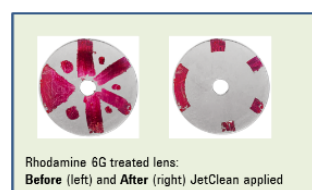


서론

오늘날의 고처리량 식품 실험실에서는 믿을 수 있고 적시적인 다양한 식품 시료의 잔류 농약 분석을 필요로 합니다. 분석 기기의 최고 생산성을 성취하기 위해 JetClean 자동 세척 이온화원을 성공적으로 잔류 농약 분석에 적용함으로써, 수동 이온화원 세척의 필요성을 대폭 줄이고 GC/MS 시스템의 시료 처리량을 향상하였습니다.

이와 유사하게, LC/MS 시스템에 StreamSelect(SS) 구성을 적용하면 MS의 유휴 시간을 제거하여 LC/MS 시스템 처리량을 높일 수 있습니다. JetClean과 StreamSelect의 작동은 모두 MassHunter SW를 이용해 자동으로 실행됩니다.

GC/MS 시스템의 JetClean 자동 세척 이온화원은 수동 이온화원 세척의 필요성을 크게 낮추거나 제거하고, 수 개월 동안의 작업에 일관된 결과를 보장합니다. JetClean은 기기의 연간 “가동 시간” 일수를 늘려주고, 수동 이온화원 세척 필요성을 제거/감소하여 작업자의 시간을 절약해줍니다. JetClean은 자동으로 일정량의 수소를 도입하여 매트릭스 침적물 축적을 방지하거나 제거합니다.



JetClean의 유효성은 위의 그림을 통해 설명되었습니다. Extractor 렌즈에는 대량의 Sharpie 펜 마커로 심각한 Rhodamine 6 "오염"을 생성하도록 하여, 대량의(heavy) 매트릭스 시료 분석 시 정상적인 작동 과정에서 볼 수 있는 침적물 축적을 모사하였습니다. 자동으로 세척 주기를 시작한 후, 정밀하게 제어된 수소 흐름을 활용하여 사람의 개입 없이 렌즈에서 침적물을 제거하였습니다.

JetClean을 이용한 분석은 분석 완료 후에만 JetClean을 실행할 수 있는 완전한 비활성 환경에서 수행될 수 있습니다. 이것은 "Clean Only" 모드의 작동입니다. JetClean은 또한 "Acquire and Clean mode"를 사용해 세척과 분석을 동시에 수행할 수 있으며, 이 경우 수소는 스펙트럼 이상 현상을 제한할 수 있는 작은 부피로 지속적으로 이온화원에 유입됩니다.

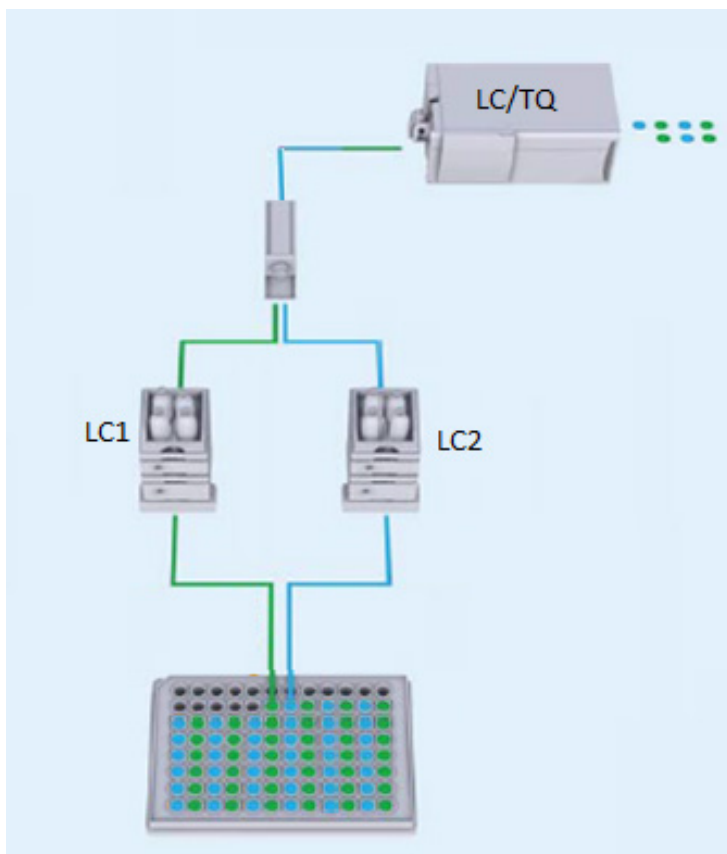
LC/MS 시스템에서의 StreamSelect 작동

식품 추출물의 LC/MS 분석 과정 동안, 시스템의 가장 비싼 구성 요소인 MS 검출기는 유휴 상태이며, 컬럼은 재생 또는 주입 시작 이후 첫 번째 분석물질의 용리를 기다리는 상태입니다.

StreamSelect는 2개 LC 시스템을 동일한 MS에 연결되도록 편리하게 통합하여 검출기를 최대한 활용하고 시료 처리량을 향상시킵니다.

MassHunter StreamSelect 소프트웨어는 모든 HPLC 및 질량 분석기 구성 요소 사이의 직접적인 통신을 유지합니다. 소프트웨어는 모든 LC 기능과 MS 수집을 원활하게 조합하여 다음과 같은 기능을 제공합니다.

- 각 개별 LC로부터 MS까지, 시료를 정확하게 추적
- MS 데이터 파일의 잘못된 식별 제거
- 향상된 시료 처리/희석
- 지능형 오류 처리



직관적인 자동화 소프트웨어는 시스템을 제어하고 처리량을 크게 향상시킵니다.

실험 - JetClean

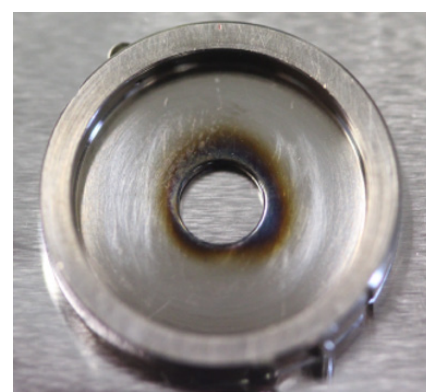
JetClean 작동은 2개의 구성으로 테스트되었습니다.

	7000D	7010
GC	7890	7890
주입 부피	2µL	2µL
이온화원	Extractor Plus, 9mm extractor	고효율
JetClean	수집 및 세척 모드, 400µl H ₂	Clean only 모드, 각 분석의 마지막 단계에서 컬럼 "배이크아웃" 과정 중 2분간 700µl/분
프로토콜	일본 프로토콜 ¹	SANTE 가이드라인 ²
검량	분석물질 보호제 기반 용매; 1- 200ppb, 외부 표준물질	분석물질 보호제와 매트릭스 매칭; 0.1-250ppb, 내부 표준물질
매트릭스	시금치	근대, 사과, 자두, 고추, 시금치
농약의 수	200종 이상	200종 이상

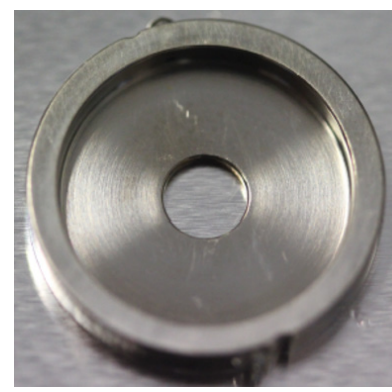
결과 및 토의

JetClean의 사용은 수집 및 세척 모드의 7000, Clean Only 모드에서 7010 등 2개 시스템에서 모두 이온화원 세척 사이의 시간을 크게 늘렸습니다. 매트릭스 매칭 없이 외부 검량 모드 사용 시에도 10ppb 농도의 15개 시금치 시료는 검량 범위 1-200ppb에서 0.9997의 평균 R² 및 3.3%의 RSD 정밀도를 나타냈습니다. 시금치 시료의 전체적인 정확도는 109%이었으며, 90% 이상의 분석물질은 90~125% 범위에 있었습니다.

시각적 비교를 위해, 아래에 동일 유형의 시료를 분석한 2개 시스템의 렌즈 사진을 보여주었습니다. 하나는 표준 시스템이고 다른 하나는 JetClean을 장착한 시스템이며, 작동 모드는 수집 및 세척 모드였습니다. 일단 표준 시스템에서의 QC 결과가 떨어지기 시작하면 두 시스템은 모두 세척을 위해 차단되었습니다. 사진에서 볼 수 있듯이, 표준 시스템은 렌즈 개구 주변에 dark ring을 생성하는 일반적인 침적물이 나타나고, 이는 비일관성 감응을 초래하였습니다. JetClean을 갖춘 시스템은 여전히 QC 기준을 충족시켰으며, JetClean이 침적물을 제거하였기에 렌즈 표면에는 오염물이 전혀 없었습니다.



JetClean 미사용



JetClean 사용

동일한 수와 유형의 시료를 분석한 후의 표준 및 JetClean 탑재 시스템의 렌즈 사진

결론

JetClean을 활용함으로써 QC 요건을 유지하며, 수동 이온화원 세척 필요성을 현저히 줄여, 유지보수와 재검량을 위한 기기 가동 중단 시간을 감소시키고 생산성을 향상시켰습니다. JetClean의 장점은 한 사용자의 말을 통해 가장 잘 요약될 수 있습니다.

"우리는 작업 농도 범위 0.1~250ppb(바이알 내)에서 내부 표준물질, 분석물질 보호제 및 고효율 이온화원을 이용해 다양한 식품 추출물, 예를 들어 근대, 사과, 자두, 고추 및 시금치 내의 EN QuEChERS를 분석하였습니다. JetClean 미사용 시, 200~300 회의 매트릭스 분석 후 수동 이온화원 세척이 필요했습니다. 각 분석 후 JetClean을 사용한 결과, 600~900 회의 매트릭스 분석 후에만 수동 세척이 필요하였으며, 따라서 기기 가동 시간이 몇 배로 늘어나고 관련 비용도 절약되었습니다." Klaus Wilmers 박사, 화학 및 수의학 분석 기관, 독일 문스터.

참고문헌:

1. Analytical Methods for Residual Compositional Substances, Department of Food Safety Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2006
2. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residue analysis in food and feed", Document SANTE/11945/2015
3. Improved LC/MS/MS Pesticide Multiresidue Analysis Using Triggered MRM and Online Dilution, Agilent Application note 5991-7193EN, 2017

실험 - StreamSelect

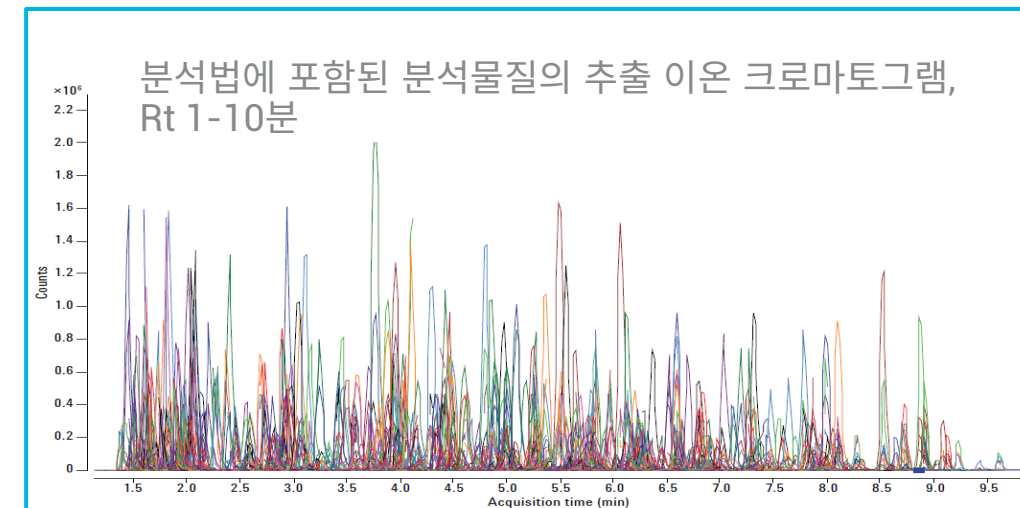
StreamSelect를 장착한 LC/MS 시스템. 시료 전처리기는 AOAC Int. Official 분석법 2007.01에 기반하여 세척 과정 없이 acetate 완충액 QuEChERS 추출 및 분배 단계를 이용해 수행되었습니다. Agilent 1290 Infinity II LC 시스템과 Agilent 6490 Triple Quadrupole LC/MS 검출기를 이용하여 짧은 분석 시간 내에 400종이 넘는 전 세계의 중요한 농약을 분석하였습니다. 이동상 그라디언트는 최적의 분리를 제공하기 위해 최적화되었습니다. LC 시스템은 온라인 희석 설정을 사용함으로써, 조기 용리되는 (보다 극성인) 분석물질의 우수한 피크 모양을 보증합니다. 결과적으로 주입 과정 전, 수용성 완충액/용액으로 희석하지 않고 직접 acetonitrile 추출물(QuEChERS 기반 추출물 사용)을 주입합니다.

Binary 및 quaternary 펄스를 이용한 온라인 희석 및 최적화된 분리

시간 (분)	Binary A (%) 10mM ammonium formate in water + 0.1% formic acid	Binary B (%) 10mM ammonium formate in methanol/water (99:1, v/v) + 0.1% formic acid	Binary 유속 (mL/분)	Quaternary A (%) 10mM ammonium formate in water-methanol(98:2, v/v) + 0.1% formic acid	Quaternary 유속 (mL/분)	총 유속 (mL/분)
0.00	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.20	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.21	100	0	0.5	100	0.5	1.0
0.40	100	0	0.5	100	0.0	0.5
0.50	50	50	0.5	100	0.0	0.5
2.50	45	55	0.5	100	0.0	0.5
5.50	25	75	0.5	100	0.0	0.5
7.50	15	85	0.5	100	0.0	0.5
8.30	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.00	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.10	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.80	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.9	100	0	0.1	100	0.5	0.6

매트릭스 매칭 표준물질(일반적으로 추출물 내 0.001~0.050µg/mL에 해당)을 전처리하였습니다. 정밀도와 정확도는 0.01, 0.02 또는 0.05mg/kg에서 5회에 걸쳐 반복 테스트되었습니다. 전체 분석 조건은 참고문헌을 참조하십시오³.

결과 및 토의



분석의 총 주기 시간(LC)은 15분이나, MS 수집 시간은 단 9분입니다. StreamSelect는 MS를 충분히 활용하여 2개의 LC 스트림으로부터 시료의 엇갈린 주입을 가능케 하였습니다. 표준 시스템을 이용하면 4개 시료를 1시간 내에 분석할 수 있지만, StreamSelect를 이용하면 거의 6개 시료의 분석을 완성할 수 있어 생산성을 현저하게 향상시켰습니다.

15min		30 min		45 min	
HPCL Run time 15 min. Sample 1		HPCL Run time 15 min. Sample 2		HPCL Run time 15 minutes Sample 3	
MS Run time 9 minutes	IDLE MS time	MS Run time 9 minutes	IDLE MS time	MS Run time 9 minutes	IDLE MS Time
Sample 1	6 min	Sample 2	6 min	Sample 3	6 min

표준 LC/MS 시스템 타임라인

15min		30 min		45 min	
HPCL System A: Run time 15 min. Sample 1		HPCL System A: Run time 15 min. Sample 3		System A Sample 5	
MS Run time 9 minutes	MS Run time 9 minutes	MS Run time 9 minutes	MS Run time 9 minutes	MS Run time 9 minutes	MS Run time 9 min
Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	
HPCL System B: Run time 15 min. Sample 2		HPCL System A: Run time 15 min. Sample 4			

StreamSelect LC/MS 시스템 타임라인

대부분의 분석물질-매트릭스 조합에서 0.01mg/kg의 정량 한계(LOQ)를 성취하였습니다. 6490MS의 탁월한 감도는 쉬운 온라인 희석 설정을 가능하게 하였으며 우수한 피크 모양과 극성이 보다 강한 분석물질의 조기 용리 머무름을 제공하였습니다.

결론

StreamSelect를 갖춘 LC/TQ 시스템의 생산성은 35% 향상되었습니다. 위의 분석법에 기반한 StreamSelect는 8시간 동안 표준 시스템보다 12개 시료를 더 분석할 수 있습니다. StreamSelect 시스템은 단일 스트림 분석을 위해 개발된 동일한 분리 및 검출 프로토콜을 사용하고 여러 샘플 유형/매트릭스에 대해 밸리데이션을 거쳤습니다. 생성된 결과는 성공적으로 SANTE 가이드라인 및 기준을 충족시켰습니다.