

Application News

No. 01-00876-ENK

GC-MS AOC™-6000 Plus / GCMST™TQ 8040 NX

GC-MS/MS와 SPME Arrow를 이용한 가공식품 내 퓨란 및 알킬 퓨란의 정량 분석

Quantitative Analysis of Furan and Alkylfuran in Processed Food Using a Triple Quadrupole GC-MS System and an SPME Arrow

사용자 활용 포인트

- ◆ SPME Arrow를 이용해 가공 식품 중 퓨란 및 알킬 퓨란의 고감도 분석이 가능하다.
- ◆ MRM 모드를 통해 복잡한 매트릭스에서도 높은 신뢰성 있는 분석이 가능하다.
- ◆ AOC-6000 Plus 자동주입장치를 이용한 자동화된 전처리를 통해 분석 효율을 높일 수 있다.

■ 서론

퓨란 및 알킬 퓨란 화합물은 식품을 가열 조리하는 과정에서 생성되는 물질로 커피, 이유식, 구운 식품, 통조림 식품 등 다양한 가공식품에서 흔히 검출된다.

최근에는 국제암연구소(IARC)가 퓨란을 인간에게 발암 가능성이 있는 물질(Group 2B)로 분류하는 등, 여러 국가에서 이들 화합물의 건강상 유해성에 대한 우려가 제기되고 있다. 이에 유럽연합(EU)에서도 식품 중 퓨란 및 알킬 퓨란의 존재를 모니터링할 것을 권고하고 있다¹⁾.

이러한 퓨란 및 알킬퓨란 화합물은 식품 중 고농도로 존재할 경우 비교적 간편하게 HS-GC/MS 방식을 사용하여 측정 가능하지만 저농도 시료의 경우에는 농축을 위한 전처리 과정이 필요하다.

본 뉴스레터에서는 SPME arrow와 GC-MS/MS 시스템을 이용하여 비교적 매트릭스가 복잡한 시료 중 퓨란 및 알킬 퓨란 화합물을 극미량 농도 수준까지 안정적으로 분석할 수 있는 방법을 소개하고자 한다.

■ 기기 구성 및 분석 조건

본 분석에는 AOC-6000 Plus 다기능 자동주입장치와 GCMS-TQ8040 NX 삼중 사중극자 질량 분석기를 사용하여 분석을 수행했다(그림 1). AOC-6000 Plus는 샘플과 목적에 따라 역상 주입, 헤드스페이스 주입, 고체상 미세 추출 주입(SPME) 등 다양한 샘플 주입 방법을 자동으로 전환할 수 있는 다기능 자동주입장치이다(그림 2). 본 분석에서는 SPME fiber에 비해 내구성이 향상된 SPME Arrow를 사용하여 샘플을 분석했다.

한편, SPME 방식은 전처리 과정 중 농축 과정이 수반되는 샘플링 방식으로 매트릭스 유래 불순물로 인한 간섭이 감도 향상을 저해할 수 있다. 본 분석에서는 SPME arrow 방식과 GC-MS/MS의 MRM 모드를 조합함으로써, 가공 식품 시료 중 퓨란 및 알킬 퓨란을 고감도로 분석할 수 있었다. 분석 시 사용된 자세한 분석 조건은 표 1에 나타냈다.



그림 1. AOC-6000 Plus과 GCMS-TQ8040NX

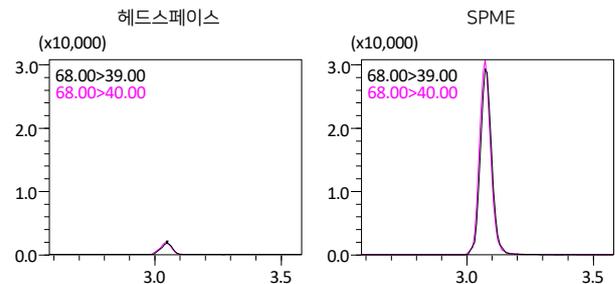


그림 2. AOC-6000 Plus 헤드스페이스 주입 및 SPME 주입 방식을 이용해 분석한 퓨란 (1 ng/mL) 크로마토그램

표 1. GC-MS/MS 분석 조건

[AOC-6000 Plus]		[GC]	
SPME Arrow	: Carbon WR/PDMS, 120 μm	Injection Mode	: Split
Conditioning Temperature	: 280 °C	Split Ratio	: 20:1
Pre-Conditioning Time	: 5 min	Carrier Gas	: He
Incubation Temperature	: 50 °C	Carrier Gas Control	: Constant linear velocity (30.0 cm/s)
Incubation Time	: 10 min	Septum Purging	: 3.0 mL/min
Agitator Speed	: 250 rpm	Column	: SH-I-5 MS (30 m X 0.25 mm I.D., 1.00 μm)
Stirrer Speed	: 250 rpm	Column Temp.	: 40 °C (2 min) -> 3 °C/min -> 60 °C -> 20 °C/min -> 220 °C (5 min)
Sample Extraction Time	: 20 min	[MS]	
Sample Desorption Time	: 1 min	Ion Source Temp.	: 200 °C
Post-Conditioning Time	: 5 min	Interface Temp.	: 250 °C
		Acquisition Mode	: MRM
		Loop Time	: 0.5 sec
		Tuning Mode	: Normal

■ 샘플 전처리

분석 대상 성분은 표 2의 6 종류의 퓨란 및 알킬 퓨란 화합물이다. 검정곡선을 작성을 위해 각 성분을 메탄올에 희석하여 혼합 표준원액을 제조 한 뒤, 다시 메탄올로 희석하여 최종 농도가 0.05 ~ 50 µg/mL가 되도록 표준용액을 만들었다. 그 후, 각 농도의 표준 용액에서 2 µL 씩을 20 mL 헤드 스페이스 분석 용 바이알에 넣은 후, 4.5 g의 염화나트륨과 10 mL의 증류수를 추가하여 0.01 ~ 10 ng/mL의 수용액을 제조하였다. 준비 과정에서 분석 대상 성분이 휘발되는 것을 방지하기 위해 표준 용액 제조 시, GL Science 사의 전처리 패키지인 Ice-Free VOC 키트를 사용했다.

미지 샘플로는 시중에 판매되는 이유식을 사용했다. 균질화된 샘플 1 g을 헤드 스페이스 분석 용 20 mL 바이알에 넣고, 4.5g의 염화나트륨과 9 mL의 증류수를 추가한 후, 바이알을 밀봉하고 잘 섞어 분석 샘플로 사용하였다.

표 2. 타겟 물질과 확인한 이온 m/z

성분	이온 1 m/z	이온 2 m/z
Furan	68.00 > 39.00	68.00 > 40.00
2-Methylfuran	82.00 > 54.00	81.00 > 53.00
3-Methylfuran	82.00 > 54.10	81.00 > 53.00
2-Ethylfuran	96.00 > 81.00	96.00 > 53.00
2,5-Dimethylfuran	96.00 > 81.00	96.00 > 53.10
2,3-Dimethyl furan	96.00 > 81.10	96.00 > 67.00

■ 검정곡선

그림 3은 검정곡선 내 최소 농도인 0.01 ng/mL에서 각 성분의 MRM 크로마토그램이다. 6개 성분의 피크가 모두 우수한 재현성을 보였다. 또한 0.01 ng/mL 농도에서 여섯 번 반복 분석하여 확인한 결과, 모든 분석 성분 면적의 % RSD가 10 % 이하로 나타나 매우 낮은 농도에서도 우수한 반복성을 보임을 알 수 있었다.

그림 4는 각 성분의 검정곡선을 나타냈다. 본 분석에서는 정량 범위가 다소 넓은 편이었기 때문에 희석된 저농도 구간까지 정확도를 높이기 위해 검정곡선 작성 시, 1/C로 가중치를 적용하였다. 모든 성분의 검정곡선의 직선성 ($R > 0.996$)은 우수한 것으로 확인되었다.

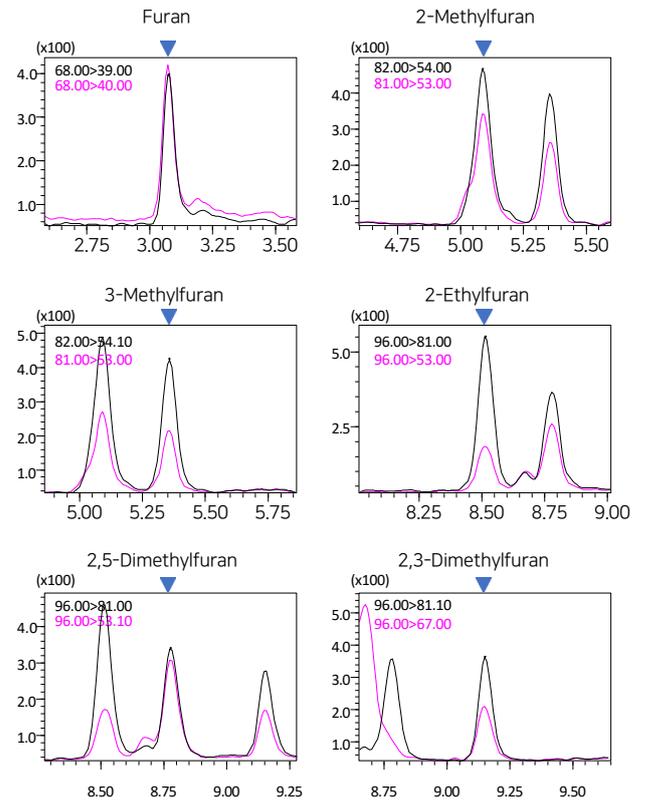


그림 3. 검정곡선 내 최소 농도 (0.01 ng/mL)의 MRM 크로마토그램

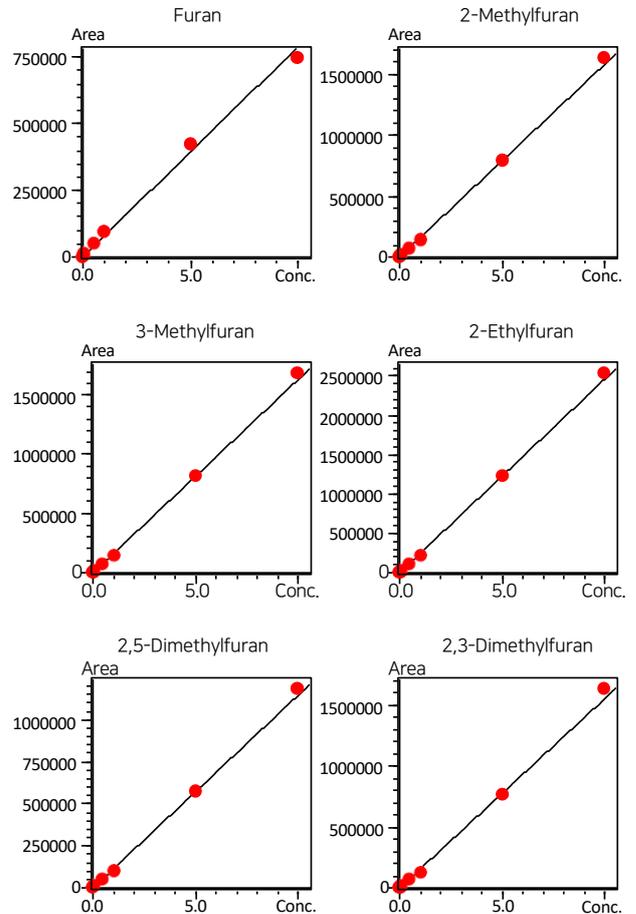


그림 4. 각 타겟 물질의 검정곡선 (0.01 ~ 10 ng/mL)

■ 미지 샘플의 분석 결과

미지 샘플은 외부표준법과 표준물 첨가법을 이용하여 분석하였으며, 매트릭스의 영향을 평가하였다. 두 가지 방법의 정량 결과는 표 3에 나타났다.

두 방법의 정량 결과를 비교했을 때 전반적으로 일관된 경향을 보였으나, 일부 성분에서는 표준 용액과 미지 시료 간의 매트릭스 차이에 의해 차이가 관찰되었다. 이러한 결과는 매트릭스 효과를 최소화하기 위해, 시료의 추가 희석 또는 중수소로 치환된 내부표준물질을 활용한 내부표준법을 적용한 보정이 필요함을 시사한다.

표 3. 이유식 샘플 중 퓨란 및 알킬 퓨란의 정량 분석 결과

성분	외부표준법 (µg/kg)	표준물 첨가법 (µg/kg)
Furan	7.9	9.1
2-Methylfuran	0.37	0.37
3-Methylfuran	0.14	0.11
2-Ethylfuran	0.31	0.43
2,5-Dimethylfuran	< Lim.	<Lim.
2,3-Dimethyl furan	N.D.	N.D.

Note: "N.D" 는 검출 되지 않음을 의미하고, "< Lim."는 검량선 범위 밖의 농도임을 의미한다.

■ SIM 모드와 MRM 모드 비교

MRM 모드의 분석 시, 선택성의 개선 정도를 평가하기 위해 SIM 모드와 비교 분석을 수행하였다. 일반적으로 GC-MS/MS의 MRM 모드는 SIM 모드에 비해 더 나은 선택성과 반복성을 보이며, 일반적으로 더 낮은 수준의 농도 구간까지 검출이 가능하다.

그림 5는 이유식에서 검출된 네가지 성분의 SIM 및 MRM 크로마토그램이다. 각 성분은 두가지 모드 모두에서 검출 가능했으나, MRM 모드에서 피크 분리가 뚜렷하고 간섭이 적어 우수한 선택성을 보임을 확인할 수 있었다. SIM 모드에서는 샘플 내 불순물로 인한 간섭으로 인해 경우에 따라 수동 적분이나 정량 이온의 변경이 필요할 수 있다.

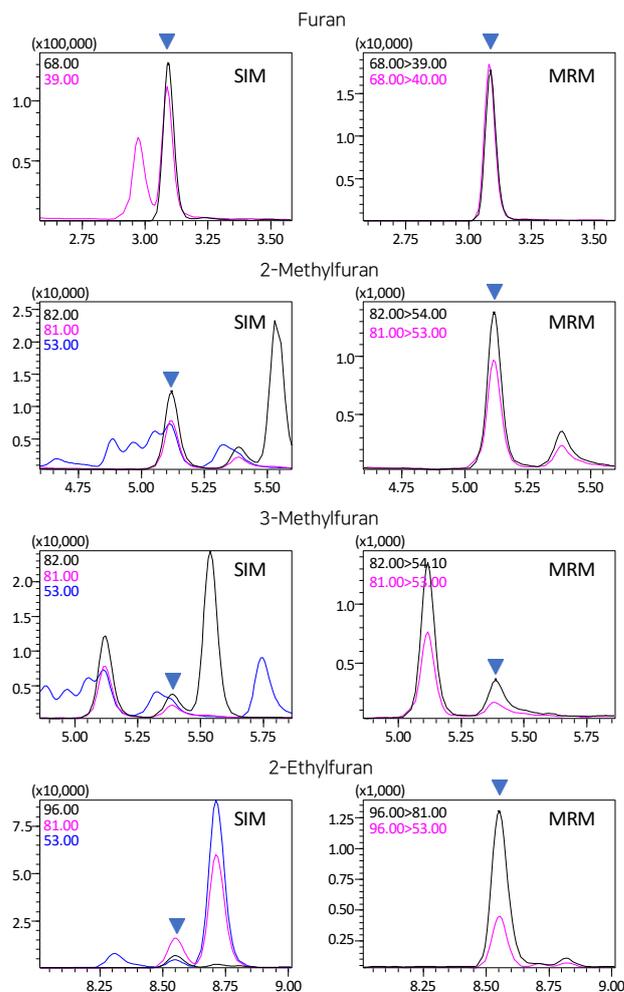


그림 5. 이유식 내 검출된 퓨란 및 알킬 퓨란의 SIM 및 MRM 크로마토그램

■ 결론

가공식품에서 퓨란 및 알킬 퓨란의 정량 분석을 위해 SPME Arrow와 GC-MS/MS를 사용하였다. AOC-6000 Plus 다기능 자동주입장치의 SPME Arrow와 GC-MS/MS의 MRM 모드를 이용하여 선택성을 향상시켰으며 이를 통해 신뢰도와 재현성 높은 정량 분석결과를 얻을 수 있었다.

■ 참고문헌

- 1) Commission Recommendation (EU) 2022/495 of 25 March 2022 on monitoring the presence of furan and alkylfurans in food <https://eur-lex.europa.eu/eli/reco/2022/495/oj/eng> (Accessed Feb. 4, 2025)

GCMS-TQ와 AOC는 일본 및 기타 국가에서 Shimadzu Corporation 또는 그 계열사의 상표입니다.

01-00876-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 © 2025 SHIMADZU group. All rights reserved.