

Application News

No. SSK-GCMS-2405

GC-MS/MS Gas Chromatograph Mass Spectrometer

GC-MS/MS를 이용한 다성분 잔류 농약 Short method 분석

Short method analysis of multi-component residual pesticides using GC-MS/MS

■ 서론

국립농산물품질관리원(NAQS)은 농산물 중의 잔류농약 분석과 관련하여 식품의약품안전처 고시 제2021-27호 '농산물 등의 유해물질 분석법'을 통해 잔류농약 464종에 대한 분석법을 소개하였으며, 2022년 3월부터는 국립농산물품질관리원 공고 제2022-27호를 통해 'Nitrpyrin' 성분이 삭제된 463종에 대해 분석법을 적용하는 것으로 개정하였다^[1]. 이를 반영한 '식품공전 잔류농약 시험법 실무해설서(제6판)' 상의 GC-MS/MS 분석법의 분석 시간은 35 분으로 LC-MS/MS 분석법의 25 분보다 상대적으로 긴 시간이 소요되어^[2], 분석량이 많은 시험기관들의 경우, 분석 시간 단축에 대한 필요성이 대두되고 있다.

일반적으로 GC 분석에서 분석 시간을 단축시키기 위해서는 컬럼의 길이, 오븐 승온 속도 또는 유속을 변경할 수 있으나, 다성분 분석의 경우, 오븐 승온 속도 및 유속을 빠르게 하면 피크가 겹쳐 분리가 안 되는 문제가 발생할 수 있기 때문에 본 뉴스레터에서는 20 m (SH-I-5MS, 0.18 mm, 0.18 μm) 분석 컬럼을 사용하여 분석 시간을 단축시킨 분석법을 소개하고자 한다.

■ 재료 및 방법

분석 대상 성분은 국립농산물품질관리원 공고 제 2022-27호 '농산물 잔류농약 다성분 분석방법'의 GC-MS/MS 잔류농약 성분 237종으로 20 m 분석 컬럼 및 GC-MS/MS 분석 조건은 표 1에 나타내었으며, 주입 방법에 따른 피크 모양 및 감도 확인을 위해 splitless 및 split으로 비교 분석하였다. 검량선은 (5, 10, 20, 50 및 100) μg/kg 표준용액을 분석하여 직선성을 확인하였다.

■ AART(Automatic adjustment retention time)를 이용한 Retention time 설정

AART(Automatic adjustment retention time)는 컬럼의 변화로 인한 RT의 변화를 소프트웨어를 통해 자동으로 보정하는 기능이다. 분석 대상 성분과 Alkane 표준물질을 같은 분석 조건으로 분석하여 각각의 분석 대상 성분에 Retention index(이하, Ret. I)를 부여한 뒤, 다른 분석 컬럼 및 다른 분석 조건을 이용했을 때 각 분석 대상 성분의 Ret. I를 이용하여 Retention time을 예측하는 방법을 이용한다. 본 뉴스레터에서는 그림 2와 같이 AART를 활용하여 30 m 분석 컬럼에서의 각 성분의 Ret. I를 이용해 20 m 분석 컬럼에 적용하여 손쉽게 빠르게 잔류농약 237 성분에 대한 Retention time을 찾을 수 있었다.



그림 1. GCMS-TQ8050 NX

■ 기기 분석 조건

표 1. GC-MS/MS 분석 조건

GC System	Nexis GC-2030
Analytical Column	SH-I-5MS (20 m x 0.18 mm, 0.18 μm)
Carrier Gas	: He (99.999%)
Column Flow	: 1.0 mL/min
Injection Temp.	: 280 °C
Carrier Gas	: Split (3:1)
Flow Control	: Column flow (45.3 cm/sec)
Oven Temp.	: 90 °C (1 min) → 35 °C/min → 210 °C → 10 °C/min → 300 °C (1.57 min) Total : 15 min
Injection Mode	: High pressure injection (250 kPa, 1.5 min)
Injection Volume	: 1 μL
MS/MS System	GCMS-TQ8050 NX
Ionization Method	: EI
Interface Temp.	: 300 °C
Ion Source Temp.	: 250 °C
Acquisition Mode	: MRM

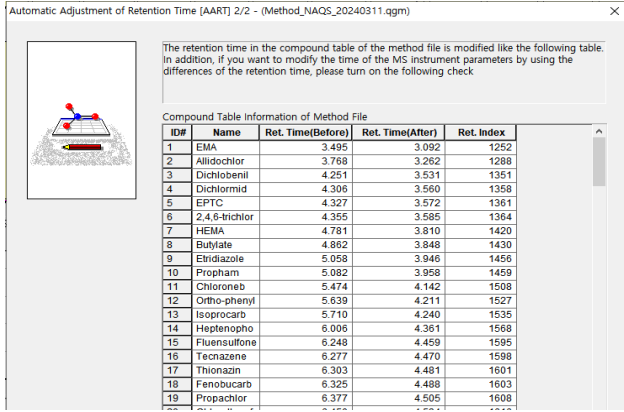


그림 2. AART를 이용한 Retention time 설정

■ 시료 주입 방법 최적화

그림 3은 저비점 농약성분인 EMA와 Allidochlor의 시료 주입 방법(splitless 및 split)에 따른 크로마토그램을 나타낸 것으로 split 주입 방법을 이용했을 때 피크모양이 개선되는 효과를 보여주고 있다. 이는 용매로 사용된 ACN의 부피 팽창률이 높아 저비점 화합물의 검출을 방해하는 것을 Split 주입 방법을 통해 최소화한 것으로 본 뉴스레터에서는 이와 같은 결과를 바탕으로 split 주입 방법을 적용하여 분석을 수행하였다.

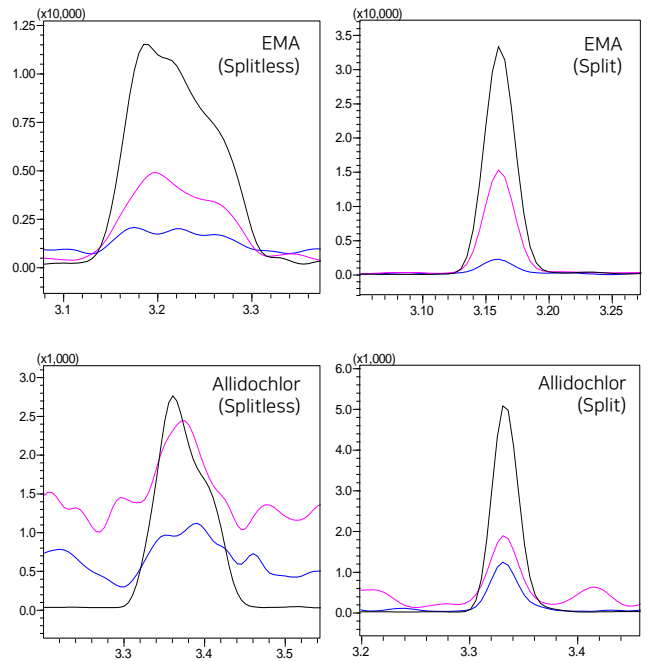


그림 3. 시료 주입 방법(Split, Splitless)에 따른 농약(EMA, Allidochlor 5 µg/kg) 크로마토그램 비교

■ 분석 컬럼 길이에 따른 분석시간 단축

분석 성분을 기존 분석법에서 명시하는 30 m 분석 컬럼과 20 m 분석 컬럼을 이용해 각각 분석하여 비교하였다. 그림4의 (a)는 30 m (SH-I-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm) 분석 컬럼을 이용하여 분석한 크로마토그램이며, (b)는 20 m (SH-I-5MS, 20 m x 0.18 mm, 0.18 µm) 분석 컬럼으로 분석한 크로마토그램이다. 두 분석 컬럼 모두 우수한 감도와 분리능을 보여주었지만, 20 m 분석 컬럼을 이용하였을 때, 보다 빠르게 분석을 수행할 수 있음을 확인할 수 있었다. (분석시간 단축, 35 분 → 15 분)

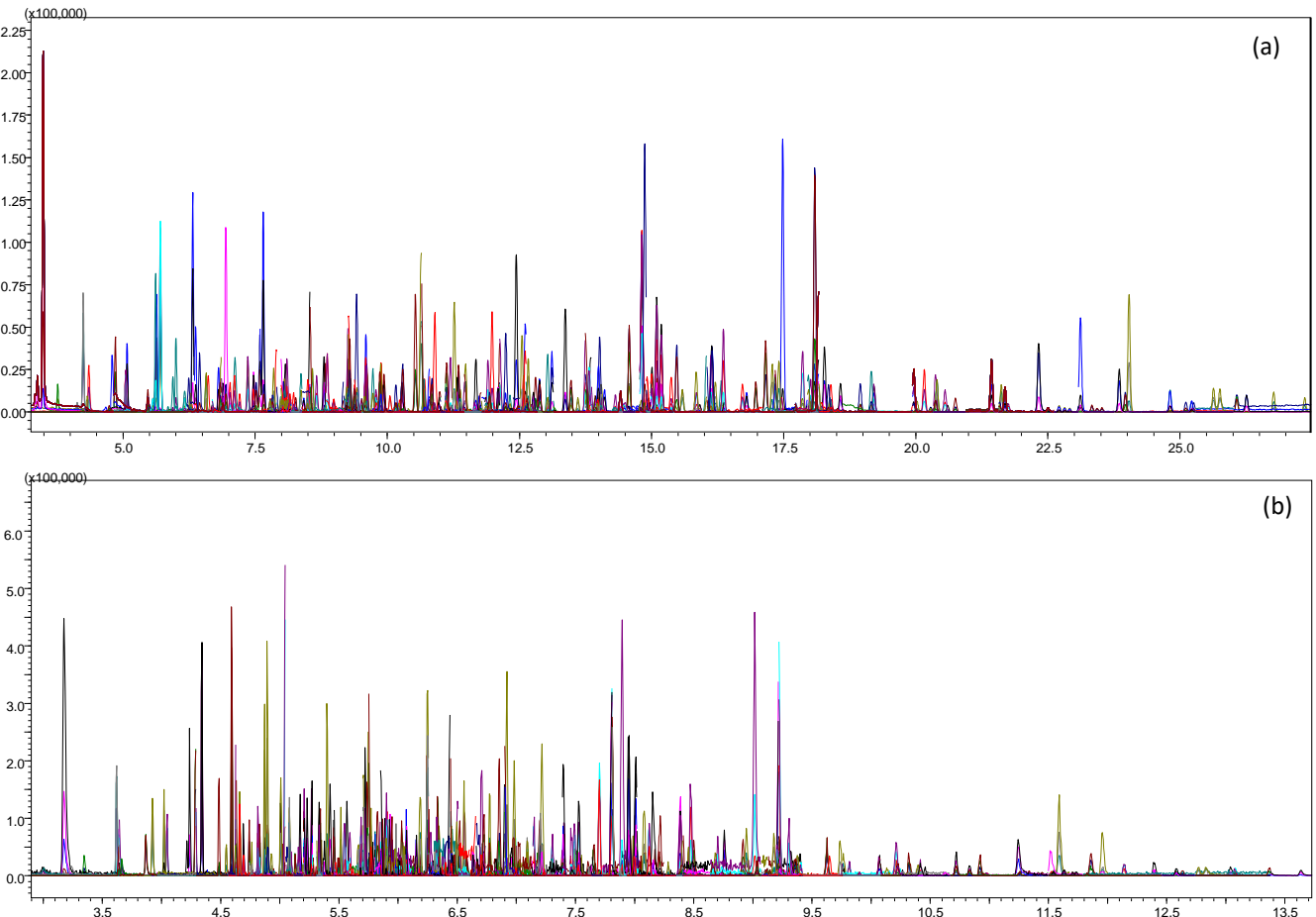


그림 4. GC-MS/MS 잔류농약 237 종 분석 크로마토그램 (10 µg/kg) (a) 기존 분석법의 30 m 분석 컬럼, (b) 20 m 분석 컬럼

■ 직선성 평가

직선성을 평가하기 위해 (5, 10, 20, 50 및 100) µg/kg 표준물질을 분석한 결과, GC-MS/MS 잔류농약성분 237 종 모두 R²=0.995 이상의 우수한 직선성을 보임을 확인할 수 있었으며, 대표적인 검정곡선을 그림 5에 나타내었다.

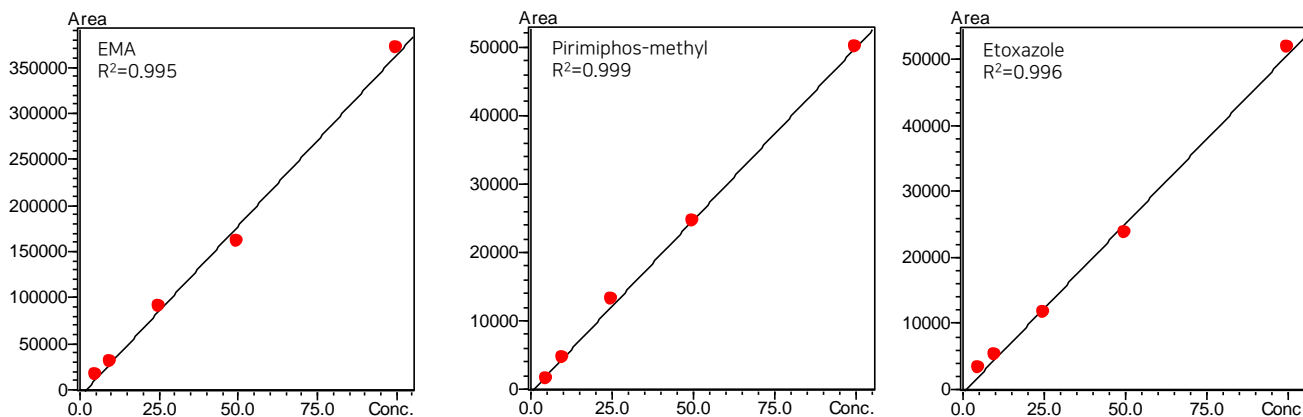


그림 5. 대표적인 잔류농약성분 검정곡선

■ 결론

이 뉴스레터에서는 국립농산물품질관리원(NAQS) 공고 제2022-27호 '농산물 잔류농약 다성분 분석방법' 중 GC-MS/MS 분석 성분인 237종에 대해 Shimadzu GCMS-TQ8050NX를 이용하여 분석하였다. AART 기능을 활용하여 농약 표준물질 없이 기존의 30 m 분석 컬럼으로 만들어진 기기 분석 조건을 20 m 컬럼 분석 조건으로 변경하여 RT를 확인한 후, 분석시간을 기존 35 분에서 15 분으로 단축시켰으며, 감도, 분리능 및 직선성도 양호한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 잔류농약 분석량이 많은 시험기관에서 본 분석 조건을 활용한다면 보다 효율적인 분석을 수행할 수 있을 것이라 판단된다.

■ 참고문헌

- 1) 국립농산물품질관리원 공고 제 2022-27호
- 2) 잔류농약 시험법 실무해설서(제 6판)
- 3) Shimadzu 뉴스레터 No.SSK-GCMS-2103