

## 딸기 내 잔류 농약의 신속 자동 추출



### Abstract

QuEChERS법은 다양한 식품 시료 중 잔류 농약 성분의 추출 및 정제에 있어 표준으로 사용되고 있다. 그러나 안타깝게도 이러한 전처리 가정은 수동의 여러 처리 단계를 거치기 때문에, 긴 처리 시간과 실험 오차를 수반한다. 그리고 다양한 매트릭스와 농약 성분만큼 다양한 QuEChERS 키트가 존재하는데, 이 때 얼마나 적합한 키트를 사용하는지의 여부가 전체 전처리 결과에 큰 영향을 미친다. 본 응용자료에서는 습식 및 건식 식품 시료의 정제 역할의 Q-Matrix Hydra 흡착제와 함께 자동 추출 시스템인 EDGE에 대해 기재하였다. EDGE는 전통적인 QuEChERS법과 동일한 회수율을 나타내면서 시료의 린싱, 여과, 시스템 세척을 자동으로 수행하였다.

### Introduction

소비자로서 우리는 섭취하는 음식에 농약, 충전제 및 포장으로부터 유출될 수 있는 어떠한 유해성분이 들어있는지에 대해 알고 싶어하고, 제조업체로서 우리는 제품이 안전하고, 허용 수준 내 오염 물질이 존재하는지 확인해야 한다. 잔류 농약 노출의 장기적인 영향은 문서로 잘 정리되어 있고, 우리는 잔류 농약 분석의 중요성을 잘 인지하고 있다. QuEChERS법은 농약 분석에 있어 매우 일반적인 방법이지만, 개선의 여지는 있다. 자동화된 방식으로 더 짧은 시간에 보다 완벽한 추출을 달성하는 것은 수년간 식품제조업체의 공통적인 요청사항이었다. 계속해서 검출 한계는 낮아지고, 요구하는 제품 생산 시간은 짧아지면서 보다 빠르고 효율적인 추출 방법을 필요로 한다. 본 응용자료는 QuEChERS와 EDGE 자동 용매 추출 기술을 비교하였다. QuEChERS는 수동의 여러 단계의 추출, 정제 과정에서 염과 흡착제를 사용하여 하나의 시료를 추출하는데, 총 20~60분의 시간이 소요된다. 반면에 EDGE 자동 용매 추출 시스템은 시료의 린싱, 여과 및 시스템 세척을 포함하여 단일 7분 만에 시료의 추출 및 정제를 수행한다. Q-Matrix Hydra를 사용하면 습식 시료에서 물을 제거하여 추출 과정을 더욱 단순화하므로 시료의 추가 처리가 불필요하다.

## Materials and Methods

### Reagents

시료/시약명	구매처	용도
Strawberry CRM (T19253QCScale)	FAPAS	Sample
Q-Matrix Hydra	CEM	Sorbent
Sodium Acetate	Silicycle	Sorbent
Magnesium Sulfate	Silicycle	Sorbent
Primary Secondary Amine	Silicycle	Sorbent
Acetonitrile with 1% Acetate Acid	-	Sonication Extraction, Rinse, Wash Solvent

### QuEChERS Method

딸기 CRM 10g을 칭량하여 50mL 원심 분리 튜브에 넣는다. 튜브에 10mL Acetonitrile (1% Acetic Acid) 을 첨가하고, 진탕기 (VWR Analog Vortex Mixer)에 1분 동안 진탕한다. Sodium Acetate 1.5g과 Magnesium Sulfate 6g을 튜브에 첨가하고, 뚜껑을 닫아 1분 간 진탕하고, 원심분리기 (Thermo CL2)를 이용하여 5분간 6000rpm으로 원심분리한다. 그리고 1mL Acetonitrile 총을 150mg Magnesium Sulfate와 Primary Secondary Amine(PSA)가 들어있는 50mL 원심분리 튜브에 첨가한다. 튜브를 1분 간 진탕시키고, 5분 간 6000rpm으로 원심분리한다. 상등액만을 취해 분석을 위한 바이알에 옮겨 담았다. 모든 시료 및 블랭크는 3단계를 거쳐 준비되었다.

### Sample Preparation

C9+G1+C9 Q-Disc가 샌드위치 형태로 위치해서 조립되어있는 Q-Cup에 Q-Matrix Hydra 2.5g과 딸기 CRM 5g을 넣는다. 시료가 첨가된 Q-Cup과 수집 바이알을 각각의 위치에 맞춰 랙에 넣고, 이동식 랙을 EDGE 기기 옆면을 통해 장착한다. 잔류 농약에 대해 아래 승인된 CEM 파라미터에 따라 Method를 생성하고, 전처리를 진행한다. 이후 추출물을 5mL 미만으로 증발하기 위해 질소 증발기(Organomation N-EVAP® III)로 옮겼습니다. 추출물은 Acetonitrile(1% Acetic Acid)를 이용해 5mL로 희석하였다. 추출액은 분석을 위해 바이알에 옮겨 담았다. 모든 시료 및 블랭크는 3단계를 거쳐 준비되었다.

## EDGE Methods

EDGE Method	Pesticide Residues
Q-Disc	C9+G1+C9
Solvent	1% Acetic Acid in Acetonitrile
Top Add	15mL
Bottom Add	10mL
Rinse	5mL
Temperature	40°C
Hold Time	3 min
System Wash	20mL 1% Acetic Acid in Acetonitrile

## Analysis

기기	Waters Acquity UPLC with a Xevo TQD triple quad Mass Spectrometer
컬럼	Restek ARC-18, 2.7 $\mu$ m, 100X2.1mm
유속	0.4mL/min
분석 시간	7분
주입량	10 $\mu$ l
이동상	Gradient
Mobile Phase A	Water w/10Mm Ammonium Acetate and 0.2% Formic Acid
Mobile Phase B	Methanol w/10Mm Ammonium Acetate and 0.2% Formic Acid

Time	Flow Rate (mL/min)	%A	%B
Initial	1.0	95	5
7	1.0	0	100

\*각 농약의 정량 분석에는 하나의 MSD 전이 사용

\*각 시료는 3회씩 반복 분석 진행

## Results

EDGE는 시료의 여과, 냉각 및 시스템 세척을 포함하여 7분 이내에 딸기 CRM에서 잔류 농약을 효율적으로 추출하였다. Table 1은 EDGE와 QuEChERS법으로 딸기 CRM에서 여러 잔류 농약을 추출한 회수율 데이터를 보여준다. 그 결과, EDGE와 QuEChERS 추출물 간에서 유사한 회수율을 보였다. 여기서 우리는 QuEChERS법은 딸기와 같은 매트릭스용으로 개발되었으므로 당연히 높은 회수율이 예상되어야 한다는 점에 유의해야 한다. 때문에 이는 EDGE가 딸기와 같은 표준 매트릭스에 대해 QuEChERS법과 유사한 효율을 나타내는 적절한 대체 방법이 될 수 있음을 입증한다. QuEChERS법은 수동 단계로 진행되지만, EDGE는 단순화된 자동 추출 시스템으로 기존 방식과 유사한 수준의 회수율을 나타낸다.

**Table 1. Recovery Data from a Strawberry CRM Extracted via the EDGE and QuEChERS**

Pesticide	EDGE (%Recovery)	QuEChERS (%Recovery)
Aldicarb Sulfoxide	92	111
Dimethoate	105	92
Etoxazole	69	60
Monocrotophos	82	96
Primicarb	87	62
Triticonazole	81	102

## Conclusion

EDGE 자동 추출 시스템에 사용된 추출 프로세스로 딸기 CRM을 한 번에 효율적으로 추출할 수 있었다. Q-Cup Technology를 사용한 하나의 자동화된 방법으로, 기존 QuEChERS법과 유사한 회수율의 잔류 농약을 효율적으로 추출하였다. 이번 실험에서는 딸기 CRM을 사용하여 습식 시료에 초점을 맞춰 전처리를 진행했지만, 동일한 Method를 사용하여 습윤, 건조 등 모든 식품 시료에서 광범위한 잔류 농약 전처리에 적용될 수 있다. 또한 일부 잔류 농약은 열에 불안정한 것으로 알려져있다. 온도가 중요한 시료의 경우, EDGE는 실온 추출의 수행이 가능하다. 효과적인 잔류 농약 추출 Method를 갖춘 EDGE는 간단한 자동화 방법을 사용하여 모든 식품 시료에서 재현성있는 결과를 원하는 실험실에 매우 이상적인 시스템이다.

## 영인에스티 담당자

영인에스티 계측기술사업부 분광분석팀 (02-6190-9865)