SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. SSK-GCMSLCMS-2401

GCMS-8050NX / LCMS-8060NX

GC-MS/MS 및 LC-MS/MS를 이용한 축산물 중 잔류농약 동시 다성분 분석

Analysis of Multi-Residual Pesticides in Livestock Products using GC-MS/MS and LC- MS/MS

사용자 활용 포인트

- 식품의약품안전처 '식품의 기준 및 규격'(제2024-4호)에 따른 '축산물 중 잔류농약 동시 다성분 시험법'을 확립하였다.
- 기체크로마토그래프-텐덤질량분석기 및 액체크로마토그래프-텐덤질량분석기를 이용하여 잔류농약 180 성분의 동시 분석이 가능하다.
- 최적화된 GC-MS/MS 및 LC-MS/MS 분석법을 활용하여 사용자가 편리하게 분석할 수 있다.

■ 서론

식품의약품안전처 고시 제2024-4호 '식품의 기준 및 규격' 중 '축산물 중 잔류농약 동시 다성분 시험법'이 신설됨에 따라 대사체 및 이성질체를 포함하여 총 180 성분(GC-MS/MS 60 성분, LC-MS/MS 120 성분)이 신규 등록되었다[1]. 이에 본 뉴스레터에서는 SHIMADZU GC-MS/MS 및 LC-MS/MS를 이용하여 동시 다성분 분석이 가능한 최적화된 분석조건을 소개하고자 한다.

■ 분석 방법

축산물 중 잔류농약 동시 다성분 시험을 위해 SHIMADZU GCMS-8050NX (그림 1) 및 LCMS-8060NX (그림 2) 을 이용하였으며, GC-MS/MS 및 LC-MS/MS 분석조건은 표 1, 표 2 에 각각 나타내었다. 또, 기기 별 분석 성분 및 MRM 조건을 표 3, 표 4에 각각 나타내었다.

그림 1. GCMS-8050NX triple quadrupole mass spectrometer

그림 2. LCMS-8060NX triple quadrupole mass spectrometer

표 1. GC-MS/MS 분석 조건

GC System	Nexix GC-2030
Analytical Column	SH-I-5MS (30 mx 0.25 mm, 0.25 μm)
Carrier Gas	: He (99.999 %)
Column Flow	: 1.2 mL/min
Injection Temp.	: 280 ℃
Split Ratio	: Splitless
Flow Control Mode	: Linear Velocity (40.0 cm/s)
Injection Volume	: 1 μL
Oven Temp.	: 60 ℃ →20 ℃/min →180 ℃ →5 ℃/min →300 ℃(5 min)
MS/MS System	**GCMS-8050NX**
Ionization Method	: EI
Data Acquisition	: MRM
Interface Temp.	: 300 ℃
Ion Source Temp.	: 250 ℃

표 2. LC-MS/MS 분석 조건

UHPLC System	Nexera XS
Flow	: 0.2 mL/min
Mobile phase (A)	: Water with 5 mM ammonium acetate and 0.1 % formic acid
Mobile phase (B)	: Methanol with 5 mM ammonium acetate and 0.1 % formic acid
Gradient	: 5 % B (0-1 min) – 60 % B (3 min) – 100 % B (13-18 min) – 5 % B (18.1-23 min)
Column	: Shim-pack GIST-HP C18 (2.1x150 mm., 3 μm)
Column oven	: 40 ℃
Injection volume	: 4 μL
MS/MS System	**LCMS-8060NX**
Ionization method	: ESI
Data Acquisition	: MRM
Nebulizer gas flow	: 3 L/min
Dry gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
Interface temp.	: 150 ℃
Desolvation Line temp.	: 250 ℃
Heat block temp.	: 400 ℃

표 3. GC-MS/MS 대상 잔류농약 60 성분에 대한 RT, MRM 조건 및 직선성 (R^2)

ID#	Name	Ret. Time (min)	Linearity (R^2)	Quant. Ion (m/z)	Qual. Ion1 (m/z)	Qual. Ion2 (m/z)
1	Aldrin	12.07	0.996	263>193	293>186	263>191
	Dieldrin	16.12	0.998	263>193	279>243	263>203
2	Atrazine	9.15	0.995	215>58	215>173	200>122
3	α-BHC	8.72	0.995	181>145	219>183	181>109
	β-BHC	9.21	0.998	181>145	219>183	181>109
	δ-BHC	10.01	0.999	181>145	219>183	181>109
4	Bifenthrin	19.20	0.995	181>165	181>166	165>115
5	Bitertanol	22.39	0.998	170>141	170>115	170>55
6	Buprofezin	15.17	0.996	172.1>57	175.1>132.1	175.1>117.1
7	Chinomethionate	13.98	0.998	234>206	206>148	234>148
8	Chlordane-cis	14.25	0.996	373>264	373>266	237>165
	Chlordane-trans	13.85	0.996	372.8>263.9	372.8>265.9	372.8>336.8
	Oxychlordane	13.15	0.996	149>121	185>148.6	-
9	Chlorfenapyr	15.49	0.996	137>102	247>227	328>247
10	Chlorfenvinphos E	12.84	0.998	267>159	323>159	323>295
	Chlorfenvinphos Z	13.18	0.996	267>159	323>159	323>295
11	Chlorobenzilate	16.01	0.995	139>111	251>139	251>111
12	Chlorpropham	8.21	0.996	127.1>65	213.1>171.1	213.1>127.1
13	Chlorpyrifos	11.94	0.997	197>169	199>171	314>258
14	Chlorpyrifos-methyl	10.71	0.997	286>93	125>79	286>271
15	Cyfluthrin	23.60/23.81/23.91/24.00	0.996	163>127	163>91	226>199
16	γ-Cyhalothrin	20.79	0.995	208>181	197>141	197>161
	λ-Cyhalothrin	21.07	0.996	208>181	197>141	197>161
17	Cypermethrin	24.22/24.43/24.52/24.62	0.999	163>127	181>152	165>91
18	Cyprodinil	12.93	0.999	224>208	224>118	210>93
19	p,p'-DDT	17.52	0.996	235>165	235>199	212>176
	o,p'-DDT	16.35	0.995	235>165	235>199	212>176
	p,p'-DDE	14.95	0.997	246>176	318>248	318>246
	p,p'-DDD	16.28	0.996	235>165	235>199	235>163
20	Deltamethrin	26.96/27.32	0.999	180.9>151.9	252.9>93	252.9>171.9
21	Dimethenamid	10.58	0.997	230>154	154>111	154>97
22	Dimethipin	9.20	0.998	124>76.1	118>57.9	118>90
23	Diphenylamine	7.98	0.996	169>66	169>77	169>141
24	α-Endosulfan	14.25	0.996	195>159	195>160	195>125
	β-Endosulfan	16.08	0.999	195>159	195>160	195>125
	Endosulfansulfate	17.33	0.996	387>252.9	387>288.85	272>165
25	Endrin	15.74	0.998	263>191	263>193	263>228
	δ-keto-Endrin	18.85	0.997	281>244.9	317>281.2	317>101
26	EPN	19.17	0.998	169>141	169>77	157>110
27	Ethion	16.26	0.996	231>129	153>97	231>175
28	Ethoprophos	8.00	0.998	200>158	158>97	158>114
29	Etofenprox	24.81	0.996	163>135	163>95	135>107
30	Etoxazole	19.48	0.999	141>113	141>63	300>270
31	Fenitrothion	11.52	0.996	125>79	277>109	277>125
32	Fenoxanil	15.71	0.995	189>125.05	293>155.05	189>154.05
33	Fenpropathrin	19.52	0.999	181>152	265>210.1	181>127
34	Fenthion	12.05	0.996	278>109	278>169	278>125
35	Fenvalerate 1	25.89	0.995	167>125	225>119	225>147
	Fenvalerate 2	26.29	0.997	167>125	225>119	225>147
36	Flusilazole	15.15	0.998	233>165	233>152	233>91
37	Heptachlor	11.12	0.999	100>65	272>237	272>119
	Heptachlor epoxide	13.16/13.27	0.997	353>263	353>282	353>317
38	Isofenphos	13.11	0.997	213>121	213>185	213>65
39	Lindane, γ-BHC	9.40	0.997	181>145	219>183	181>109
40	Mecarbam	13.23	0.995	329>159	329>131	296>196
41	Methacrifos	6.81	0.997	208>180	208>93	208>110
42	Methidathion	13.79	0.997	145>85	145>58	125>79
43	Parathion	12.15	0.997	139>109	291>109	291>81
44	Penthiopyrad	16.19	0.997	302>177	177>101	302>152
	PAM	6.12	0.998	193>177	177>101.1	177>75.1
45	Permethrin-cis	22.54	0.996	183>153	183>168	183>139
	Permethrin-trans	22.79	0.998	183>153	183>168	183>139
46	Phenthoate	13.32	0.998	274>121	274>125	274>246
47	Phosmet	19.07	0.996	160>77	160>133	133>77
48	Phthalide, Fthalide	13.07	0.997	243>215	214.9>178.9	241>213
49	Pirimicarb	10.13	0.996	238.1>166.1	238.1>72	238.1>96
50	Propiconazole, Iso 1	17.29	0.996	259>69	259>191	173>145
	Propiconazole, Iso 2	17.49	0.996	259>69	259>191	173>145
51	Pyridaben	22.77	0.996	147>132	147>119	364>147
52	Quinoxyfen	17.33	0.999	237>208	272>237	237>181
53	Quintozene	9.31	0.995	295>237	295>265	265>237
	Pentachloroaniline	10.44	0.999	263>191.9	267>193.9	263>227.8
54	Spirodiclofen	22.22	0.999	312>259	312>277	259>231
55	Terbufos	9.43	0.998	231>129	231>202.9	152.9>97
56	Thifluzamide	15.02	0.995	194>125	166>125	166>75
57	Triadimefon	12.24	0.997	208>181	208>127	208>111
58	Triadimenol	13.48	0.995	168>70	112>58	112>70
59	Triazophos	16.81	0.996	161>134	161>106	257>162
60	Vinclozolin	10.80	0.997	198>145	212>172	198>109
	3,5-dichloroaniline	6.22	0.995	161>99	161>90.1	161>63.1

표 4. LC-MS/MS 대상 잔류농약 120 성분에 대한 RT, MRM 조건 및 직선성 (R^2)

ID#	Name	Ret. Time (min)	Linearity (R^2)	Quant. Ion (m/z)	Qual. Ion (m/z)	ID#	Name	Ret. Time (min)	Linearity (R^2)	Quant. Ion (m/z)	Qual. Ion (m/z)
1	Abamectin B1	14.21	0.999	890>305	890>567	61	Flutriafol	8.12	0.999	302>70	302>123
2	Acephate	5.08	1.000	184>143	184>49	62	Fluxapyroxad	9.57	0.998	382>342	382>314
3	Acetamiprid	6.19	0.998	223>126	223>56	63	Imazalil	7.56	0.998	297>159	297>41
	Acetamiprid metabolite (IM-2-1)	6.16	0.998	209>126	209>90	64	Indoxacarb	11.91	0.996	528>203	528>150
4	Afidopyropen	9.54	0.997	594>202	594>148	65	Isofetamid	10.19	1.000	360>125	360>210
5	Alachlor	10.66	0.999	270>162	270>132	66	Isoprocarb	8.35	1.000	194>95	194>77
6	Aldicarb	6.92	0.996	208>116	208>89	67	Isoprothiolane	9.97	1.000	291>231	291>145
	Aldicarb-sulfone	5.41	1.000	240>223	240>86	68	Isopyrazam	11.83	0.999	360>244	360>320
	Aldicarb-sulfoxide	5.17	1.000	207>89	207>132	69	Ivermectin	15.19	0.999	893>307	893>569
7	Ametoctradin	11.91	0.999	276>176	276>149	70	Kresoxim-methyl	11.34	0.998	314>267	314>116
8	Azinphos-methyl	9.21	0.998	318>160	318>132	71	Lufenuron	13.04	0.998	509>326	509>339
9	Azoxystrobin	9.16	1.000	404>329	404>344	72	Malathion	9.87	0.999	331>127	331>125
10	Bendiocarb	7.44	0.999	224>109	224>167	73	Metaflumizone (E)	11.79	0.998	507>178	507>287
11	Bentazone	6.97	1.000	239>132	239>197		Metaflumizone (Z)	12.50	0.998	507>178	507>287
12	Benzovindiflupyr	11.04	0.999	398>342	398>378	74	Methamidophos	4.83	1.000	142>94	142>125
13	Bifenazate	10.00	0.999	301>170	301>152	75	Methiocarb	9.51	0.999	226>169	226>121
	Bifenazate diazene	12.52	0.999	299>213	299>197	76	Methomyl	5.75	1.000	163>106	163>88
14	Bioresmethrin	14.74	1.000	339>128	339>143	77	Methoprene	14.86	0.999	311>191	311>279
15	Bixafen	10.64	0.995	414>394	414>266	78	Methoxyfenozide	9.75	0.999	369>91	369>313
16	Boscalid	9.43	0.995	343>271	343>307	79	Metrafenone	12.05	1.000	409>227	409>209
17	Carbaryl (NAC)	7.82	1.000	202>127	202>117	80	Monocrotophos	5.73	1.000	224>127	224>193
18	Carbendazim	5.98	0.999	192>160	192>132	81	Myclobutanil	9.64	0.999	289>70	289>125
19	Carbofuran	7.47	0.999	222>165	222>123	82	Novaluron	12.18	0.997	493>158	493>141
	Carbofuran-3-hydroxy	6.17	0.999	255>163	255>220	83	Orysastrobin	9.72	1.000	392>205	392>116
20	Carpropamid	11.19	0.999	334>139	334>103	84	Oxamyl	5.49	1.000	237>72	237>90
21	Chlorantraniliprole	8.69	0.997	482>284	482>451	85	Oxathiapiprolin	9.45	0.998	540>500	540>163
22	Chromafenozide	10.11	0.999	395>175	395>91	86	Penconazole	11.00	0.997	284>70	284>159
23	Clofentezine	12.37	0.999	303>138	303>102	87	Pencycuron	11.78	0.999	329>125	329>218
24	Clothianidin	6.05	0.999	250>169	250>132	88	Pendimethalin	13.77	0.999	282>212	282>43
25	Coumaphos	11.56	0.999	363>307	363>227	89	Phorate	12.03	0.995	261>75	261>47
	Coumaphos oxon	8.92	0.999	347>291	347>211		Phorate oxon	8.84	1.000	245>75	245>47
26	Cyanazine	7.17	0.995	241>214	241>104		Phorate oxon sulfone	6.32	0.999	277>111	277>127
27	Cyantraniliprole	7.58	0.996	473>284	473>442		Phorate oxon sulfoxide	6.16	1.000	261>111	261>81
28	Cyclaniliprole	10.60	0.995	602>284	602>286		Phorate-sulfone	8.21	0.999	293>171	293>115
29	Cyproconazole (I)	9.68	0.998	292>70	292>125		Phorate-sulfoxide	8.07	1.000	277>97	277>143
	Cyproconazole (II)	9.97	0.995	292>70	292>125	90	Phosalone	11.67	0.999	368>182	368>111
30	Cyromazine	2.66/4.75	0.996	167>68	167>60	91	Phoxim	11.92	1.000	299>77	299>97
31	Diazinon	9.10	1.000	259>61	259>89	92	Picoxystrobin	11.00	0.999	368>145	368>205
32	Dichlorvos	6.31	0.995	291>235	291>263	93	Piperonyl-butoxide	13.16	1.000	356>119	356>91
33	Diflubenzuron	6.22	0.997	275>141	275>109	94	Pirimiphos-methyl	12.08	1.000	306>108	306>164
34	Dimethoate	11.64	0.999	305>153	305>169	95	Profenofos	12.64	0.999	375>305	375>347
35	Dimethomorph (E)	7.47	0.998	238>221	238>109	96	Propamocarb	5.16	0.995	189>74	189>102
	Dimethomorph (Z)	10.70	0.995	311>158	311>141	97	Propargite	13.59	1.000	368>175	368>57
36	Dinotefuran	6.28	0.999	230>199	230>171	98	Propoxur	7.42	0.999	210>65	210>168
37	Demeton-S	9.25	0.999	388>165	388>301	99	Pydiflumetofen	11.81	0.999	426>193	426>166
	Demeton-S-sulfone	9.60	0.999	388>165	388>301	100	Pyraclostrobin	11.71	1.000	388>164	388>194
	Demeton-S-sulfoxide	5.32	1.000	203>129	203>113	101	Pyrimethanil	9.84	1.000	200>82	200>107
	Disulfoton	12.18	1.000	275>61	275>89		Pyrimethanil-4-hydroxy	6.74	0.999	216>107	216>109
	Disulfoton-sulfone	8.12	0.999	307>153	307>125		Pyrimethanil-5-hydroxy	8.16	0.996	216>77	216>123
	Disulfoton-sulfoxide	8.02	0.999	291>185	291>157	102	Pyriproxyfen	13.64	1.000	322>78	322>185
38	Edifenphos	11.32	1.000	311>111	311>283	103	Saflufenacil	8.65	0.995	501>198	501>349
39	Epoxiconazole	10.43	1.000	330>101	330>121	104	Sedaxane-cis	9.83	1.000	332>159	332>292
40	Ethiofencarb	8.00	0.999	226>107	226>77		Sedaxane-trans	10.40	0.998	332>159	332>292
41	Ethiprole	9.07	0.999	397>255	397>351	105	Simazine	7.82	0.998	202>104	202>132
42	Etrimfos	11.70	1.000	293>125	293>265	106	Spinosyn A	10.76	1.000	733>142	733>98
43	Famoxadone	11.26	0.995	392>331	392>238		Spinosyn D	11.36	0.998	747>142	747>98
44	Fenamidone	9.41	0.998	312>65	312>92	107	Spiromesifen	13.43	0.999	371>273	371>255
45	Fenarimol	10.29	0.999	331>268	331>111	108	Sulfoxaflor	6.28	0.999	278>174	278>154
46	Fenbuconazole	10.35	1.000	337>125	337>70	109	Tebuconazole	10.93	0.999	308>70	308>125
47	Fenhexamid	10.05	0.995	302>97	302>55	110	Tebufenozide	10.60	0.999	353>133	353>105
48	Fenobucarb	9.18	0.999	208>152	208>77	111	Teflubenzuron	13.03	0.998	379>339	379>359
49	Fenpyroximate	14.14	1.000	422>138	422>215	112	Tetraconazole	10.06	0.999	372>159	372>70
50	Fensulfothion	8.36	1.000	309>157	309>281	113	Thiacloprid	6.43	0.999	253>126	253>90
51	Ferimzone (E)	8.99	0.999	255>91	255>124	114	Thiamethoxam	5.70	1.000	292>211	292>181
	Ferimzone (Z)	9.53	0.999	255>91	255>124	115	Tiadinil	10.09	0.998	266>71	266>238
52	Fipronil	10.39	0.998	435>330	435>250	116	Tolfenpyrad	12.99	1.000	384>197	384>154
	Fipronil-sulfone	10.91	0.999	451>282	451>415	117	Trichlorfon	6.26	0.995	257>109	257>221
53	Flubendiamide	10.55	0.999	681>254	681>274	118	Tricyclazole	6.85	1.000	190>136	190>109
54	Fludioxonil	9.63	0.998	247>180	247>126	119	Triflumezopyrim	7.36	0.999	399>278	399>306
55	Flufenoxuron	13.41	1.000	489>158	489>141	120	Triforine	8.47/8.70	0.996	435>390	437>392
56	Flumethrin	14.88	1.000	527>267	527>239						
57	Flumioxazine	8.82	0.995	355>327	355>299						
58	Fluopicolide	9.72	0.999	383>145	383>173						
59	Fluralaner	12.14	1.000	556>400	556>160						
60	Flutolanil	9.54	0.999	324>262	324>282						

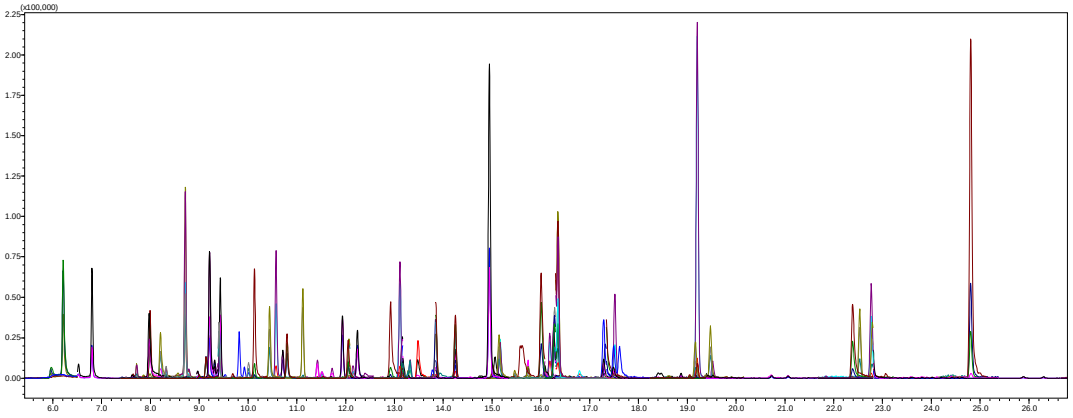

그림 3. GC-MS/MS 축산물 잔류농약 60 성분 동시 분석 크로마토그램 (10 ng/mL)

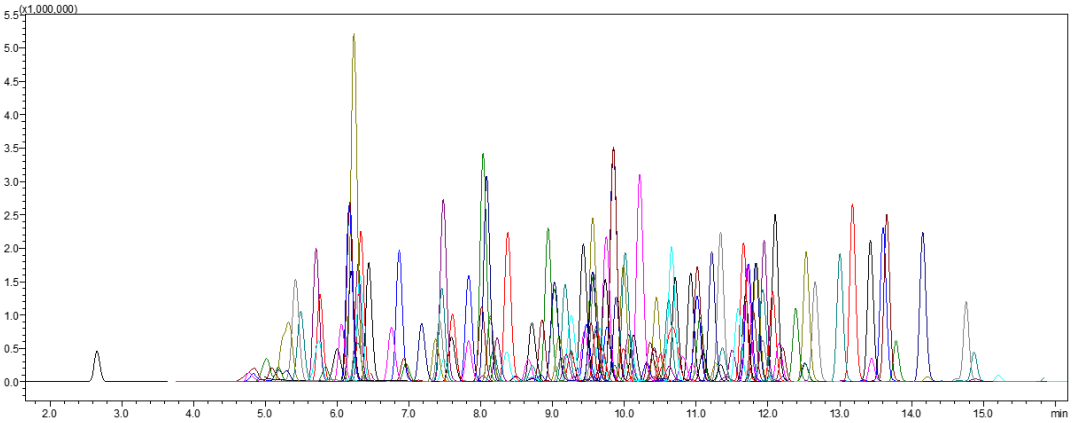

그림 4. LC-MS/MS 축산물 잔류농약 120 성분 동시 분석 크로마토그램 (10 ng/mL)

■ 결과 및 토의

그림 3과 그림 4는 최적의 분석 조건을 이용하여 GC-MS/MS 분석 대상 60 성분 (10 ng/mL)과 LC-MS/MS 분석 대상 120 성분 (10 ng/mL)을 각각 SH-I-5MS (30 mx 0.25 mm, 0.25 μm) 컬럼과 Shim-pack GIST-HP C18 (2.1x150 mm., 3 μm) 컬럼을 사용하여 분석한 크로마토그램을 나타낸 것으로 다성분 동시 분석에도 우수한 감도와 분리능을 보여주는 것을 확인할 수 있다.

잔류농약 다성분의 검량선

검량선 작성을 위한 표준용액은 1 μg/mL 농도의 농약 혼합 표준용액을 아세토니트릴로 희석하여 조제하였다. 검량선 범위는 GC-MS/MS의 경우, (5 - 100) ng/mL, LC-MS/MS의 경우, (1-20) ng/mL 농도 수준으로 설정하였으며, 결정계수(R^2)는 대사체 및 이성체를 포함하여 전체 180 성분에 대해 0.995 이상으로 우수한 결과를 얻었다(표 3, 표 4). 대표적인 성분에 대한 개별 크로마토그램 및 검량선은 그림 5에 나타내었다.

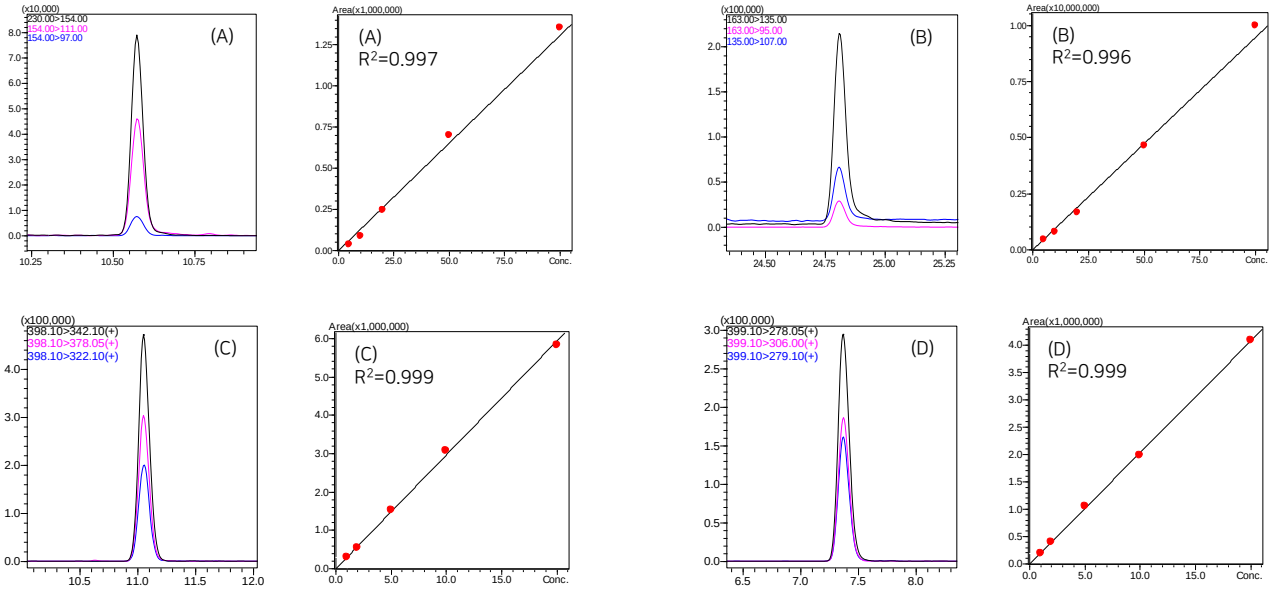

그림 5. 대표적인 축산물 중 잔류농약 성분에 대한 크로마토그램 (10 ng/mL)과 검량선(GC-MS/MS: (5 - 100) ng/mL, LC-MS/MS: (1-20) ng/mL)
1) GC-MS/MS: (A) Dimethenamid (B) Etofenprox, 2) LC-MS/MS: (C) Benzovindiflupyr (D) Triflumezopyrim

■ 결론

SHIMADZU GCMS-8050NX 및 LCMS-8060NX을 이용하여 식품의약품안전처 고시 제2024-4호 '식품의 기준 및 규격' 중 '축산물 중 잔류농약 동시 다성분 시험법'을 위한 최적화된 분석법을 확립하였다.

■ 참고문헌

[1] 식품의약품안전처 고시 제2024-4호 식품의 기준 및 규격 (2024.1.24)

SSK-GCMSLCMS-2401

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

Shimadsu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr