

Application News

No. 01-00723-ENK

GC-MS GCMS-QP2050

GCMS-QP2050의 고속 스캔 스피드와 Smart SIM+ 기능을 이용한 잔류 농약 동시 분석

Simultaneous Analysis of Residual Pesticides Using High-Speed Scan and Smart SIM+ of GCMS-QP2050

사용자 활용 포인트

- ◆ FASST(Fast Automated Scan/SIM Type) 기능을 사용하면 단일 분석으로 동시에 Scan 모드에서의 정성분석과 SIM 모드에서의 정량분석이 가능함
- ◆ 고속 스캐닝 성능(스캔 스피드 30,000 u/sec)으로 FASST 측정 시에도 정량 분석의 정확도 저하를 방지할 수 있음

■ 서론

식품 안전과 안보에 대한 전 세계적인 관심이 높아짐에 따라 잔류 농약 규제가 강화되고 있다. 유럽, 미국, 일본 등에서 농약 허용물질 목록 관리제도(Positive List System, PLS)가 도입되며 수백 가지 이상의 농약을 동시에 분석할 필요성이 증가하였다. Shimadzu GCMS-QP2050 가스 크로마토그래프 질량 분석기는 최고 수준의 감도, 스캔 스피드 및 내구성을 제공하므로 잔류 농약 분석과 같은 다양한 산업에서 동시 분석이 가능하다.



그림 1. GCMS-QP2050 + AOC™-30i/20s U

■ Smart SIM+ 기능과 고속 스캔 스피드 분석

GCMS-QP2050의 Smart SIM+ 기능은 최적화된 SIM 분석 조건을 자동으로 생성해주는 기능으로 각 성분들의 머무름 시간(Retention time, RT)을 기반으로 최적의 MS 측정 시간을 설정해준다.

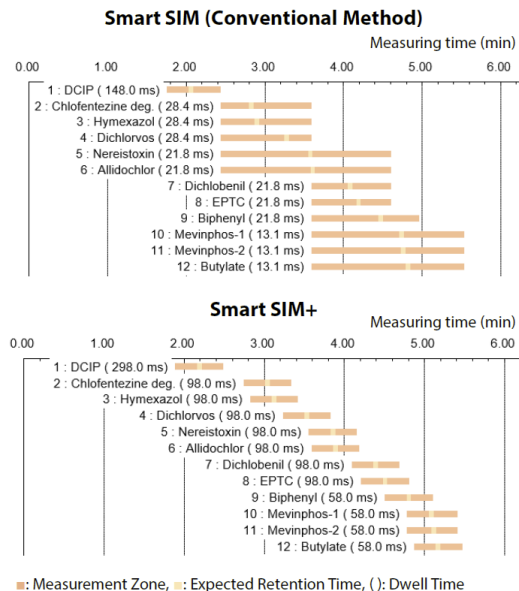


그림 2. SIM 조건의 자동 생성에 대한 Smart SIM(기존)과 Smart SIM+의 비교

그림 2는 Smart SIM+와 기존 방식을 사용하였을 때의 MS 측정시간을 비교한 그림이다. Smart SIM+는 예상 RT에 가까운 데이터만 측정하기 때문에 충분한 dwell time(분석에서 실제 데이터가 수집되는 시간)을 확보할 수 있다. 즉, 대상 성분의 수가 증가하더라도 신호 저하 없이 높은 재현성의 데이터를 얻는 것이 가능하다.

다성분 잔류농약을 SIM (또는 MRM) 모드를 이용하여 분석할 때는 많은 데이터 포인트 수와 불충분한 dwell time 등의 이유로 분석이 까다로운 경우가 많다. 이 때 FASST 기능을 이용하면 단 한 번의 분석으로 SIM (또는 MRM) 모드에서 타겟 성분을 정량분석함과 동시에 Scan 모드에서 미지의 화합물을 정성 분석할 수 있다. GCMS-QP2050 시스템은 Smart SIM+ 기능과 최고 수준의 스캔 스피드(30,000 u/sec)를 통해 FASST 모드에서도 높은 정확도의 정량 분석이 가능하다. 이 뉴스레터는 GCMS-QP2050 FASST 기능을 사용한 다성분의 동시 분석에 대한 내용을 소개한다.

■ 분석

GCMS-QP2050의 FASST 기능을 이용하여 다성분 잔류 농약을 동시에 분석하는 방법을 소개하며, 기존의 GCMS-QP2020 NX를 이용하여 SIM 모드로 얻은 분석 결과와 비교하였다.

분석 표준물질은 PL2005 GC/MS 다성분 잔류 농약 표준 물질 및 DDT(Dichloro diphenyl trichloroethane)를 이용하였다. QuEChERS법을 이용해 추출한 생강 추출 용액에 DDT는 500 ppb 수준으로 이를 제외한 다른 물질은 5 ppb 수준이 되게 첨가하여 분석하였다.

본 뉴스레터에서는 GC-MS(/MS) 분석 시, Smart Pesticides Database Ver. 2 잔류 농약 데이터베이스를 활용해 분석 하였으며, 분석 조건은 표 1과 같다.

표 1. 분석 조건

GC-MS:	GCMS-QP2050 (TMP exhaust: 255 L/sec) or GCMS-QP2020 NX
[GC]	
Column:	SH-I-5Sil MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
Insert:	Topaz liner splitless single taper
Inlet Temp.:	250 °C
Injection Volume:	1 μL
Injection:	Splitless (high pressure 250 kPa)
Carrier Gas:	Helium
Control Mode:	Constant linear velocity
Oven Temp.:	90 °C (1 min) → 30 °C/min → 130 °C → 10 °C/min → 320 °C/min (3 min)
[MS]	
IF Temp.:	290 °C
Ion Source:	230 °C
Ionization Mode:	El
(GCMS-QP2050)	
Mode:	FASST (Scan/SIM)
Scan Range:	m/z 35 - 500
Scan Speed:	30,000 u/sec
(GCMS-QP2020 NX)	
Mode:	SIM

■ 새로운 Smart SIM+와 기존의 Smart SIM의 비교

잔류농약 350 종 이상의 성분에 대해 GCMS-QP2050 FASST 기능을 이용한 SIM 데이터(Smart SIM+)와 기존 GCMS-QP2020 NX의 SIM 데이터(Smart SIM)를 비교(Loop time과 데이터 포인트 수는 동일하게 유지)하였다. Smart SIM+의 경우, 평균 dwell time은 18.3 msec이고 각 개별 성분의 최소 dwell time은 8.0 msec으로 확인되었다. 이에 반해 기존 Smart SIM은 평균 dwell time 7.5 msec이고 각 개별 성분의 최소 dwell time은 4.2 msec으로 확인되었다. 이처럼 GCMS-QP2050의 Smart SIM+는 실제 분석 데이터가 수집되는 시간인 dwell time이 기존 Smart SIM보다 훨씬 긴 것을 확인하였다(그림 3).

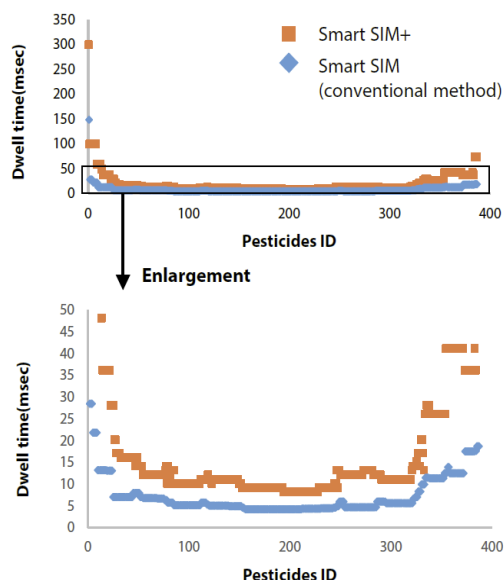


그림 3. Smart SIM+ (신규)와 Smart SIM (기존)의 dwell time 비교

■ 보충

FASST 측정 모드에서는 그림 4와 같이 Scan 모드와 SIM 모드를 번갈아 가며 데이터를 수집한다. 이에 FASST 측정 모드에서는 단독으로 SIM 모드만 분석할 때보다 loop time (하나의 이온에 대한 측정을 반복하는 시간 간격)은 길고 데이터 포인트 수는 적어져 재현성 저하를 나타낼 수 있다. 하지만 GCMS-QP2050은 고속 스캐닝 성능으로 인해 짧은 데이터 획득 시간으로도 스캔 데이터를 획득할 수 있다.

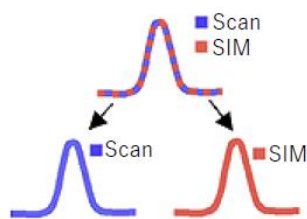


그림 4. FASST 측정에서 데이터 획득

다음으로 피크 면적의 재현성을 비교하였다(표 2). GCMS-QP2050 및 GCMS-QP2020 NX 시스템 모두에서 %RSD는 358개 농약 성분 중 337개 성분(94%)이 10% 이내로 나타났다. %RSD 값이 10-20%인 성분의 수는 GCMS-QP2050의 경우 20개, GCMS-QP2020 NX의 경우 18개로 유사한 결과를 얻었다. %RSD 값이 20% 이상인 성분의 수는 GCMS-QP2050의 경우 1개, GCMS-QP2020 NX의 경우 3개였다.

결과적으로 GCMS-QP2050을 사용한 FASST 측정의 경우에도 GCMS-QP2020 NX를 사용한 SIM 측정의 경우와 동일한 피크 면적의 재현성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 표 2는 생강 추출 용액에 검출 가능성이 있는 농약을 첨가한(첨가량: 5 pg) 피크 면적의 재현성을 보여주고 있다. GCMS-QP2050은 복잡한 매트릭스의 영향을 받지 않고 높은 재현성을 유지하였다.

표 2. 표준 혼합물질 중 잔류 농약 피크 면적의 재현성 (5 pg 첨가된 시료)

	GCMS-QP2050 (w/o Matrix)		GCMS-QP2020 NX (w/o Matrix)		GCMS-QP2050 (w/Ginger Matrix)	
RSD	성분 수	비율 (%)	성분 수	비율 (%)	성분 수*1	비율 (%)
≤ 10 %	337	94	337	94	145	99
≤ 20 %	20	6	18	5	1	0.7
20 % <	1	0.3	3	0.8	0	0

*1 Dioxathion 분해 생성물과 같이 시료 내에서 쉽게 분해되고 불안정한 성분은 제외.

■ 고속 스캔 스피드의 Scan 데이터를 이용한 정성

LabSolution GCMS를 이용한 분석된 데이터 처리 시, 사용자는 Smart Pesticides Database™(그림 5(2))에 등록된 표준 스펙트럼(Standard spectrum)과 스캔 모드에서 측정된 질량 스펙트럼(그림 5(1))과 SIM 모드에서 측정된 크로마토그램(그림 5(3))을 한 눈에 확인 할 수 있다(그림 5).

SIM 데이터의 피크 RT 및 이온 비율(ion ratio) 뿐만 아니라 Scan 모드에서 측정된 스펙트럼을 참조하여 피크를 식별함으로써 오식별의 위험을 줄일 수 있다. 그림 6은 100 ppb 메틸 디메톤(methyl demeton)을 FASST에서 측정 한 스펙트럼과 표준 스펙트럼을 보여준다. 그림 6에 나타난 SIM 데이터에서는 예상 머무름 시간 주변에 두 개의 피크가 검출되고, 두 피크 모두 이온 비율이 유사하기 때문에 SIM 데이터만으로 메틸 디메톤을 식별하기 어렵다. 따라서 각 피크의 스캔 데이터를 표준 스펙트럼과 비교한 결과(그림 6(2)), 피크 A는 피크 B보다 표준 스펙트럼과 더 유사하였으며, 피크 A가 메틸 디메톤에서 유래한 것으로 확인하였다(그림 6(3), (4)).

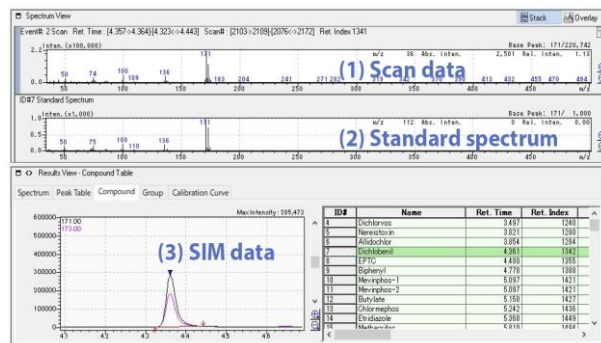
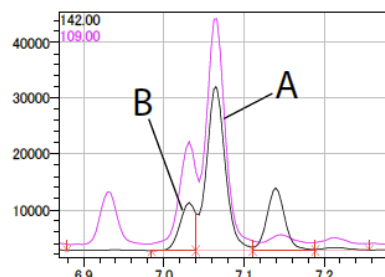
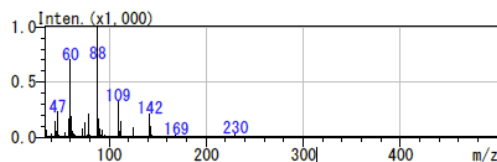


그림 5. Labsolutions GCMS의 데이터 처리 화면

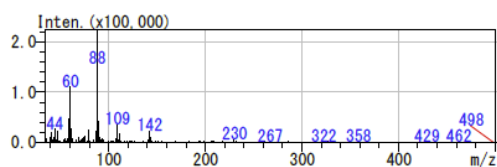
(1) SIM chromatogram



(2) Standard spectrum of methyl demeton



(3) Scan spectrum of peak A



(4) Scan spectrum of peak B

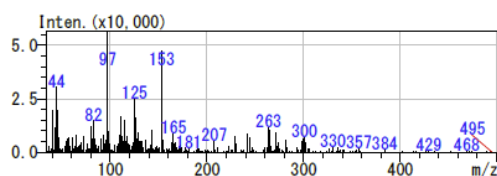


그림 6. 메틸 디메톤(Methyl Demeton)의 질량 크로마토그램 및 표준 스펙트럼

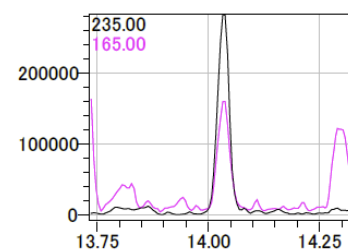
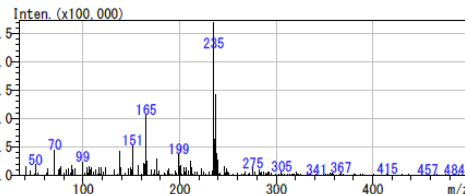


그림 8. DDT의 Scan 모드에서의 질량 크로마토그램

(1) Mass spectrum obtained by FASST mode



(2) Mass spectrum registered in NIST

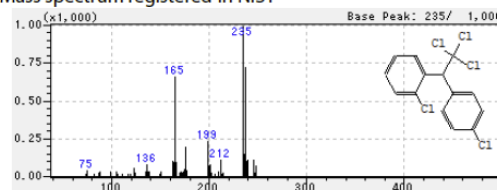


그림 9. DDT의 질량 스펙트럼

Library Search Results

Hit#	Ret. Index	Compound Name	Mol.Wt	For
1	2287	o,p'-DDT \$ Benzene, 1-chloro-2-[2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane]	352	C14H9Cl
2	2251	1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane	318	C14H10Cl2
3	2397	p,p'-DDT \$ Benzene, 1,1'-(2,2,2-trichloroethane-1,1'-diyl)bis(4-chlorophenyl)	352	C14H9Cl
4	3796	1,1'-Bis(4-chlorophenyl)ethane-2,2-dithiolane	474	C22H20Cl2S

그림 10. NIST 라이브러리의 검색 결과

■ 고속 스캔 스피드 데이터를 이용한 잔류 농약 확인

Smart Pesticides Database™를 이용하면 선택한 측정 모드에 따라 최적화된 측정 조건과 분석 파라미터가 자동으로 설정된다. 실제로 해당 데이터베이스를 사용하여 생강 추출 용액에 첨가된 DDT를 FASST의 Scan 모드에서 검출할 수 있는지의 여부를 확인하기 위해 그림 7에서 보는 바와 같이, DDT에 대해서 Scan 모드 측정을 설정하였다. 그 결과, DDT의 예상 RT에서 정량 및 정성 이온의 피크를 검출할 수 있었다(그림 8). 또한 그림 10에서 보는 것과 같이 피크의 질량 스펙트럼을 이용해 라이브러리 검색을 진행할 수 있어 보다 정확한 정성 분석이 가능하였다(그림 9(1)). 이런 방식으로 Smart Pesticides Database™를 이용하면 실제 농산물이나 식품 시료 중 농약 모니터링에서 검출율이 낮은 우선 순위가 낮은 물질도 손쉽게 정확한 정량 및 정성 분석이 가능함을 알 수 있었다.

■ 결론

GCMS-QP2050 시스템을 이용한 잔류 농약 동시 분석을 통해 재현성 및 정확성을 확인하였다. SIM 데이터만으로는 식별이 어려운 성분은 스캔 데이터의 질량 스펙트럼을 이용해 정확한 식별이 가능하였고, 실제 모니터링에서 검출율이 낮은 우선 순위가 낮은 물질도 Scan 모드를 활용하여 정성적으로 분석할 수 있었다. 이와 같이, Smart SIM+ 기능과 빠른 스캔 스피드를 가진 GCMS-QP2050은 FASST 측정에 의한 다성분 동시 분석에도 SIM 모드의 충분한 dwell time을 보장하고 정량 분석의 높은 정확도를 유지할 수 있다. 또한, 스캔 데이터를 활용함으로써 SIM 데이터 내의 성분을 정확히 식별하고 동시 분석에서 더 많은 성분을 확인할 수 있다. 따라서 GCMS-QP2050은 다양한 산업 분야에서 다성분 동시 분석을 하는데 이상적이다.

Serial#	Type	Acc. Mode	ISTD Group	Level1 Conc (15)	Method No.	Compound Name (E)	Ref. Index 1	Ref. Index 2	Ref. Index 3	m/z for SIM or Scan
492	Target	SIM			1	Toifenpyrad	3125	3117	3112	Ion1: 389.0, 100.00, Ref. 1, 171.0, 78.40, 72.00
493	Target	SIM			1	Diaethomorph-2	3149	3140	3132	Ion2: 301.0, 100.00, Ref. 1, 309.0, 34.60, 32.80
494	Target	SIM			1	Imibenzoxazole	3191	3181	3171	Ion3: 125.0, 100.00, Ref. 1, 127.0, 32.00, 375.0, 24.80
495	Target	SIM			1	Cinidon-methyl	3208	3199	3191	Ion1: 330.0, 100.00, Ref. 1, 326.0, 32.80, 33.60
496	Target	SIM			1	Futhiacet-methyl	3240	3232	3218	Ion2: 403.0, 100.00, Ref. 1, 405.0, 44.24, 35.0
510	Target	Scan			1	o,p'-DDT	2280	2282	2259	Ion3: 235.0, 100.00, Ref. 1, 237.0, 61.20, 165.0, 40.00
1	SIM				1	Aldicarb des.	897			Ion1: 115.0, 100.00, Ref. 1, 100.0, 36.35, 68.0, 137.36
2	SIM				1	Aldicarb des.	1124	1125	1121	Ion2: 69.0, 100.00, Ref. 1, 66.0, 15.25, 65.0, 11.24
6	SIM				1	Methamidophos	1240	1231	1229	Ion3: 141.0, 100.00, Ref. 1, 94.0, 337.84, 95.0, 209.11

그림 7. Smart Pesticides Database™의 Compounds Table 생성

AOC 및 Smart Database는 일본 및/또는 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

01-00723-ENK



Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/
Shimadzu Scientific Korea
www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.

This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®".

Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2024 SHIMADZU group. All rights reserved.