니다.

미국 환경보호국(EPA)은 식품 안전 등식의 일부로 허용 범위를 설정합니다.<sup>1</sup> 허용 범위는 최대 잔류 수준(MRL)에 해당하며, 최대 잔류 수준은 가공 식료품에 남아 있을 수 있는 잔류 농약의 최대 수준입니다. MRL은 다양한 농약 및 식료품에 따라 폭넓은 농도 범위에서 다를 수 있습니다. 예를 들어, 시금치에서 규제되는 68종 농약에 대해 규정된 MRL은 fludioxonil의 경우 10ppb, boscalid의 경우 60,000ppb로 다양합니다.<sup>2</sup> 이러한 제한 범위가 분석에 문제가 되기 때문에 넓은 측정 범위에서의 검량 성능과 높은 감도가 모두 필요합니다.

이 응용 자료에서 소개하는 성공적인 농도 분석을 위한 다섯 가지 구성 요소는 다음과 같습니다.

1 효과적인 시료 추출 및 매트릭스 클린업, 이를 통해 높은 농약 회수율을 유지하는 동시에 매트릭스 백그라운드 및 간섭을 최소화할 수 있습니다. 또한, 견고한 분석법으로 유지보수가 필요하지 않은 작동 시간을 늘리는 동시에 필요한 분석법 성능을 달성합니다.

- 2 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 매트릭스 평가를 통해 특히, 고효율 이온화원(HES)을 사용했을 때 가장 효율적인 성능을 보장합니다.
- 3 시스템의 유지보수 간격을 늘리기 위해 Midcolumn 백플러싱을 수행합니다. 이 기법을 사용해 컬럼 트리밍과 이온화원 세척을 최소화하는 동시에 분석 시간을 줄일 수 있습니다.
- 4 누출 없는 GC/TQ 시스템을 사용해 GC 컬럼 수명을 연장하고 유지보수가 필요하지 않은 일관되고 신뢰할 수 있는 MS 성능을 쉽게 달성하도록 합니다.
- 5 2mm 딥플 라이너(유리솜 없음)가 장착된 온도 프로그래밍 애질런트 멀티모드 주입구(MMI)를 사용해 열적으로 가장 불안정한 화합물이 효과적으로 휘발되도록 합니다.

이 응용 자료는 클로로필이 높은 수준으로 함유된 신선한 시금치 매트릭스, 복잡한 건조 카이엔 고추 매트릭스 및 기름기가 있는 건조 호두 매트릭스 등 세 가지 까다로운 매트릭스에서 200개 이상의 농약 분석을 입증합니다. 측정 범위가 넓은 고감도 분석법을 사용해 이러한 매트릭스의 MRL에서 함유된 농약을 정확하게 정량할 수 있었습니다.

0.1~5,000ppb의 넓은 측정 범위에서  $R^2 > 0.99$ 의 매트릭스 일치된 검량은 7000E GC/TQ를 사용해 달성했고, 0.1~1,000ppb의 측정 범위는 7010C GC/TQ를 사용해 달성했습니다. HES가 장착된 7010C GC/TQ의 우수한 감도 덕분에 낮은 농도에서도 신호 대 잡음비가 높았으며, 0.1ppb 이하의 농도에서도 정확한 정량이 가능했습니다. 하지만, 관심 대상 식료품에서 규제되는 농약에 대한 MRL에는 sub-0.1ppb 정량이 요구되지 않기 때문에 이 연구에서는 필요하지 않았습니다.

## 실험

### GC/TQ 분석

8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 시스템(그림 1A)을 사용했고 넓은 검량 범위에서 최고의 성능을 발휘하도록 구성되었습니다. 이 검량 범위에는 분석 대상 식료품에서 규제되는 농약에 대한 변화하는 MRL이 포함되었습니다. GC는 Agilent 7693A 자동 액체 시료 주입기(ALS) 및 150 용량 트레이를 사용해 구성했습니다. 시스템에서 온도 프로그래밍 비분할 주입 모드에서 작동하는 멀티모드 주입구(MMI)를 사용했습니다. 컬럼 중간 백플러시 기능은 두 개의 동일한 15m 컬럼과 8890 기체역학 스위칭 장치(PSD) 모듈 사이에 설치한 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)을 통해 제공했습니다(그림 1B). 기기 작동 파라미터는 표 1과 같습니다.

데이터는 대규모 다중 분석물질을 분석하는 기능을 제공하고, 자동화된 가장 효율적인 측정 시간 분포로 좁은 피크를 정확하게 정량할 수 있는 다이내믹 MRM(dMRM) 모드에서 수집했습니다. dMRM 기능을 사용해 최대 52개의 동시 MRM과 총 614개의 MRM 전이를 포함해 203종의 다양한 농약을 성공적으로 분석할 수 있었습니다(그림 2). 이뿐만 아니라 dMRM을 사용해 분석물질을 쉽게 추가하고 제거할 수 있습니다. 수집 방법은 Agilent MassHunter 농약 및 환경 오염물질 MRM 데이터베이스(P&EP 4)의 머무름 시간과 일치하도록 고정된 머무름 시간이며, 이는 MS 분석법을 원활하게 생성하는 데 사용되었습니다. P&EP 4 사용으로 표적 dMRM 분석법 설정 속도와 편의성이 증가했습니다. 수집 방법은 P&EP 라이브러리에 고정된 머무름 시간이었습니다.

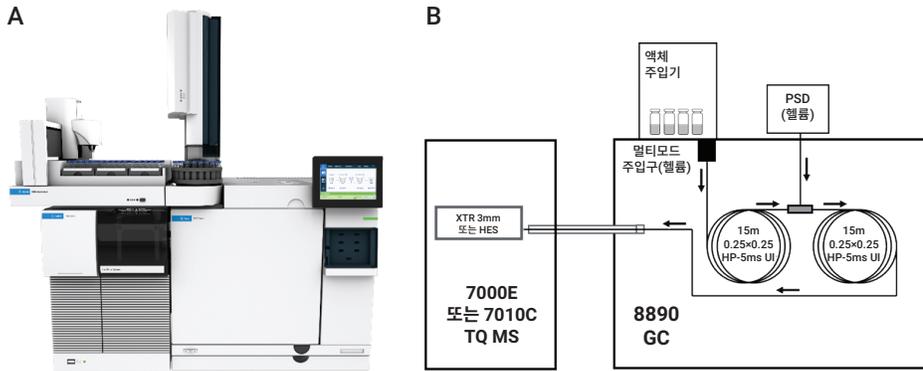


그림 1. Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C GC/TQ 시스템(A) 및 시스템 구성(B).

표 1. Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C 가스 크로마토그래피 및 농약 분석을 위한 질량 분석기 조건.

GC		컬럼 1		MSD	
빠른 오븐, 자동 시료 주입기 및 트레이를 갖춘 Agilent 8890		유형	Agilent HP-5ms UI(p/n 19091S-431UI-KEY)	모델	Agilent 7000E 또는 7010C
주입구	멀티모드 주입구(MMI)	길이	15m	소스	3mm 렌즈 장착 비활성 Extractor 이온화원 또는 HES
모드	비분할	직경	0.25mm	진공 펌프	고성능 터보
분할 배출구 퍼지 유속	0.75분에서 60mL/min	필름 두께	0.25µm	튠 파일	Atunes.eiex.jtune.xml 또는 Atunes.eihs.jtune.xml
샬럼 퍼지 유속	3mL/min	제어 모드	일정 유속	용매 지연	3분
샬럼 퍼지 유속 모드	전환됨	유속	1.016mL/min	사중극자 온도 (MS1 및 MS2)	150°C
주입량	1.0µL	주입구 연결	멀티모드 주입구(MMI)	소스 온도	280°C
주입 유형	표준	배출구 연결	PSD(PUU)	모드	dMRM 또는 스캔
L1 에어 캡	0.2µL	PSD 퍼지 유속	5mL/min	He 쿼치 가스	2.25mL/min
가스 절약 기능	3분 후 30mL/min에서 실행	분석 후 실행 유속 (백플러시)	-7.873	N <sub>2</sub> 충돌 가스	1.5mL/min
주입구 온도	60°C에서 0.1분 그 후 600°C/min으로 280°C 까지	컬럼 2		MRM 통계	
분석 후 실행 주입구 온도	310°C	유형	Agilent HP-5ms UI(p/n 19091S-431UI-KEY)	총 MRM(dMRM 모드)	614
분석 후 실행 총 유속	25mL/min	길이	15m	최소 측정 시간	6.85ms
운반 가스	헬륨	직경	0.25mm	최소 주기 시간	69.8ms
주입구 라이너	Agilent Ultra Inert 2mm dimpled 라이너 (p/n 5190-2297)	필름 두께	0.25µm	최대 동시 MRM	52
오븐		제어 모드	일정 유속	EM 전압 게인 모드	10
초기 오븐 온도	60°C	유속	1.216mL/min	스캔 파라미터	
초기 오븐 유지 시간	1분	주입구 연결	PSD(PUU)	스캔 유형	MS1 스캔
승온 속도 1	40°C/분	배출구 연결	MSD	스캔 범위	45~450m/z
최종 온도 1	170°C	분석 후 실행 유속 (백플러시)	8.202	스캔 시간(ms)	220
최종 유지 시간 1	0분			Step size	0.1amu
승온 속도 2	10°C/분			임계값	0
최종 온도 2	310°C			EM 전압 게인 모드	1
최종 유지 시간 2	2.25분				
총 분석 시간	20분				
분석 후 실행 시간	1.5분				
평형 시간	0.25분				

매트릭스 추출물의 예비 스크리닝에 전체 스캔 데이터 수집 모드를 사용했습니다. 이 스크리닝을 사용해 이온화원 내 로딩을 평가하고 시료 클린업의 효율성을 모니터링했습니다.

Agilent MassHunter Workstation 수정 버전 10.1 및 10.2(GC/MS 시스템 10.2용 MassHunter Acquisition 소프트웨어, MassHunter Quantitative 10.1 및 MassHunter Qualitative 10 패키지 포함)를 이 연구에서 사용했습니다.

0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500, 1,000, 5,000ppb를 포함해 0.1~5,000ppb 범위의 매트릭스 일치된 검량 표준물질을 사용해 검량 성능을 평가했습니다. 바이알의 최종 농도 20ppb에서 표준물질  $\alpha$ -BHC- $d_6$ 를 표적 농약의 정량을 위한 내부 표준물질로 사용했습니다. 1/x 가중치를 적용한 선형 또는 이차 회귀 피팅을 모든 검량선에 적용했습니다.

### 시료 전처리

시료 전처리 워크플로 차트는 그림 3과 같습니다. 시료 전처리에는 기존의 QuEChERS 추출 후 Captiva EMR 패스스루 (pass-through) 클린업이라는 두 가지 주요 단계가 포함되었습니다. 다양한 매트릭스 문제에 따라 다양한 매트릭스에 다양한 Captiva EMR 제품을 사용했습니다. 클로로필이 높은 수준으로 함유된 신선한 시금치 매트릭스에는 Captiva EMR-HCF 카트리지를 사용했습니다. 색소 함유 수준은 낮지만, 기름기가 있는 건조 호두 매트릭스에는 Captiva EMR-LPD를 사용했습니다. 매우 까다로운 건조 카이엔 고추 매트릭스에는 Captiva EMR-GPD를 사용했습니다. 새로운 시료 전처리 워크플로에서 시료 매트릭스 제거 및 표적 정량 데이터 품질 모두가 개선된 간소화된 절차를 보여줍니다.

그림 3과 같이, 시료는 먼저 기존의 QuEChERS EN 추출 키트(부품 번호 5892-5650)를 이용하여 추출되었습니다. 신선한 시금치의 경우 10g의 균질화된 시금치 시료를 추출에 사용했습니다. 호두의 경우 호두 분말 5g을 사용했고, 그 다음에 10mL의 물을 첨가하고 10분 동안 볼텍스 처리했습니다. 카이엔 고추의 경우 카이엔 고추 분말 2g을 사용했고, 그 다음에 10mL의 물을 첨가하고 10분 동안 볼텍스 처리했습니다. 추출을 위해 1% acetic acid가 함유된 10mL의 ACN을 첨가한 다음 QuEChERS EN 추출을 진행하였습니다. 추출 후 3mL의 조추출액 또는 10% 물 혼합물을 패스스루 클린업을 위해 Captiva EMR 카트리지로 옮겼습니다. 다음 카트리지가 사용되었습니다. 시금치:

Captiva Enhanced Matrix Removal High Chlorophyll Fresh, with  $NH_2$ , (Captiva EMR-HCF1, 부품 번호 5610-2088), 호두: Captiva Enhanced Matrix Removal Low Pigment Dry (Captiva EMR-LPD, 부품 번호 5610-2092), 카이엔 고추: Captiva Enhanced Matrix Removal General Pigmented Dry (Captiva EMR-GPD, 부품 번호 5610-2091) 시료 용리액을 수집하고 anhydrous  $MgSO_4$ (부품 번호 5982-0102)를 사용해 추가로 건조했습니다. 그리고 나면 GC/TQ 분석을 위한 시료 준비가 완료되었습니다. Captiva EMR 패스스루 클린업 처리에 양압 매니폴드 48 프로세서 (PPM-48, 부품 번호 5191-4101)를 사용했습니다.

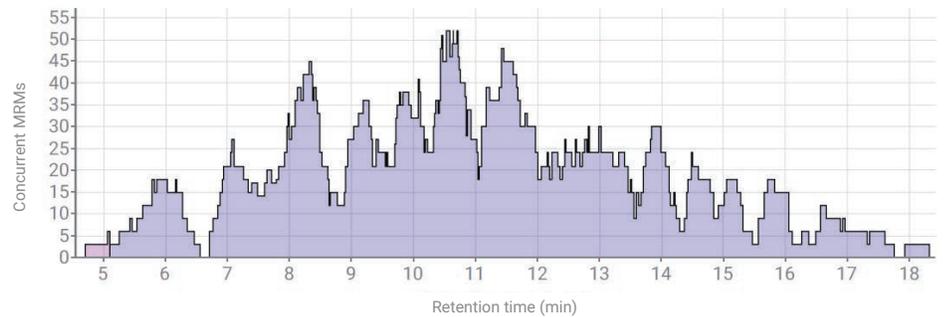


그림 2. 분석 동안 모니터링한 최대 52개 동시 MRM을 포함해 614개 MRM 전이의 분포, 가장 효과적인 측정 시간 분포 가능.

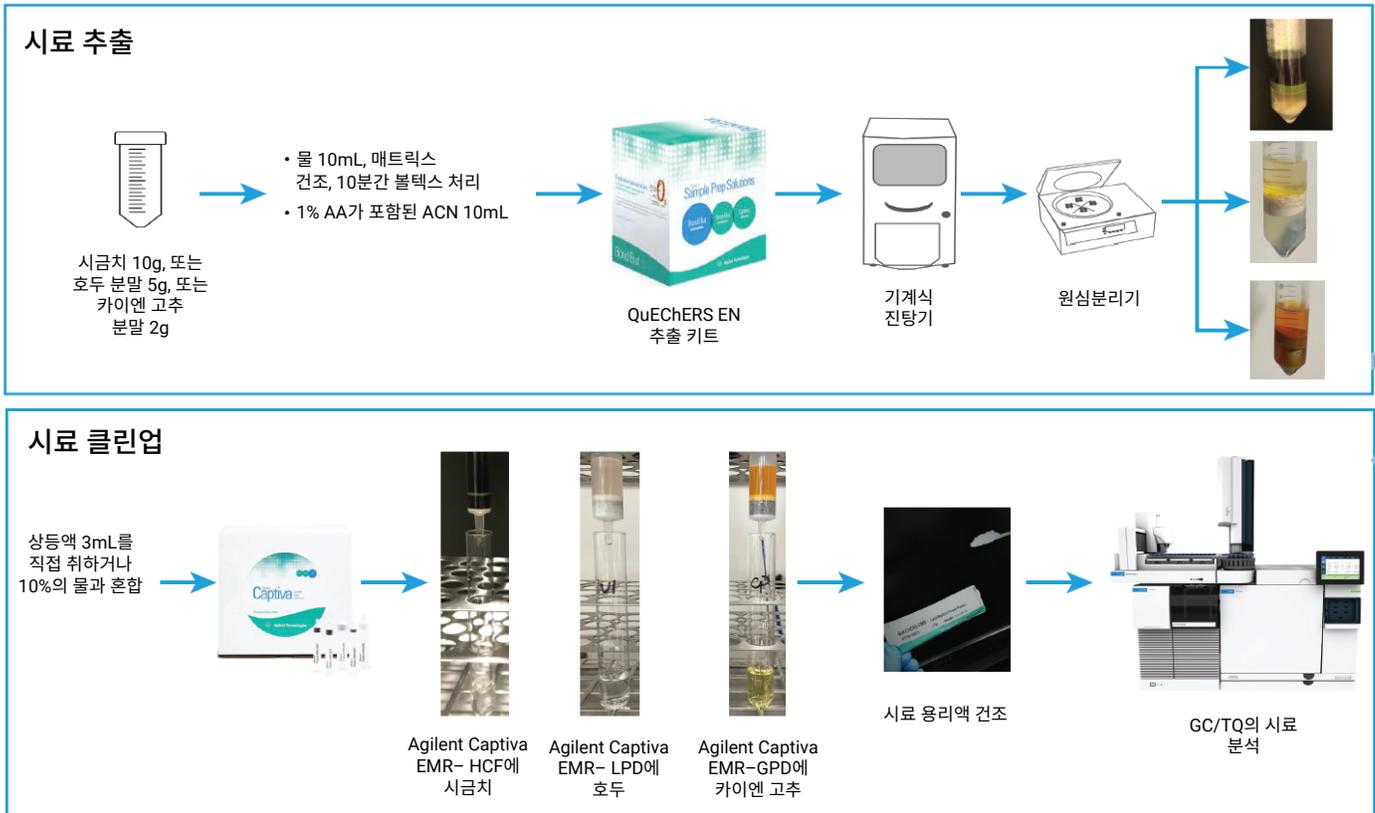


그림 3. 기존 QuEChERS 추출 후 Captiva EMR 패스스루 클린업을 포함하는 시료 전처리 흐름도.

## 결과 및 토의

고처리량 워크플로를 지원하는 강력한 농약 분석은 가동 중단 시간을 최소화하고 유지보수가 필요하지 않은 작동 시간을 늘려야 합니다. 또한 워크플로는 sub-ppb 수준에서 가능한 요구된 감도를 충족해야 합니다. MRL이 넓은 측정 범위에서 변하는 경우가 많기 때문에 식료품에서 모니터링되는 화합물에 대한 MRL을 포함하는 넓은 측정 범위에서 검량 성능을 발휘해야 합니다. 이 응용 자료에서 서술하는 다섯 가지 핵심 전략을 사용해 최대 0.1ppb의 정량한계(LOQ)를 달성하는 동시에 7000E의 경우 최대 5,000ppb의 범위, 7010C의 경우 최대 1,000ppb의 범위에서 검량 성능을 유지했습니다. 또한, 이러한 전략을 통해 라이너 및 셉템 교체가 매회 ~100회 주입까지 제한되도록 기기 가동 중단 시간을 최소화할 수 있습니다.

이 응용 자료에서 소개하는 연구 및 다른 응용 자료에서 설명하는 시스템 견고성 연구 (700회 연속 주입)<sup>3</sup>에서는 시금치, 호두 및 카이엔 고추를 포함해 복잡한 매트릭스 추출물을 1,000회 이상 주입했습니다. 이때 TQ MS 튜닝, 이온화원 세척 또는 GC 컬럼 트리밍을 수행할 필요가 없었습니다.

### 시료 전처리

성공적인 농약 분석에는 효율적인 시료 추출과 매트릭스 클린업이 핵심입니다. QuEChERS 조추출물 분석, 특히, 복잡한 색소 매트릭스 및 기름기가 있는 매트릭스 분석으로 라이너 교체, 주입구 세척, GC 컬럼 트리밍 및 MS 이온화원 세척 필요성이 크게 증가할 수 있습니다. 이러한 유지보수 절차로 인해 분석 처리량이 감소합니다.

QuEChERS 추출 후 효율적인 매트릭스 클린업 수행 시 이온화원 내 매트릭스 로딩 및 표적과의 간섭이 감소하는 동시에 표적 농약에 대한 신호 대 잡음비, 정확도 및 재현성이 개선됩니다. 기존의 QuEChERS 추출 후 Captiva EMR 패스스루 클린업이 이 연구에서 사용되었습니다. 새로운 시료 클린업 프로토콜은 시료 매트릭스 제거 및 표적 전체 회수율과 재현성을 모두 개선하는 간소화된 절차입니다. 그림 4에서 확인할 수 있는 것처럼, 클린업 전 조추출액과 비교했을 때 클린업 후 시금치, 호두 및 카이엔 고추 추출물에 대해 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 수집한 TIC 신호의 존재비가 눈에 띄게 감소했습니다.

## 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 매트릭스 스크리닝

전체 스캔 데이터 수집 모드에서 시료 스크리닝을 수행하면 이온화원 내 매트릭스 로딩 평가가 용이해집니다. 모든 MS 이온화원은 어떤 시점에서 최적의 성능을 유지하기 위해 이온화원에 존재하는 물질의 양을 제한합니다. 이온화원에 매트릭스가 과부하되면 분석의 정량 정확도가 크게 훼손될 수 있습니다. 따라서 TIC를 평가하고 최적의 GC/TQ 성능을 유지하기 위해 전체 스캔 모드에서 매트릭스를 분석해야 합니다. EM 게인이 1로 설정된 상태에서 분석하는 경우 전체 스캔 모드에서 TIC의 존재비가  $7 \times 10^7$  count를 초과하지 않는 것이 좋습니다. 세 가지 분석 대상 매트릭스 중에서 카이엔 고추의 매트릭스 백그라운드가 클린업 절차 후 눈에 띄게 감소하기는 했지만, 가장 높았습니다. 감도 및 측정 범위를 평가했을 때 11분 ~ 12.5분 사이에 용리된 농약이 카이엔 고추 매트릭스의 성능을 훼손시킬 것으로 예상된다는 점이 이 평가를 통해 드러났습니다. 예를 들어, Endosulfan I는 11.273분에서 용리되었고, 7000E 및 7010C를 사용했을 때 카이엔 고추 매트릭스의 5ppb에서만 정량을 시작할 수 있었습니다. 반면에 시금치 및 호두 매트릭스는 Endosulfan I와 동시 용리되는 매트릭스 수준이 훨씬 더 낮았고 0.1ppb의 LOQ가 관찰되었습니다. 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 Agilent GC/TQ 시스템 사용에 대한 모범 사례는 응용 자료 5994-3859KO<sup>4</sup>에서 확인할 수 있습니다.

매트릭스 백그라운드를 더 낮추기 위해 적용할 수 있는 일부 모범 사례에는 적절한 시료 클린업, 시료 희석 및 주입량 감소가 포함됩니다. 마지막 두 가지 접근법을 사용하는 경우 특히, HES가 장착된 7010C GC/TQ 시스템을 사용했을 때 LOQ가 개선되는 경우가 많습니다.

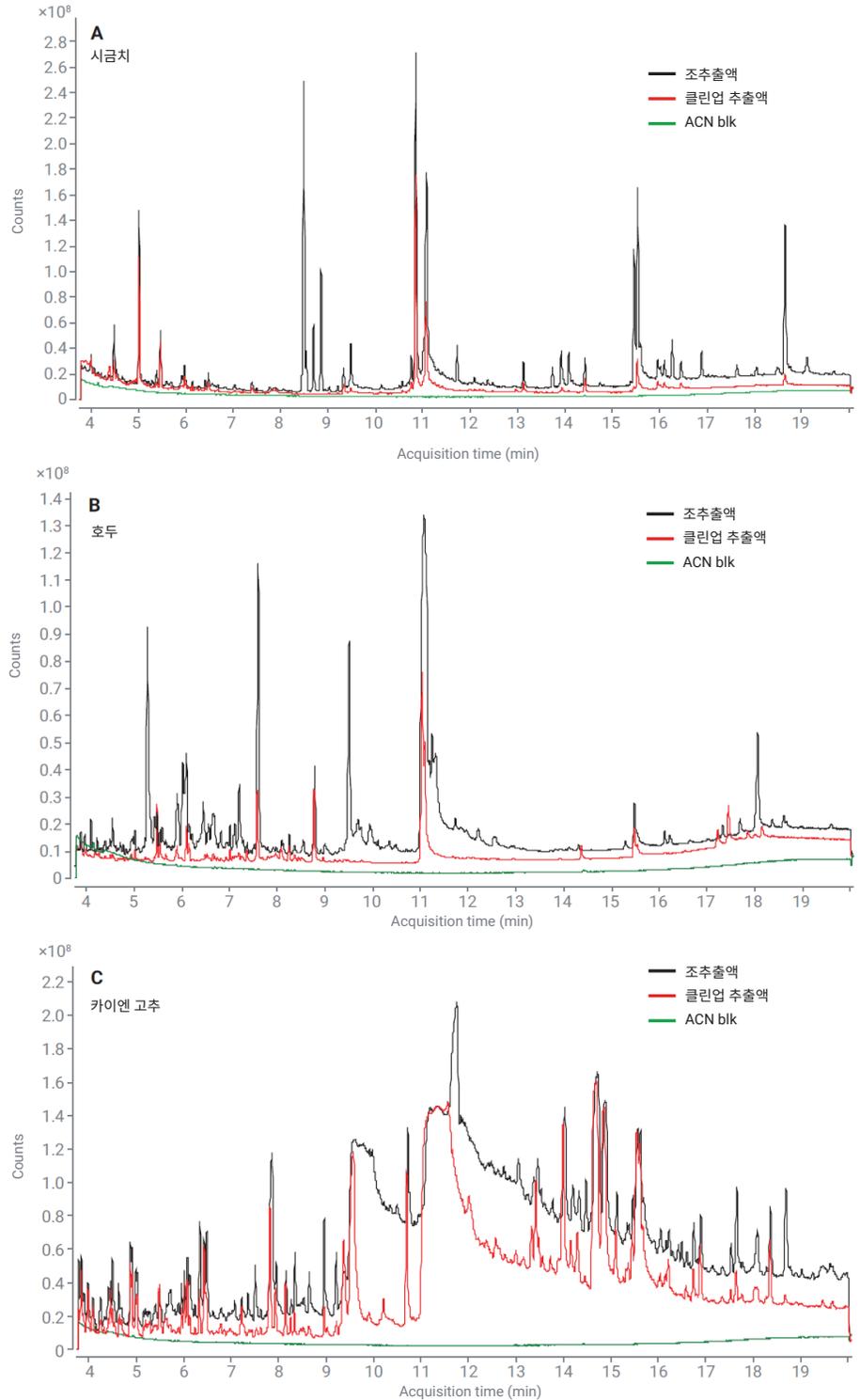


그림 4. 시금치(A), 호두(B) 및 카이엔 고추(C) 추출물의 스캔 TIC. 빨간 점선은 Captiva EMR 클린업을 사용했을 때 매트릭스 시료에 해당하고, 검은 점선은 클린업을 사용하지 않았을 때 매트릭스 시료에 해당합니다. 녹색 점선은 acetonitrile 바탕 용매에 해당합니다.

## Midcolumn 백플러싱

Midcolumn 백플러싱 구성을 사용하면 분석물질의 분석 시간을 관심 대상 마지막 용리 화합물의 머무름 시간으로 제한할 수 있습니다. 특히, 호두와 같이 기름기가 있는 매트릭스처럼 까다로운 매트릭스는 비점이 높은 성분에서 풍부하고, 머무름 시간이 깁니다. 이러한 머무름 시간이 표적 농약에 대한 머무름 시간을 초과하는 경우가 많습니다. 이후 분석에서 고스트 피크를 방지하는 일반적인 방법은 컬럼에서 마지막 표적 분석물질이 용리된 후 연장된 컬럼 베이카아웃을 사용하는 것입니다. 하지만, 이 접근법에는 티 이온화원 내 고비점 물질 및 GC 컬럼 고정상의 침적, GC 컬럼 헤드 오염, 컬럼 수명 감소, 연장된 베이카아웃으로 인한 주기 시간 증가를 포함해 여러 가지 단점이 있습니다.

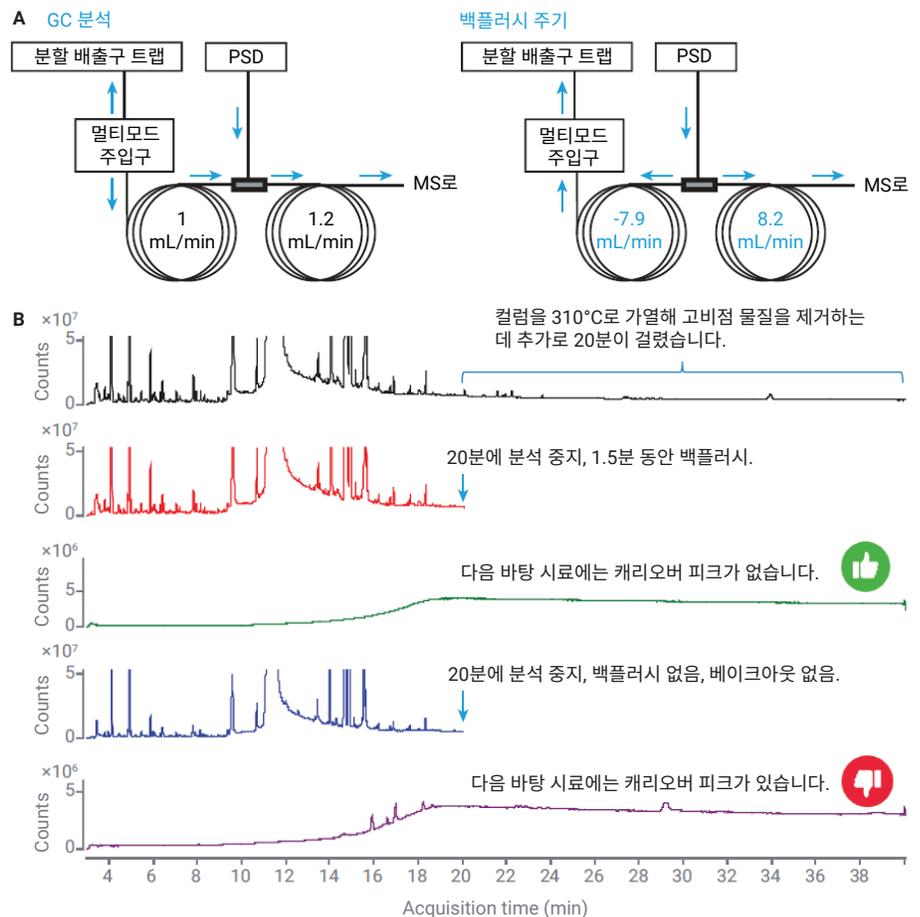
중간 컬럼 백플러싱을 사용하면 베이카아웃 접근법을 사용했을 때 발생하는 문제 없이 컬럼에서 비점이 높은 매트릭스 성분을 용리할 수 있습니다. Midcolumn 백플러싱은 마지막 분석물질이 컬럼에서 나온 후 운반 가스의 흐름을 역전하는 기법입니다. MS 데이터를 수집한 후, 오픈은 분석 후 실행 모드에서 최종 온도를 유지하고 첫 번째 컬럼의 운반 가스 흐름을 역전합니다. 이 역전된 흐름은 데이터 수집이 끝났을 때 컬럼에 있던 고비점 물질을 운반합니다. 고비점 물질은 컬럼 헤드에서 분할 배출구 트랩으로 운반됩니다(그림 5A). 흐름을 역전하는 기능은 Agilent Purged Ultimate Union(PUU)으로 제공합니다. 이 경우, PUU는 두 개의 동일한 15m 컬럼 사이에 삽입되는 티(tee)입니다.

분석 중에는, 8890 기체역학 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, 동시에 두 번째 컬럼에서는

정방향으로 흐름을 제공합니다. 이 응용의 구성에서 백플러시 시간은 1.5분입니다. 8890 GC 시스템에서 백플러시에 PSD 사용에 대한 자세한 내용은 응용 자료 5994-0550KO<sup>5</sup>에서 확인할 수 있습니다.

그림 5B에 표시된 크로마토그램은 주기 시간 시료 캐리오버를 줄이는 데 있어 백플러시 기법의 효과를 보여줍니다. 주기 시간은 50% 감소했고 컬럼을 연장된 시간 동안 더 높은 베이카아웃 온도에 노출할 필요가 없었습니다. 백플러시를 사용하면 과도한 컬럼 블리딩을 방지하고 무거운 잔류물이 MSD에 유입되지 않으므로 이온화원 오염을 줄일 수 있습니다.

또한 Midcolumn 백플러싱 구성은 MMI 주입구와 함께 사용하는 경우 크게 시간을 절약해 주는 이점이 있습니다. 셉텀 및 라이너 교체와 같은 유지보수 절차 및 컬럼 트리밍은 MS 이송 라인 및 이온화원을 생각하지 않고 수행할 수 있습니다. 셉텀을 제거하는 경우 PSD가 컬럼 1을 통과해 역방향으로 흐르는 운반 가스를 공급합니다. 또한 PSD는 공기가 GC 컬럼 및 MS로 유입되는 것을 방지합니다. MMI 신속 냉각 기능을 사용해 더 많은 시간을 절약할 수 있습니다. 결과적으로 가장 일반적인 유지보수 절차인 라이너 및 셉텀 교체를 몇 분만에 완료할 수 있습니다.



**그림 5.** GC 분석 및 백플러시 주기 동안 중간 컬럼 백플러싱 구성 및 가스 유속(A), 카이엔 고추 추출물 TIC 스캔 크로마토그램, 이후 컬럼 베이카아웃 사용, 백플러시 사용, 백플러시 또는 베이카아웃 미사용 조건에서 기기 바탕 시료 분석(B).

## 누출 없는 GC/TQ 시스템

GC/MS 시스템에 누출이 발생하지 않도록 유지하는 것은 기기의 장기적인 성능에 매우 중요합니다. 원치 않는 누출로 인해 GC 컬럼 수명이 감소하고 티 이온화원 산화로 이어져 성능이 저하됩니다. 견고한 연결을 가능하게 하는 도구를 사용하면 설치가 쉽고 재현성이 높아집니다. 도구에는 GC(그림 6A 및 6B 부품 번호 G3440-81011 및 G3440-81013)용 자체 잠금 고리 컬럼 너트 및 CFT gold-plated flexible metal 페룰(그림 6C, 부품 번호 G2855-28501)이 포함됩니다.

자체 잠금 고리 컬럼 너트에는 혁신적인 스프링 구동 피스톤이 사용되었습니다. 피스톤은 짧은 그래파이트/폴리이미드 페룰을 지속적으로 눌러, 수 백번의 오븐 온도 주기 후에도 누출이 없는 밀봉을 유지합니다. 이음 고리를 추가해 GC 주입구 및 MS 이송 라인에 쉽게 컬럼을 설치하고 변동 가능성을 줄일 수 있습니다. 잠금 고리를 사용해 컬럼을 제자리에 고정함으로써 언제나 정확하고 반복 가능한 설치 결과를 얻을 수 있습니다. 이 동영상에서는 자체 조임 고리 컬럼 너트를 사용한 컬럼 설치 프로세스의 간단함을 보여 줍니다.<sup>67</sup> MS 이온화원의 유지보수가 필요하지 않은 경우, 고리 너트를 컬럼 설치 도구(부품 번호 G1099-20030)와 함께 사용하면 사이드 도어를 열지 않고 컬럼을 MS에 설치할 수 있습니다.

Gold-plated Flexible Metal 페룰은 비활성이고 신뢰할 수 있는 뛰어난 밀봉 성능을 제공합니다. CFT(PUU) 연결부에서 미세 누출을 방지하고 GC/TQ의 고감도를 유지시켜 줍니다.



그림 6. 주입구용 자체 잠금 고리 컬럼 너트(A), MS 이송 라인 연결부(B), gold-plated flexible metal 페룰(C).

시스템의 누출 없는 상태를 확인하기 위해 공기/물 점검 또는 autotune 리포트를 평가해 MS에서 얼마나 많은 누출을 감지하는지를 결정하는 경우가 많습니다. 그러나 이러한 접근법은 누출 원인을 식별하는 데 도움이 되지 않습니다. 또한, 사용자 연결부에 존재할 수 있는 이러한 미세 누출을 놓칠 수 있습니다.

새로운 누출 테스트 기능은 MassHunter Data Acquisition 10.2 이상이 설치된 7000E 및 7010C GC/TQ에서 사용할 수 있습니다. 누출 테스트를 통해 누출 원인을 식별하고 규모를 모니터링할 수 있습니다. 이 도구는 에어 더스터와 같은 누출 테스트 가스의 이온을 포함해 최대 10개의 사용자 지정 이온(그림 7A)을 모니터링합니다 ( $m/z$  69 및 83, 그림 7B). 이 도구를 사용해 EIC 및 TIC를 포함하는 다음과 같은 크로마토그램을 만듭니다(그림 7C).

## 온도 프로그래밍 멀티모드 주입구(MMI)를 사용해 주입 최적화

GC 주입구에서 시료를 효과적으로 휘발하는 것은 성공적인 GC/MS 분석에 매우 중요한 부분입니다. Captafol, captan, dicofol, folpet 및 deltamethrin과 같은 일부 농약은 열적으로 가장 불안정한 것으로 알려져 있습니다. 주입하는 동안 열 분해가 발생할 것으로 예상됩니다. 60°C의 낮은 온도에서 주입을 시작해 280°C까지 온도를 올리면 모든 표적 분석물질이 휘발될 뿐만 아니라 GC 컬럼 주입 시 화학적 무결성을 유지합니다. 이뿐만 아니라 주입구 온도를 프로그래밍하는 기능을 사용해 실행 후 백플러시하는 동안 310°C까지 주입구 온도를 더 높일 수 있습니다. 이러한 가열을 통해 시스템이 주입구에 남아 있을 수 있는 모든 매트릭스 잔여물을 베이크아웃할 수 있습니다.

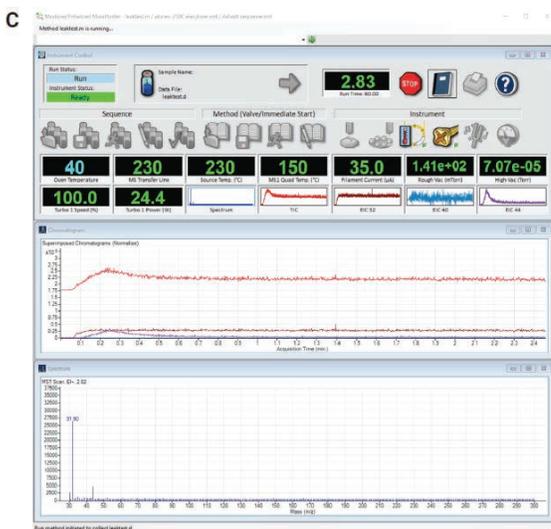
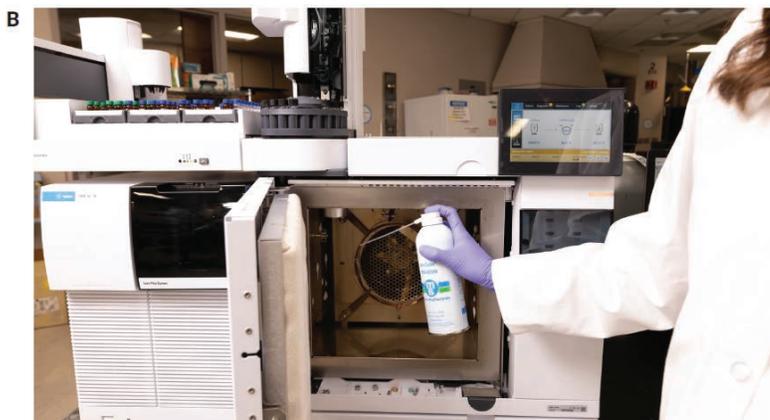
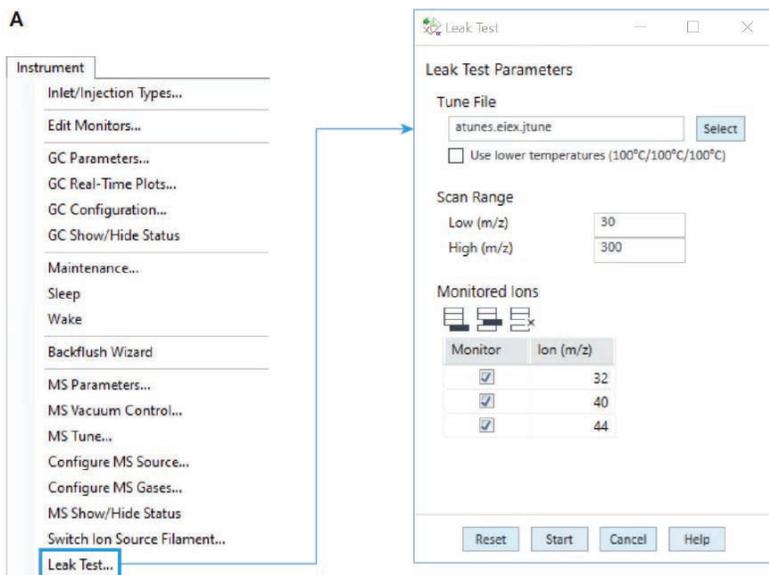


그림 7. 사용자가 지정한 이온을 모니터링해 누출 원인 및 누출 양을 식별하게 해주는 새로운 누출 테스트 도구.

온도 프로그래밍 주입과 Ultra Inert 2mm 딥플 라이너를 함께 사용하면 복잡한 호두 매트릭스에 함유된 deltamethrin과 같은 까다로운 농약에 대해서도 감도가 높습니다. 그림 8A는 7000E 및 7010C GC/TQ를 사용하고 0.5ppb일 때 호두에서 MRL이 규정된 농약인 deltamethrin의 감응을

보여줍니다. 7010C GC/TQ에는 높은 감도로 신호 대 잡음비(S/N)를 높이는 HES가 장착되어 있습니다.

Pentachloronitrobenzene은 다양한 식품에서 GC/MS를 사용해 일반적으로 분석하는 농약으로 많은 야채 및 과일 (작물 그룹 8 과일 채소 그룹), 땅콩 및

대두 종자에서 20ppb~1ppm의 범위에서 변하는 MRL이 규정되어 있습니다.<sup>8</sup> Pentachloronitrobenzene은 LC/MS 분석 시 문제가 되기 때문에 GC/MS 분석 기법을 선택합니다. 그림 8B는 7000E 및 7010C를 사용했을 때 호두 추출물에 함유된 pentachloronitrobenzene에 대한 선택적인 MRM 전이 크로마토그램을 보여줍니다.

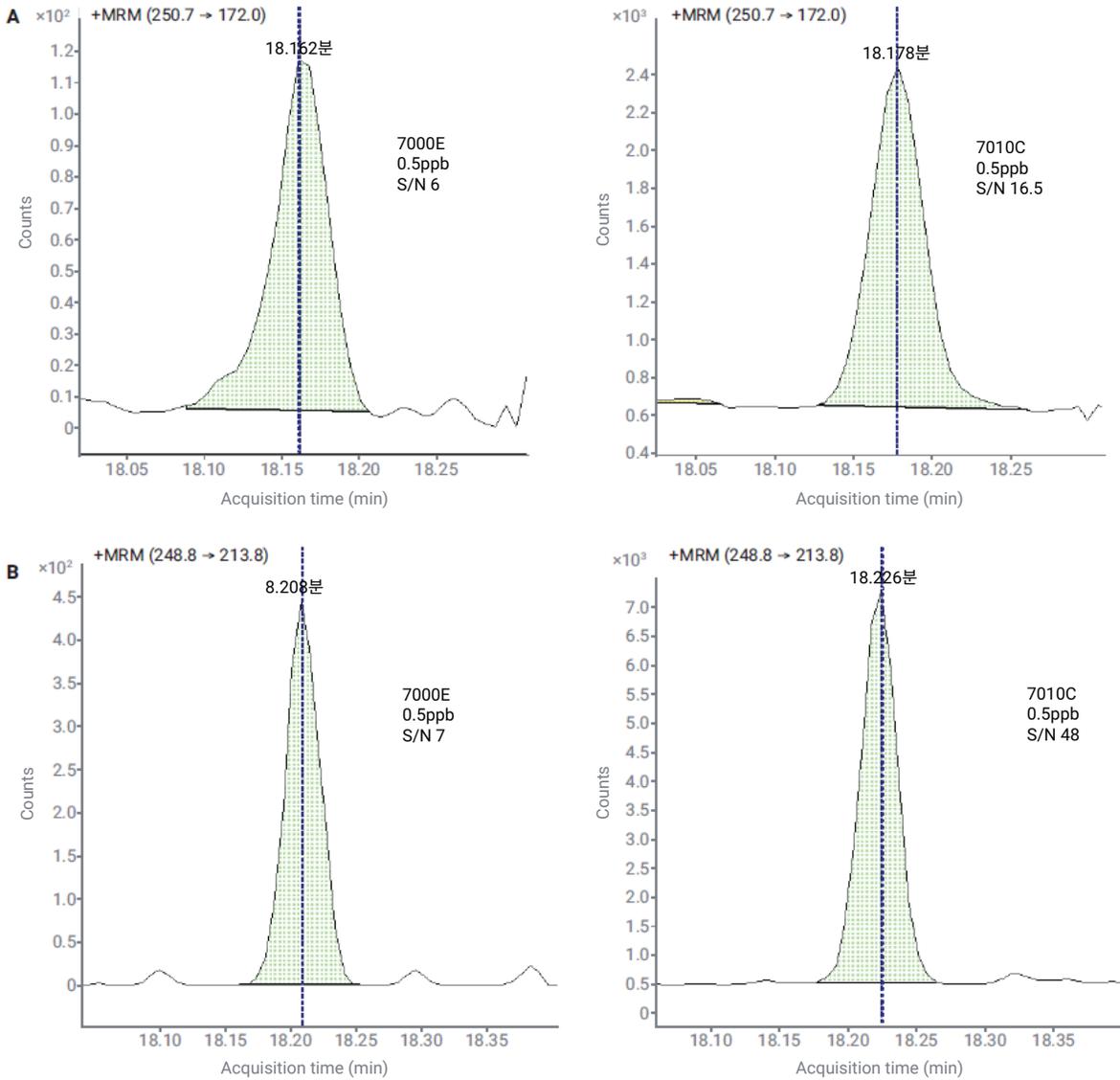


그림 8. 7000E 및 7010C GC/TQ를 사용해 분석한 호두 추출물의 0.5ppb 수준에서 deltamethrin(A) 및 pentachloronitrobenzene(B)의 MRM 크로마토그램.

**7000E 및 7010C GC/TQ를 사용했을 때 넓은 측정 범위에서의 검량 성능**

식품의 다성분 잔류물질 분석에서 가장 큰 문제는 농약에 대해 규정된 MRL이 넓은 범위에서 달라지기 때문에 원치 않는 시료 재주입이 필요할 수 있다는 점입니다. 검량 범위가 넓으면 시료 희석 및 분석 반복의 필요성을 크게 줄일 수 있습니다.

Bifenthrin의 경우 시금치, 호두 및 카이엔 고추의 MRL이 각각 200, 50, 500ppb로 규정되었습니다. 그림 9는 시금치의 경우 0.1~1,000ppb( $R^2 = 0.996$ )의 검량 범위, 호두의 경우 0.1~5,000ppb ( $R^2 = 0.991$ )의 검량 범위, 카이엔 고추의 경우 0.1~5,000ppb( $R^2 = 0.995$ )의 검량 범위에서 7000E를 사용해 수집한 선형 검량선(규정된 MRL 값 포함)을 보여줍니다.

농약에 대한 MRL은 다양한 식품에서뿐만 아니라 하나의 식품에서 규제되는 다양한 농약에 대해서도 많이 다릅니다. 예를 들어, pyriproxyfen 및 fludioxonil은 시금치에서 모니터링되고 MRL은 각각 3,000 및 10ppb입니다. 그림 10A는 7000E GC/TQ가 시금치 추출물에 함유된 pyriproxyfen 및 fludioxonil 모두에서 선형 검량 성능을 0.1~5,000ppb로 유지하는 동시에 낮은 농도에서도 우수한 정확성을 나타냈음을 보여줍니다(fludioxonil 검량 확대 이미지 참조).

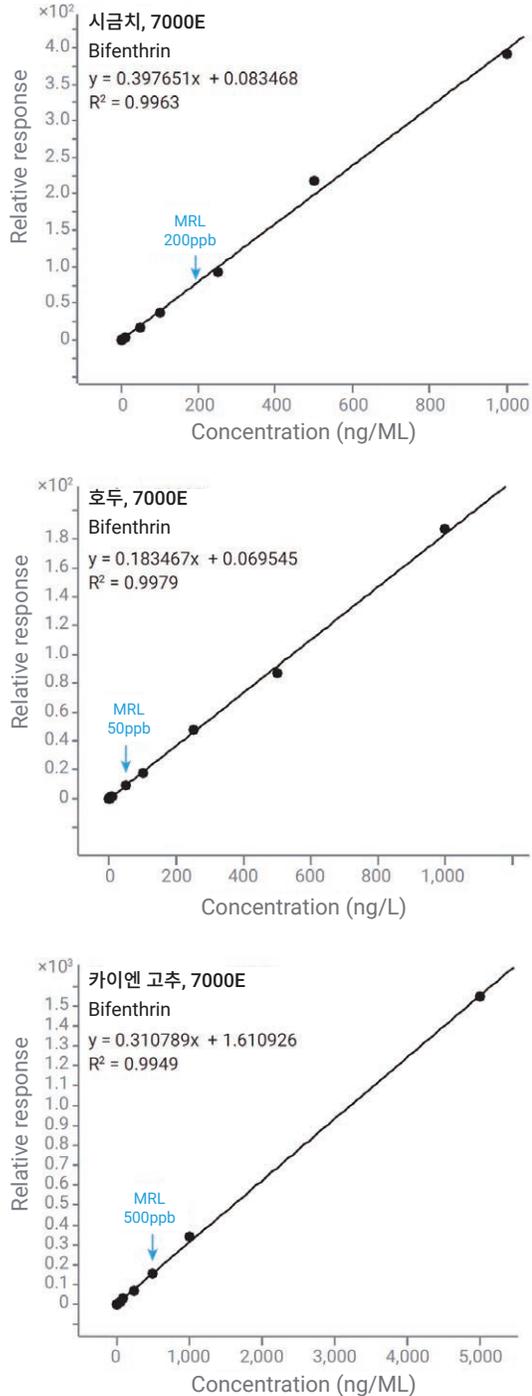


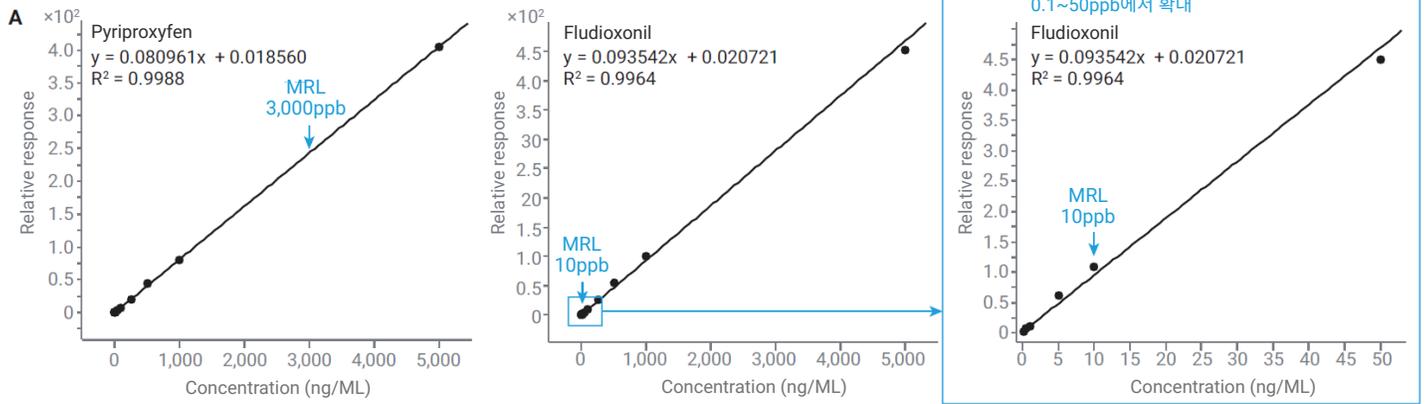
그림 9. 7000E GC/TQ를 사용했을 때 시금치, 호두 및 카이엔 고추 추출물에 함유된 bifenthrin에 대한 매트릭스 일치된 검량선.

그림 10B에서 확인할 수 있는 것처럼, 7010C GC/TQ를 사용하면 두 가지 농약 모두에 대해 넓은 범위(0.1~1,000ppb)에서 선형 검량선을 얻을 수 있습니다. 하지만, 7010C의 측정 범위에는 3,000ppb의

MRL에서 pyriproxyfen의 정확한 정량을 수용하기 위해 희석된 시료를 추가로 주입해야 합니다. Pyriproxyfen 및 fludioxonil에 대해 7010C로 얻은 검량 범위의 상한은 7000E의 상한보다 낮지만,

7010C는 더 낮은 농도에서 더 높은 감도를 제공합니다. 이는 그림 10C에서 확인할 수 있으며, 규정된 MRL이 더 낮은 식품에 함유된 이러한 농약 분석에 매우 중요할 수 있습니다.

시금치, 7000E



시금치, 7010C

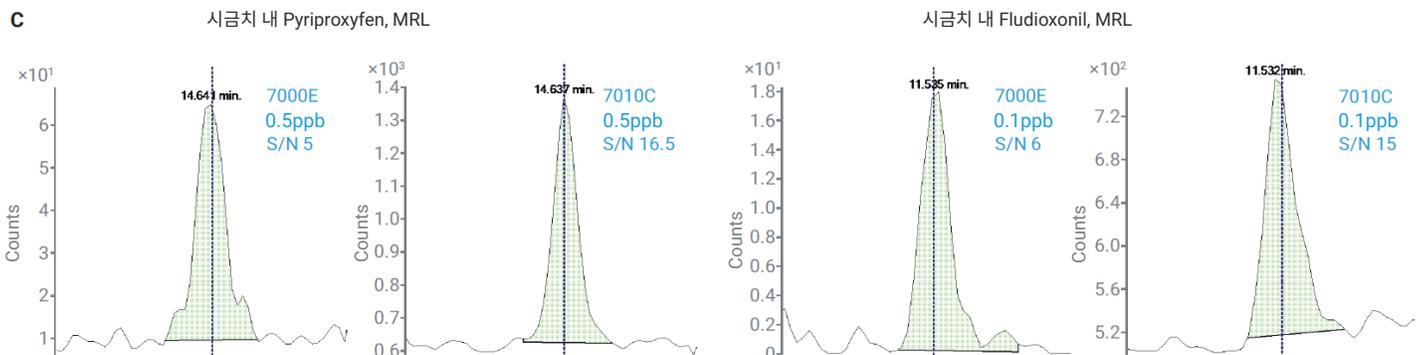
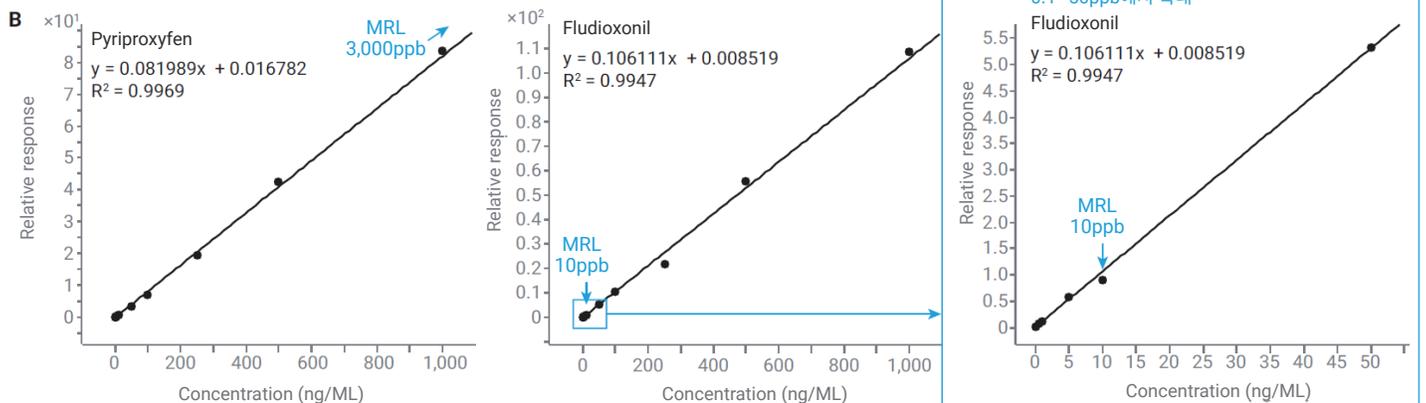


그림 10. 7000E GC/TQ(A) 및 7010C GC/TQ(B)를 사용했을 때 시금치 QuEChERS 추출물에 함유된 pyriproxyfen 및 fludioxonil에 대한 매트릭스 일치된 검량선, 7000E 및 7010C GC/TQ(C)를 사용해 분석한 시금치 QuEChERS 추출물의 0.5 및 0.1ppb 수준에서 pyriproxyfen 및 fludioxonil에 대한 MRM 크로마토그램.

또한, MRL이 1,000ppb 이상인 시료는 7010C GC/TQ를 사용해 분석하기 전에 추가로 희석할 수 있습니다. HES를 사용해 얻은 우수한 감도 덕분에 희석된 시료에서도 낮은 LOQ를 유지하는 동시에 정밀한 정량이 가능합니다. 또한 희석 시료를 주입하면 유지보수가 필요하지 않은 작동 시간이 증가하고, GC 주입구 라이너를 교체하기 전에 수행할 수 있는 주입의 수가 증가합니다.

그림 11은 7000E 및 7010C GC/TQ 시스템을 사용해 시금치, 호두 및 카이엔 고추 추출물에서 분석한 203개 농약에 대한 검량 성능을 요약해 보여줍니다. 그래프는 검량 상관 계수  $R^2 > 0.99$ , 검량 피팅(선형 또는 이차) 및 검량 범위를 포함해 화합물의 수를 보여줍니다.

예상대로 분석물질당 1ng를 초과하지 않는 HES에 대한 권장 로딩을 고려하면 7010C에 대한 검량 상한 값은 7000E와 비교했을 때 더 낮습니다(1,000ppb 대 5,000ppb). 그러나 7010C로 얻은 검량 범위는 최대 10,000이었고 대부분의 분석 대상 화합물에 선형 피팅이 나타났습니다. HES가 장착된 7010C GC/TQ의 우수한 감도 덕분에 낮은 농도에서도 신호 대 잡음비(S/N)가 높았으며, 0.1ppb 이하의 농도에서도 정확한 정량이 가능했습니다. 하지만, 관심 대상 식품에서 규제되는 농약에 대한 MRL에는 sub-0.1ppb 정량이 요구되지 않기 때문에 이 연구에서는 필요하지 않았습니다. 또한, MRL이 1,000ppb 이상인 시료는 7010C GC/TQ를 사용해 분석하기 전에 추가로 희석할 수 있습니다. HES를 사용하면 희석 시료에서도 LOQ 수준에서 높은 감도를 유지할 수 있습니다.

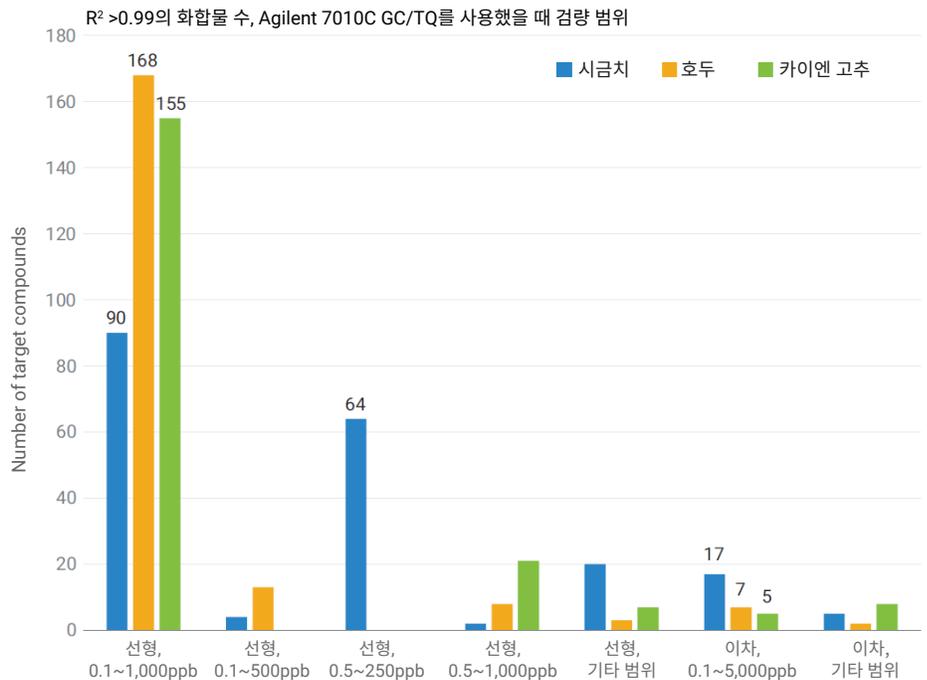
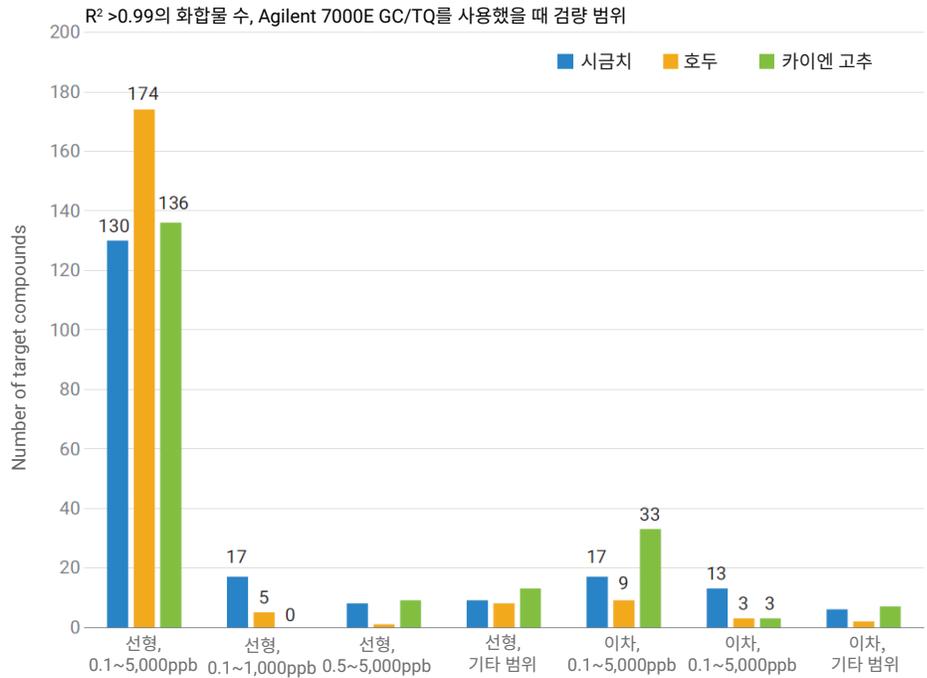


그림 11. 7000E 및 7010C GC/TQ를 사용했을 때 시금치에 함유된 203개 농약에 대한 검량 성능. 이 그래프는 화합물의 수와 검량 범위를 보여줍니다.

## 결론

이 응용 자료에서는 시금치, 호두 및 카이엔 고추를 포함해 까다로운 식품 매트릭스에 함유된 203개 농약에 적용되는 Agilent 8890/7000E 및 8890/7010C QQQ GC/MS 시스템 분석 및 시료 전처리에서 다섯 가지 모범 사례를 설명했습니다. 이러한 모범사례에는 다음이 포함되었습니다.

- 기존의 Agilent QuEChERS 추출 후 새롭게 개선된 Agilent Captiva EMR 패스스루 클린업을 사용해 실현하는 간소화되고 개선된 시료 전처리
- 전체 스캔 데이터 수집 모드에서 이온화원 내 매트릭스 로딩 평가
- Midcolumn 백플러싱
- 자체 잠금 고리 컬럼 너트 및 CFT gold-plated flexible metal 페룰을 사용해 누출 없는 GC/QQQ 시스템
- 2mm 딥플 라이너(유리솜 없음)가 장착된 온도 프로그래밍 멀티모드 주입구 사용

결과 분석법을 사용해 최대 10,000의 넓은 측정 범위에서 우수한 검량 성능 보장 7000E 및 7010C를 사용했을 때 대부분의 화합물에 대한 검량 성능은 각각 0.1~5,000ppb 및 0.1~1,000ppb로 넓었습니다. 7010C는 우수한 감도로 더 낮은 농도에서 더 높은 신호 대 잡음비를 나타냈습니다. 고감도와 넓은 측정 범위 덕분에 7000E 및 7010C는 색소가 많이 함유된 매트릭스와 기름기가 있는 복잡한 매트릭스를 포함해 다양한 식료품에서 MRL로 농약을 분석하는 데 이상적인 도구입니다.

## 참고 문헌

1. Setting Tolerances for Pesticide Residues in Foods, US EPA <https://www.epa.gov/pesticide-tolerances/setting-tolerances-pesticide-residues-foods>. Accessed on April 28th, **2022**.
2. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity), US EPA. December 12, 2012. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/tolerances-commodity.pdf> Accessed on April 28th, **2022**.

3. Andrianova, A.; Quimby, B.; Zhao, L. A 10분 동안 시금치 내 203가지 농약에 대한 빠르고 강력한 GC/MS/MS 분석 *Agilent Technologies* 응용 자료, 발행 번호 5994-4967KO, **2022**.
4. Andrianova, A.; Quimby, B. 준휘발성 유기 화합물의 전체 스캔 정량 분석: SVOC 분석을 위한 전체 스캔 데이터 수집에서의 Agilent 7000D GC/TQ의 성능 평가 *Agilent Technologies* 응용 자료, 발행 번호 5994-3859KO, **2021**.
5. Fritz, B. Agilent 8890 GC 시스템에서 백플러시를 위한 PSD 이용. *Agilent Technologies* 응용 자료, 발행 번호 5994-0550KO, **2018**.
6. Self Tightening Column Nut Installation – Inlet & Detectors. <https://www.agilent.com/en/video/stcn-inlet-detector> Accessed on May 2nd, **2022**.
7. Self Tightening Column Nut Installation – MS Interface. <https://www.agilent.com/en/video/stcn-mass-spec> Accessed on May 2nd, 2022.
8. 40 CFR § 180.291 - Pentachloronitrobenzene; Tolerance for Residues. <https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.291> Accessed on May 2nd, **2022**.

## 부록 1

이 연구에서 분석한 화합물 및 관찰된 머무름 시간.

화학명	머무름 시간 (분)	화학명	머무름 시간 (분)	화학명	머무름 시간 (분)
Allidochlor	4.893	Pyrimethanil	8.282	DCPA(Dacthal, Chlorthal-dimethyl)	10.062
Dichlorobenzonitrile, 2,6-	5.244	Diazinon	8.291	Fenson	10.201
Biphenyl	5.423	Fluchloralin	8.326	Diphenamid	10.288
Mevinphos, E-	5.597	Disulfoton	8.427	Bromophos	10.297
3,4-Dichloroaniline	5.708	Tefluthrin	8.431	Pirimiphos-ethyl	10.304
Pebulate	5.803	Terbacil	8.432	Isopropalin	10.358
Etridiazole	5.833	BHC- <i>delta</i>	8.504	Cyprodinil	10.407
cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	5.966	Isazofos	8.527	MGK-264	10.443
N-(2,4-dimethylphenyl)formamide	5.973	Triallate	8.569	Isodrin	10.455
Methacrifos	6.055	Chlorothalonil	8.584	Metazachlor	10.532
Chloroneb	6.136	Endosulfan ether	8.857	Pendimethalin	10.535
2-Phenylphenol	6.246	Pentachloroaniline	8.913	Penconazole	10.562
Pentachlorobenzene	6.343	Propanil	8.942	Chlozolate	10.584
Propachlor	6.888	Dimethachlor	8.996	Heptachlor exo-epoxide	10.621
Tecnazene	6.889	Acetochlor	9.093	Tolyfluanid	10.646
Diphenylamine	6.959	Vinclozolin	9.115	Allethrin	10.648
Cycloate	7.043	Transfluthrin	9.129	Fipronil	10.662
2,3,5,6-Tetrachloroaniline	7.059	Parathion-methyl	9.145	Chlorfenvinphos	10.676
Chlorpropham	7.102	Chlorpyrifos-methyl	9.146	Bromfenvinfos-methyl	10.683
Ethalfuralin	7.139	Tolclofos-methyl	9.233	Captan	10.732
Trifluralin	7.245	Alachlor	9.263	Triadimenol	10.746
Benfluralin	7.279	Propisochlor	9.333	Quinalphos	10.747
Sulfotep	7.376	Heptachlor	9.336	Triflumizole	10.77
Diallate I	7.481	Metalaxyl	9.337	Folpet	10.847
Phorate	7.498	Ronnel	9.396	Procymidone	10.858
BHC- <i>alpha</i> (benzene hexachloride)	7.636	Prodiamine	9.556	Chlorbenside	10.918
Hexachlorobenzene	7.768	Fenitrothion	9.596	Bromophos-ethyl	11.041
Dichloran	7.798	Pirimiphos-methyl	9.598	Chlordane- <i>trans</i>	11.043
Pentachloroanisole	7.823	Linuron	9.668	DDE-o,p'	11.09
Atrazine	7.885	Malathion	9.743	Paclobutrazol	11.106
Clomazone	7.982	Pentachlorothioanisole	9.758	Tetrachlorvinphos	11.169
BHC-beta	8.025	Dichlofluanid	9.764	Endosulfan I ( <i>alpha</i> isomer)	11.273
Profluralin	8.117	Metolachlor	9.902	Chlordane- <i>cis</i>	11.305
Terbutylazine	8.119	Anthraquinone	9.916	Flutriafol	11.322
BHC-gamma (Lindane, <i>gamma</i> HCH)	8.146	Fenthion	9.928	Fenamiphos	11.355
Terbufos	8.159	Aldrin	9.942	Chlorfenson	11.382
Propyzamide	8.175	Chlorpyrifos	9.964	Nonachlor, <i>trans</i> -	11.392
Pentachloronitrobenzene	8.219	Parathion	9.98	Bromfenvinfos	11.4
Fonofos	8.251	Triadimefon	10.011	Flutolanil	11.402
Pentachlorobenzonitrile	8.259	Dichlorobenzophenone, 4,4'-	10.033	Iodofenphos	11.479

화학명	머무름 시간 (분)	화학명	머무름 시간 (분)	화학명	머무름 시간 (분)
Prothiofos	11.514	Carbophenothion	12.849	Phenothrin I	14.334
Fludioxonil	11.556	Carfentrazone-ethyl	12.851	Tetradifon	14.445
Profenofos	11.56	Methoxychlor olefin	12.865	Phosalone	14.61
Pretilachlor	11.592	Edifenphos	12.949	Azinphos-methyl	14.64
DDE-p,p'	11.637	Norflurazon	12.964	Pyriproxyfen	14.662
Tricyclazole	11.645	Lenacil	12.976	Leptophos	14.666
Oxadiazon	11.659	Endosulfan sulfate	13.04	Cyhalothrin ( <i>Lambda</i> )	14.731
Dieldrin	11.73	DDT-p,p'	13.054	Mirex	14.898
Oxyfluorfen	11.737	Hexazinone	13.23	Acrinathrin	15.076
Myclobutanil	11.747	Methoxychlor, o,p'-	13.241	Fenarimol	15.121
DDD-o,p'	11.799	Tebuconazole	13.294	Pyrazophos	15.168
Flusilazole	11.8	Propargite	13.352	Azinphos-ethyl	15.252
Bupirimate	11.831	Piperonyl butoxide	13.404	Pyraclufos	15.303
Fluazifop-p-butyl	12.007	Resmethrin	13.44	Permethrin, (1R)-cis-	15.656
Nitrofen	12.023	Captafol	13.466	Permethrin, (1R)-trans-	15.772
Ethylan	12.063	Nitralin	13.563	Pyridaben	15.807
Chlorfenapyr	12.064	Iprodione	13.726	Fluquinconazole	15.895
Endrin	12.127	Tetramethrin I	13.836	Coumaphos	15.902
Chlorobenzilate	12.194	Pyridaphenthion	13.838	Prochloraz	15.958
Endosulfan II(beta isomer)	12.291	Endrin ketone	13.898	Cyfluthrin I	16.207
DDD-p,p'	12.383	Phosmet	13.931	Cypermethrin I	16.421
Ethion	12.453	Bromopropylate	13.952	Flucythrinate I	16.75
DDT-o,p'	12.457	EPN	13.955	Ethofenprox	16.829
Chlorthiophos	12.503	Bifenthrin	13.956	Fluridone	17.034
Nonachlor, cis-	12.508	Methoxychlor, p,p'-	14.062	Fenvalerate I	17.459
Endrin aldehyde	12.618	Fenpropathrin	14.077	Fluvalinate-tau I	17.646
Sulprofos	12.669	Tebufenpyrad	14.142	Deltamethrin	18.177
Triazophos	12.674				

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

DE10556921

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2022  
2022년 9월 13일 한국에서 인쇄  
5994-4965KO

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](mailto:korea-inquiry_lsca@agilent.com)

