

Agilent 6470B QQQ LC/MS 자동희석법을 이용한 농산물 중 잔류농약 226종 다성분 분석 솔루션

저자

김지훈, 최나영
한국애질런트테크놀로지스(주)

개요

농산물 중 안전한 잔류농약 관리를 위하여, 국내에서는 잔류농약 PLS(Positive List System) 제도를 2016년 12월 31일 견과종실류 및 열대과일류에 최초 시행하였고, 2019년 부터는 모든 농산물에 확대 시행하고 있습니다.

국립농산물품질관리원에서는 잔류농약 PLS 관리제도에 따른 농산물 중 잔류농약의 보다 효율적인 관리 및 분석을 위하여, 2021년 11월 확대된 농산물 중 잔류농약 다성분 분석방법을 고시하였습니다. 해당 분석법은 현재 국내에서 사용되고 있는 농약 및 검출빈도가 높은 농약을 포함한 463종에 대한 다성분 분석법이며, GC/MSMS 237종, LC/MSMS 226종으로 구분되어 있습니다.

한국애질런트는 LC/MSMS 분석항목 226종에 대하여 분석자가 보다 쉽고 정확하게 분석할 수 있도록 최적화된 기기분석 솔루션을 개발하였습니다. 개발된 솔루션은 분석 기기내에서 초기이동상을 이용한 자동희석법을 적용하여 분석 생산성과 정확도를 획기적으로 향상시켰으며, 특히 추출액에 따른 매질 영향 최소화 및 용출이 빠른 극성 농약 성분들의 피크 모양 개선을 이루어 내었습니다.

개발된 솔루션에 대한 검증을 위하여 자동희석법이 적용된 분석조건에서 검량직선성 평가를 수행하였고, 최저 검출농도 수준의 표준품 8회 반복 분석을 통한 기기적 LOD 및 %RSD를 평가하였습니다. 그 결과 5~200ppb(ng/mL)의 넓은 검량선 범위에서도 직선성은 평균 0.997 수준의 우수한 결과를 나타내었으며, 기기적 LOD는 평균 0.42ppb(ng/mL), % RSD는 평균 2.8 수준의 안정적인 결과를 확인하였습니다.

또한, 실시료 분석에 대한 평가를 위하여 대표매질 6종(현미, 감자, 대두, 감귤, 고추, 포도) 추출액에 저, 중, 고[10, 20, 100ppb(ng/mL)] 농도로 표준품을 첨가한 후 기기적 검출 회수를 실험을 진행하였습니다. 그 결과 전체 성분 중 86.1%가 기기적 검출 회수율 범위 70%~120%를 만족하는 것으로 확인되었습니다.

이번 솔루션에서는 애질런트 만의 독자적인 기술인 트리거 방식 MRM(tMRM)도 적용하여 동시 다성분 분석 시 발생하기 쉬운 위양성(False positive) 문제를 최소화하였습니다.

서론

식품의약품안전처는 2021년 2월 18일 [식품의 기준 및 규격 일부개정고시(안) 행정예고(공고 제2021-77호)]를 통하여 식품 중 잔류농약 다성분 시험법을 개정하였습니다.

개정된 시험법은 기존에 구분되어 관리되었던 유통단계 식품 중 잔류농약 분석법[다중 농약 다성분 분석법(473종)]과 생산단계 잔류농약 분석법[농산물 등의 유해물질 분석법(320종)]에 있어서 분석방법 및 분석성분의 통합적 관리를 위한 시험법이었습니다. 따라서 개정된 시험법에 맞춰 국립농산물품질관리원은 2021년 11월 22일 공고 제2021-158호를 통하여, 농산물 중 잔류농약 다성분 분석방법을 개정 공고하였습니다.

국립농산물품질관리원에서 이번에 공고한 시험법은 잔류농약 463종에 대한 다성분 분석법으로써 GC/MSMS 237종과 LC/MSMS 226종으로 나누어져 있습니다. 적용대상 농산물은 생산단계 일반 농산물을 기본으로 하여 수출농산물 안전관리, 친환경인증 및 GAP 농산물 안전관리 등에 적용하는 것으로 알려져 있습니다.

한국애질런트에서는 2021년 3월 식품의약품안전처 잔류농약 다성분 시험법 개정에 따른 최적화된 기기분석 솔루션을 제시하였습니다. 이번 국립농산물품질관리원 개정 시험법에 있어서도 실무분석에서의 분석 생산성 및 정확성을 높이기 위하여 최적화된 분석 솔루션을 개발하게 되었습니다.

새롭게 개발된 분석 솔루션은 컬럼 용출이 빠른 극성 농약 성분들의 크로마토그램 개선을 위하여 기기내에서 초기 이동상을 이용한 자동 희석 방법을 적용하였습니다.

개발된 솔루션에 대한 평가를 위하여 검량선 직선성, 기기적 LOD 및 %RSD 수준을 확인하였습니다.

또한 실시료 분석에 대한 적용성 평가를 위하여 대표매질에 표준품을 첨가한 후 기기적 검출 회수율을 조사하였습니다. 이때 선정된 대표매질은 [식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(식품의약품안전평가원, 2016)]에 따른 잔류농약 대표작물(현미, 감자, 대두, 감귤, 고추)로 하였으며, 또한 생산단계 농산물 분석에서 대표작물로 많이 사용되는 포도를 추가하여 총 6종에 대한 평가를 진행하였습니다. 평가를 위한 표준품 첨가 농도는 잔류농약 PLS 시험법 개발시 회수율 시험 농도로 적용되었던 저, 중, 고[10, 20, 100ppb(ng/mL)] 3단계 농도를 동일하게 적용하였습니다.

모든 실험에서 최적화되어 적용된 성분별 MRM은 실시료에서의 잔류농약 검출판별능력 향상을 위하여 개발된 애질런트만의 독자적인 기술인 tMRM을 적용한 상태로 분석 평가하였습니다.

실험

표준품 및 시료 정보

실험에 사용된 모든 시약은 LC/MS 등급을 사용하였으며, 226종 혼합표준품은 (주)케미다스에서 국립농산물품질관리원 463종 시험법에 맞춰 공급하는 9개 그룹 및 4개 단일 표준품을 혼합하여 5ppm($\mu\text{g/mL}$) 농도로 제조한 후 사용하였습니다.

검량선 작성을 위한 농도별 표준품은 아세트나이트릴을 사용한 단계적 희석 방법으로 총 6단계[5, 10, 20, 50, 100, 200ppb(ng/mL)]로 제조한 후 즉시 사용하였습니다.

대표매질로 사용된 6종 농산물은 국립농산물품질관리원 / 농산물 잔류농약 다성분 분석방법 / 1. 다성분 분석법 (463)종 시험법에 따라 추출 및 전처리 후 분석용 시료로 하였습니다. 실험에 사용된 대표매질 6종 농산물은 사전 실험을 통하여 분석대상 226종 잔류농약의 불검출을 확인한 후 사용하였으며, 일부 검출된 성분의 경우 검출값을 결과에 보정하였습니다.

표 1. 표준품 정보.

제조사	그룹명 및 단품명	제품번호 및 농도
케미다스	LCQA Mix -1	M4180-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -2	M7555-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -3	M9793-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -4	M6784-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -5	M8983-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -6	M8917-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -7	M6319-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -8	M9820-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	LCQA Mix -9	M9529-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	Carbendazim	P3451-100M (100 $\mu\text{g/mL}$)
	Sethoxydim	P1504-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)
	Simazine	P5284-100A (100 $\mu\text{g/mL}$)
	Spirotetramat-enol	P8764-100N (100 $\mu\text{g/mL}$)

표 2. 대표매질 6종 농산물의 농도별 제조 방법.

농도	제조방법
저농도 10ppb(ng/mL)	혼합표준액 100ppb 50 μL + 추출액 450 μL 최종 90% 추출액이 함유된 대표매질 6종의 시료 제조
중농도 20ppb(ng/mL)	혼합표준액 200ppb 50 μL + 추출액 450 μL 최종 90% 추출액이 함유된 대표매질 6종의 시료 제조
고농도 100ppb(ng/mL)	혼합표준액 1,000ppb 50 μL + 추출액 450 μL 최종 90% 추출액이 함유된 대표매질 6종의 시료 제조

분석 기기 및 조건

빠르고 안정적인 분리를 위하여 Agilent 1290 Infinity II LC 시스템을 사용하였으며, 분리된 물질의 고감도 검출 분석을 위하여 Agilent Jet Stream 기술이 탑재된 Agilent 6470B QQQ LC/MS를 사용하였습니다. 또한 효율적인 시료 분석 및 획득된 데이터의 보다 빠르고 편리한 처리를 위하여 Agilent MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어(ver.10.1)를 사용하였습니다.

이번 분석법에 적용한 자동희석 방법은 LC 시료주입기에서 기기설정만으로 자동으로 시료 희석이 수행됩니다. 작동 방법은 시료를 분취한 후 시료주입기 루프내의 초기이동상으로 희석하는 방법으로써, 일반적인 시료주입기 루프 용량 20 μ L를 사용할 경우, 혼합용량 5 μ L를 설정한 뒤 시료를 1.5 μ L 분취하면 시료주입기 루프내 남은 용량 13.5 μ L(초기이동상)와 혼합이 이루어집니다. 이때 적절한 혼합 횟수를 설정하여 100% 혼합이 될 경우, 초기이동상을 이용한 10배 희석이 이루어지게 됩니다.

표 3. 애질런트 LC 분석조건.

Agilent 1290 Infinity II UHPLC 시스템 (펌프: Binary)				
컬럼	Zorbax Eclipse Plus C18, 2.1 x 100mm, 1.8-Micron (P/N: 959758-902)			
컬럼온도	40°C			
주입량	1.5 μ L			
희석방법	시료 분취 후 초기이동상(A: 95%, B: 5%)을 이용한 희석			
이동상	A: 0.1% Formic acid + 5mM Ammonium acetate in DW B: 0.1% Formic acid + 5mM Ammonium acetate in MeOH			
그레디언트	시간(분)	A	B	컬럼유속
	0	95	5	0.4mL/분
	0.5	95	5	0.4mL/분
	1	60	40	0.4mL/분
	5	40	60	0.3mL/분
	13	10	90	0.3mL/분
	13.1	2	98	0.3mL/분
	17	2	98	0.4mL/분
	17.1	95	5	0.4mL/분
	18.5	95	5	0.4mL/분

표 4. 애질런트 MS 분석조건.

Agilent 6470B QQQ LC/MS	
이온화원	ESI (Agilent Jet Stream 포함)
수집 모드	트리거 방식 MRM(tMRM)
가스 온도	200°C
가스 유속	10L/분
Nebulizer	35psi
Sheath 가스 온도	350°C
Sheath 가스 유량	12L/분
캐필러리 전압(V)	(+)3500, (-)3000
노즐전압(V)	(+)0, (-)0
극성	양이온/음이온

성분별 MRM 조건

새롭게 공고된 시험법에서는 한번의 분석으로 동시에 많은 성분(264성분)을 검출해야 합니다. 이때 정량 및 정성 확인을 위해서 각 성분별 MRM이 필요한데, European Commission(SANCO guideline) 등 대부분의 기준들이 성분별 최소 2개 이상의 MRM 사용을 명시하고 있습니다. 이번 공고된 시험법 또한 성분별 MRM 개수가 2개씩 제시되어 있습니다. 이러한 분석에서 2개 이상의 MRM 사용이 제시되는 이유는 정성 확인률을 높이기 위함이며, 일반적으로 MRM 개수가 많을수록 높은 정성 확인률을 기대할 수 있습니다.

성분별 많은 MRM 사용이 높은 정성 확인률을 제공함에도 불구하고, 이러한 동시 다성분 분석에서 2개의 MRM이 주로 적용되는 이유는 Triple Quadrupole 질량분석기의 특성상 너무 많은 수의 MRM이 동시에 작동될 경우, 감도 저하의 원인이 되기 때문입니다.

즉, 동시 다성분 분석에서 감도등의 문제로 성분별 MRM 수를 적게 적용하게 되면 결국 정성확인 측면에서 상대적으로 오차가 발생할 가능성이 높아지며, 이는 실무분석에서 위양성(False positive) 문제를 일으키는 가장 큰 원인이 됩니다.

애질런트는 이러한 문제를 보완하고자 이번 기기분석 최적화 솔루션에 tMRM 기술을 적용하였습니다. tMRM은 애질런트만의 독자적인 기술로써, 정량-정성을 위한 기본 MRM 외에 추가적인 MRM 스펙트럼 데이터를 획득하여, 분석자가 보다 정확한 정성판별을 할 수 있게 지원하는 기술입니다. 이때 추가적인 MRM은 시료 검출시 자동으로 작동되며, 최소한의 데이터 포인트 방식으로 작동되므로 기존 성분별 2개의 MRM 방식과 비교하여 감도의 저하가 발생하지 않습니다. 또한 tMRM으로 생성된 스펙트럼은 기준이 되는 표준품 스펙트럼과의 거울상 비교를 통하여 쉽게 판별할 수 있도록 지원하므로 누구나 손쉽게 사용할 수 있습니다.

표 5. 성분별 tMRM 조건.

그룹	화합물 명	전구 이온	생성 이온	Primary	Trigger	머무름 시간	Fragmentor	충돌에너지	극성	Trigger 창
1-1	2,3,5-Trimethacarb	194.1	137.1	TRUE	TRUE	6.45	100	5	Positive	0.4
	2,3,5-Trimethacarb	194.1	122.1	TRUE	FALSE	6.45	100	29	Positive	0.4
	2,3,5-Trimethacarb	194.1	107	FALSE	FALSE	6.45	100	45	Positive	0.4
1-2	3,4,5-Trimethacarb	194.1	137.1	TRUE	TRUE	6.57	100	5	Positive	0.4
	3,4,5-Trimethacarb	194.1	122.1	TRUE	FALSE	6.57	100	29	Positive	0.4
	3,4,5-Trimethacarb	194.1	107	FALSE	FALSE	6.57	100	45	Positive	0.4
33-2	3-hydroxycarbofuran	238.1	220	TRUE	FALSE	2.88	124	0	Positive	0.4
	3-hydroxycarbofuran	238.1	163.1	TRUE	TRUE	2.88	124	16	Positive	0.4
	3-hydroxycarbofuran	238.1	181	FALSE	FALSE	2.88	124	8	Positive	0.4
	3-hydroxycarbofuran	238.1	135.1	FALSE	FALSE	2.88	124	24	Positive	0.4
	3-hydroxycarbofuran	238.1	107	FALSE	FALSE	2.88	124	36	Positive	0.4
2	6-Benzylaminopurine	226.1	91.1	TRUE	TRUE	3.78	119	32	Positive	0.4
	6-Benzylaminopurine	226.1	65.1	TRUE	FALSE	3.78	119	60	Positive	0.4
	6-Benzylaminopurine	226.1	148	FALSE	FALSE	3.78	119	20	Positive	0.4
	6-Benzylaminopurine	226.1	63.1	FALSE	FALSE	3.78	119	60	Positive	0.4
	6-Benzylaminopurine	226.1	51.1	FALSE	FALSE	3.78	119	60	Positive	0.4
~										
221-1	Trinexapac-ethyl	253.1	207	TRUE	TRUE	6.63	106	10	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	69	TRUE	FALSE	6.63	106	22	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	185	FALSE	FALSE	6.63	106	10	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	165	FALSE	FALSE	6.63	106	18	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	139	FALSE	FALSE	6.63	106	22	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	137	FALSE	FALSE	6.63	106	26	Positive	0.4
	Trinexapac-ethyl	253.1	111	FALSE	FALSE	6.63	106	30	Positive	0.4
222	Triticonazole	318.1	125.1	TRUE	FALSE	9.09	100	45	Positive	0.4
	Triticonazole	318.1	70.1	TRUE	TRUE	9.09	100	17	Positive	0.4
	Triticonazole	318.1	128	FALSE	FALSE	9.09	100	48	Positive	0.4
	Triticonazole	318.1	59	FALSE	FALSE	9.09	100	61	Positive	0.4
163-2	TZ-1E	410.2	310.1	TRUE	TRUE	9.48	78	8	Positive	0.4
	TZ-1E	410.2	107	TRUE	FALSE	9.48	78	28	Positive	0.4
	TZ-1E	410.2	354.1	FALSE	FALSE	9.48	78	4	Positive	0.4
	TZ-1E	410.2	80.1	FALSE	FALSE	9.48	78	60	Positive	0.4
	TZ-1E	410.2	53.1	FALSE	FALSE	9.48	78	60	Positive	0.4
224	Uniconazole	292.1	125	TRUE	FALSE	9.46	130	40	Positive	0.4
	Uniconazole	292.1	70	TRUE	TRUE	9.46	130	28	Positive	0.4
	Uniconazole	292.1	170.1	FALSE	FALSE	9.46	130	20	Positive	0.4
	Uniconazole	292.1	155.1	FALSE	FALSE	9.46	130	40	Positive	0.4
223	Valifenalate	399.2	155	TRUE	TRUE	8.77	104	44	Positive	0.4
	Valifenalate	399.2	116	TRUE	FALSE	8.77	104	24	Positive	0.4
	Valifenalate	399.2	144	FALSE	FALSE	8.77	104	12	Positive	0.4
	Valifenalate	399.2	98.1	FALSE	FALSE	8.77	104	44	Positive	0.4
	Valifenalate	399.2	72.1	FALSE	FALSE	8.77	104	44	Positive	0.4
225	Vernolate	204.1	128.1	TRUE	FALSE	10.94	108	8	Positive	0.4
	Vernolate	204.1	86.1	TRUE	TRUE	10.94	108	12	Positive	0.4
	Vernolate	204.1	175.5	FALSE	FALSE	10.94	108	10	Positive	0.4
	Vernolate	204.1	162.1	FALSE	FALSE	10.94	108	12	Positive	0.4
	Vernolate	204.1	88	FALSE	FALSE	10.94	108	10	Positive	0.4
226	XMC	180.1	123	TRUE	TRUE	5.58	100	5	Positive	0.4
	XMC	180.1	107	TRUE	FALSE	5.58	100	45	Positive	0.4
	XMC	180.1	108	FALSE	FALSE	5.58	100	32	Positive	0.4

- 모든 tMRM은 시험법에서와 같이 정량이온 1개, 정성이온 1개를 기본으로 하며, 그 외에 위양성(False positive) 판별에 도움이 될 수 있는 부가적인 이온이 평균 2.3개씩 추가되어 있습니다. 따라서 시험법에서의 성분별 MRM(2개) 대비 2배 이상의 MRM(평균적으로 4.3개)을 가지므로 실시료에서의 검출 판별 능력은 2배 이상 효과적입니다
- 상기 tMRM은 총 1150개의 MRM transition으로 구성되어 있으며, 세부 tMRM 정보는 한국애질런트 AE(Application Engineer)를 통해 제공 받을 수 있습니다

결과

자동희석법 적용에 의한 극성 농약 성분의 크로마토그램 개선 효과

새롭게 개발된 자동희석 기능에 대한 평가를 위하여, 각 분석방법별 극성 농약 성분의 크로마토그램을 비교하였습니다.

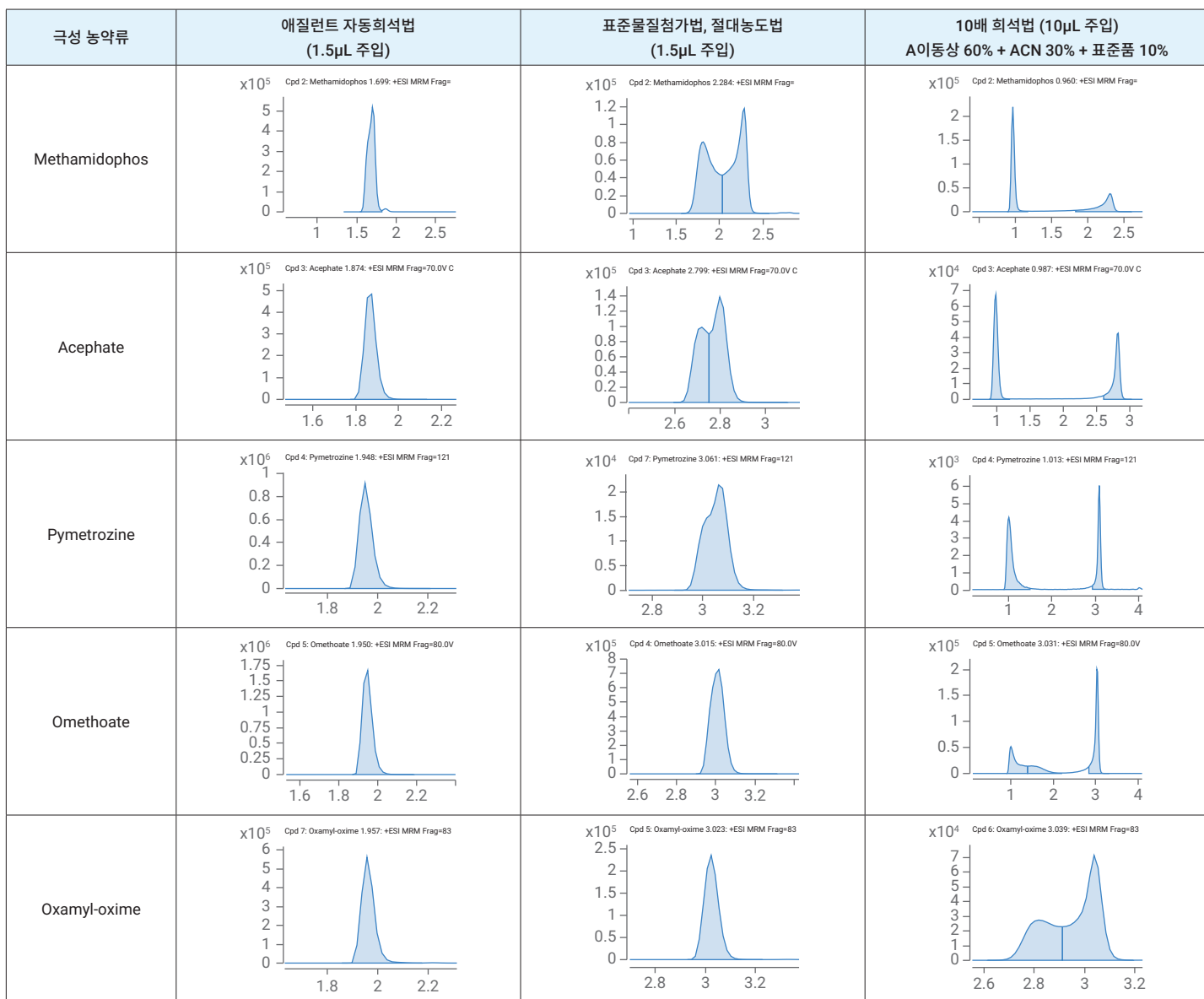


그림 1. 애질런트 자동희석 분석방법과 기존 분석방법에서의 극성 농약 크로마토그램 비교.

- 대표적인 극성 농약 5종의 크로마토그램을 비교했을 경우, 퍼지거나 쪼개짐이 있었던 성분들이 새롭게 개발된 애질런트 자동희석법에서는 모두 안정적인 형상으로 분석되었습니다
- 크로마토그램의 개선 뿐만 아니라 6종 매질을 이용한 검출 회수율 실험에서도 상기 5종은 평균 94.8%(최소: 80.4%, 최대: 102.8%)의 정확한 분석 결과를 나타내었습니다
- 비교된(표준물질첨가법, 절대농도법 및 10배 희석) 분석방법은 시험법으로 공고된 LC 분석조건을 그대로 적용하였으며, 애질런트 자동희석법에서 사용한 컬럼과 동일한 컬럼(Agilent Zorbox Eclipse Plus C18, 2.1 x 100, 1.8-Micron)을 사용하였습니다. 비교된 분석방법도 컬럼, 그레디언트 및 유속 등을 최적화할 경우 크로마토그램 형상은 일정 부분 개선될 수 있습니다

검량용 표준품 농도별 크로마토그램

검량선 평가를 위하여 분석된 농도별[5, 10, 20, 50, 100, 200ppb(ng/mL)] 혼합표준품 tMRM 크로마토그램은 그림 2와 같습니다.

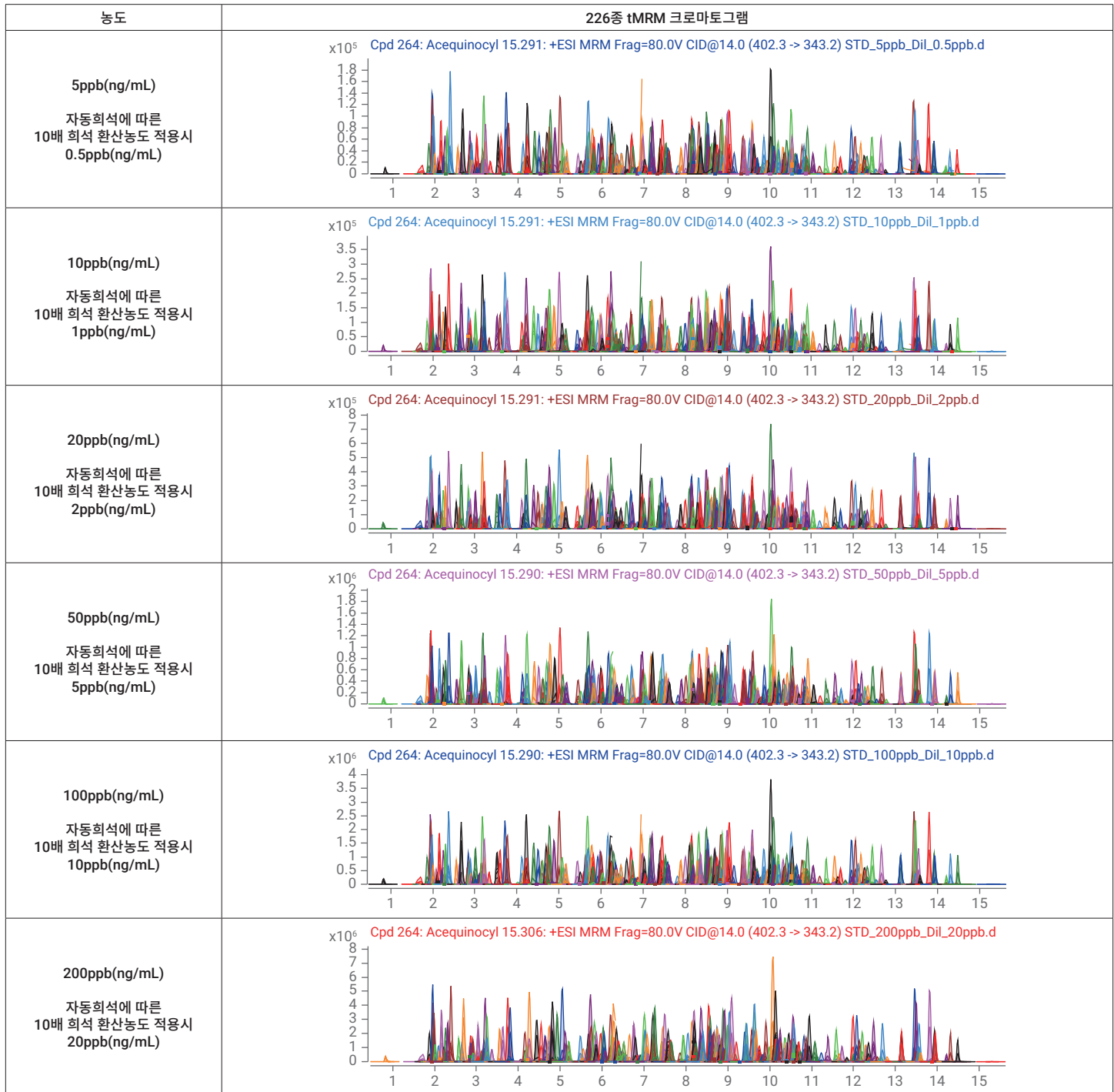


그림 2. 혼합 표준품 검량선 농도별 tMRM 크로마토그램 오버레이.

– 검량선 농도별 분석에서 모든 성분의 안정적인 결과를 확인하실 수 있습니다

검량선 직선성 평가

아세토나이트릴을 이용하여 희석 제조된 총 6단계[5, 10, 20, 50, 100, 200ppb(ng/mL)] 혼합 표준품에 대하여, 주입량 1.5μL를 자동희석법으로 분석한 검량선 직선성은 그림3과 같습니다.

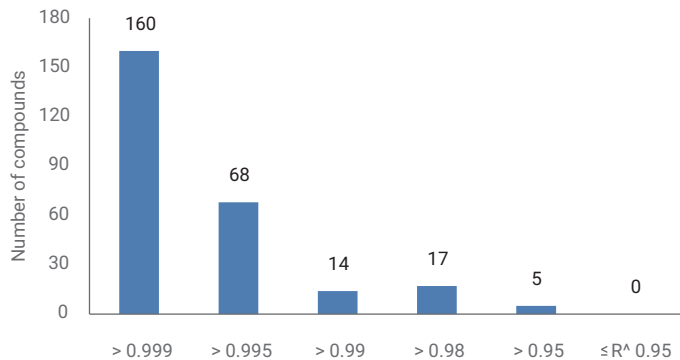


그림 3. 6단계 혼합표준품 검량선의 직선성.

- 검량선 범위가 5 ~ 200ppb(ng/mL)의 넓은 범위임에도 불구하고 91.7% 이상의 성분들이 직선성 0.99 이상의 안정적인 결과를 나타내었습니다
- 직선성 0.98 을 기준으로 할 경우에는 98.1%의 성분이 기준에 만족하였습니다

기기적 검출한계 평가

Agilent MassHunter Quantitative Analysis 소프트웨어는 반복 분석된 결과를 이용하여 자동으로 검출한계를 계산하는 기능을 지원합니다. 해당 기능을 활용하여 검량선 최저농도 5ppb(ng/mL) 혼합표준품 8회 반복 분석 결과를 이용한 기기적 검출한계를 산출하였습니다. 산출된 결과는 그림 4와 같습니다.

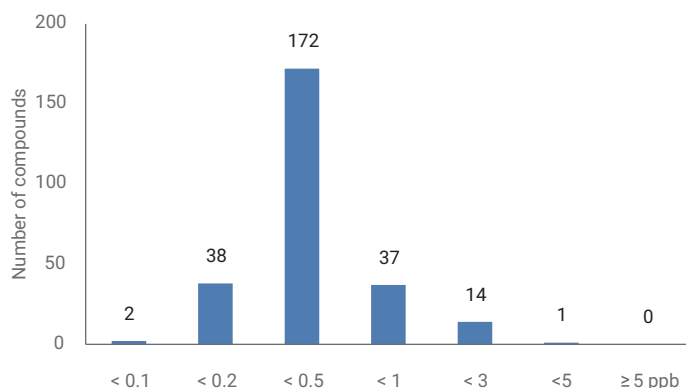


그림 4. 5ppb(ng/mL) 8회 반복분석 결과로 산출된 기기적 검출한계.

- 264성분에 대한 평균 기기적 검출한계는 0.42ppb(ng/mL)로 나타났으며, 해당 반복 분석 농도를 자동 희석에 의한 환산농도인 0.5ppb(ng/mL)로 대입할 경우, 평균 기기적 검출한계는 0.0425ppb(ng/mL)로 산출되어 대부분의 잔류농약 성분에 대한 안정적인 극미량 검출이 가능한 것으로 평가되었습니다
- 개발된 분석법에서는 시료와 표준품 모두 동일하게 기기에서 자동 희석 후 분석이 이루어지므로, 잔류농약 PLS 대응 분석을 위한 최소검출한계는 5ppb(ng/mL)(곡류, 콩류 기준)가 됩니다. 따라서 본 실험에서는 모든 성분이 요구되는 최소검출기준을 만족하였습니다

최저검량농도에서의 재현성 평가

8회 반복 분석된 검량선 최저농도 분석결과를 바탕으로 재현성을 평가한 결과는 그림 5와 같습니다.

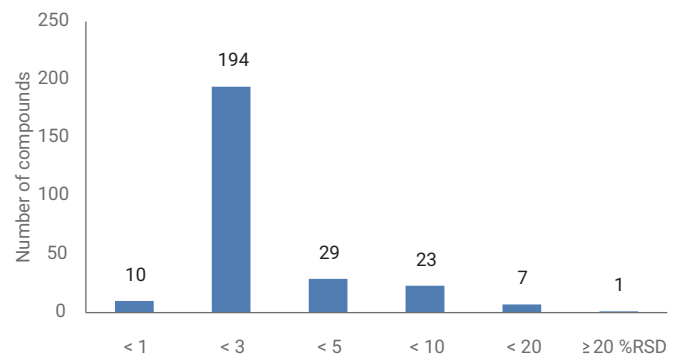


그림 5. 5ppb(ng/mL) 8회 반복분석 재현성.

- 재현성 평가 결과 전체 264성분에 대한 평균 RSD는 2.8% 수준으로 나타났으며, 97% 이상의 성분들이 RSD 10% 미만의 안정적인 결과를 가지는 것으로 확인되었습니다
- RSD가 상대적으로 높게 나타난 성분들은 대부분 검출시 다성분(40종) 또는 단성분시험법이 적용되는 성분들이었습니다

6종 대표매질별 분석 정확도 평가

실시료 분석에 대한 평가를 위하여 대표매질 6종 추출액에 표준품을 첨가한 후 기기적 검출 회수율을 실험하였습니다.

이때 선정된 대표매질은 [식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(식품의약품안전평가원, 2016)]에 따른 잔류농약 대표작물(현미, 감자, 대두, 감귤, 고추)로 하였으며, 또한 생산단계 농산물 분석에서 대표작물로 많이 사용되는 포도를 추가하여 총 6종에 대한 평가를 진행하였습니다. 평가를 위한 표준품 첨가 농도는 잔류농약 PLS 시험법 개발시 회수율 시험 농도로 적용되었던 저, 중, 고[10, 20, 100ppb(ng/mL)] 3단계를 동일하게 적용하였습니다.

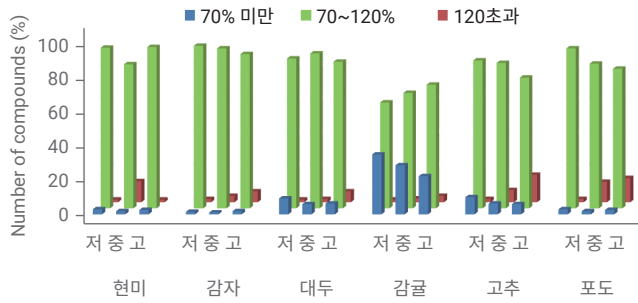


그림 6. 6종 대표 매질의 저, 중, 고 농도별 기기적 검출 회수율.

- 전체 264 성분에 대한 6종 매질별 기기적 검출 회수율을 평가한 결과, 현미: 92.3%, 감자: 94.4%, 대두: 89.4%, 감귤: 68.3%, 고추: 84%, 포도: 88%의 성분들이 기기분석 회수율(정확도) 70%~120% 범위를 만족하는 것으로 나타났습니다
- 저, 중, 고 농도별 기기적 검출 회수율의 경우, 각 분석 성분들에 있어서는 농도에 크게 상관없이 각 매질별 유사한 경향을 확인하였으며, 검출 회수율에 있어서는 고농도에서 전반적으로 상승하는 경향이 나타났습니다
- 회수율이 전반적으로 낮고, 성분별 편차가 크게 나타난 매질은 감귤이었으며, 그 다음으로 성분별 편차가 크게 나타났던 매질은 대두와 고추였습니다

그림7은 6개 대표 매질에 대한 농도별 전성분(264성분)의 기기적 검출 회수율을 보여줍니다.

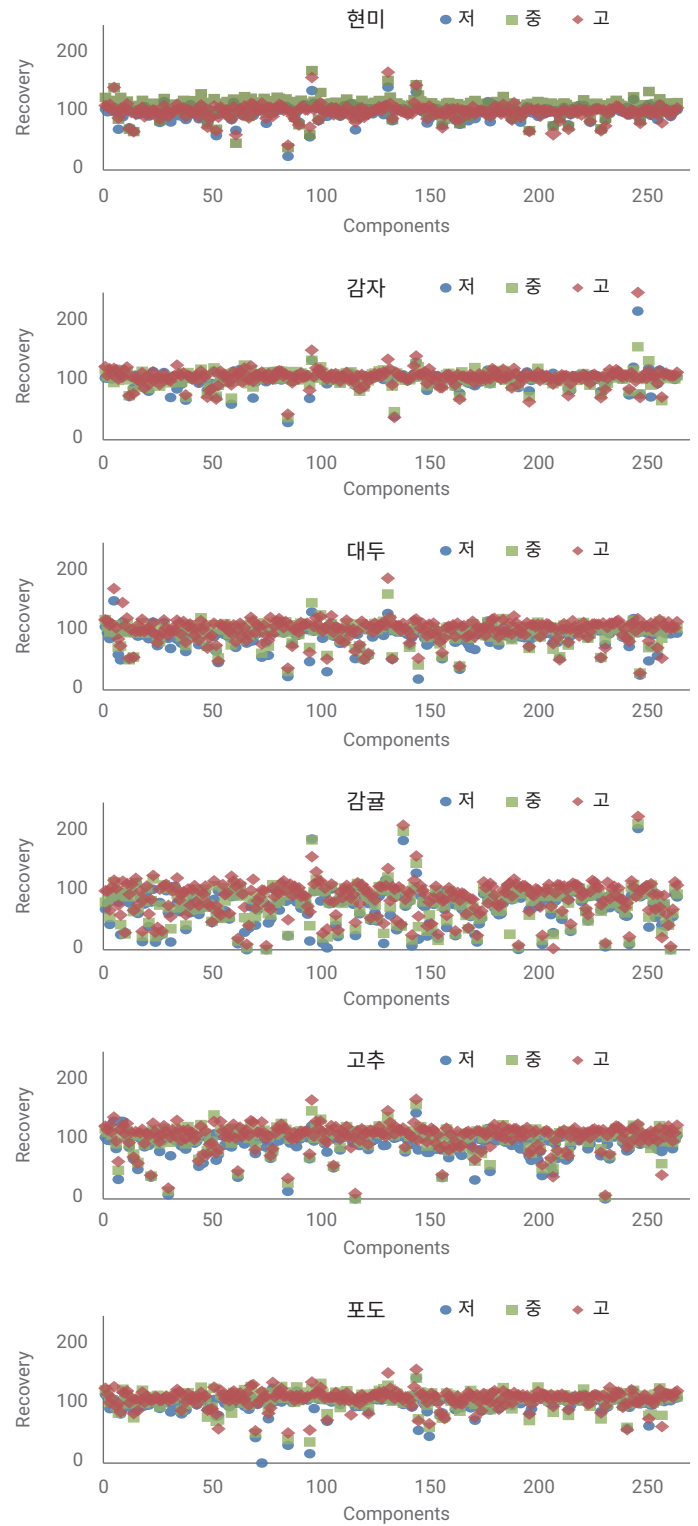


그림 7. 264성분에 대한 6종 매질별, 농도별 기기적 검출 회수율.

결론 및 고찰

효율적인 잔류농약 시험분석을 위하여 한국애질런트가 새롭게 개발한 자동희석법은 기존 시험법 및 10배 희석법 보다 향상된 결과를 나타내었으며, 특히 극성 농약 성분들에 있어서는 개선된 크로마토그램을 확인할 수 있었습니다.

개발된 분석법의 검증을 위하여 검량선 직선성을 확인한 결과 5~200ppb(ng/mL)의 넓은 검량선 범위 적용에서도 평균 0.997 수준의 안정적인 값을 나타내었으며, 또한 반복 재현성 평가를 위한 최소 검출농도 수준의 혼합표준품 8회 반복 분석에서 성분별 %RSD는 평균 2.8 수준의 양호한 결과가 확인되었습니다.

기기적 검출한계를 평가한 결과, 평균 0.42ppb(ng/mL) 수준으로 나타났으며, 주입한 초기 농도에 대하여 자동희석 기능에 의한 희석배율 10배를 가정한다면, 기기적 검출한계는 평균 0.0425ppb(ng/mL) 수준으로 산출되어 대부분의 잔류농약 성분에 대한 안정적인 극미량 검출이 가능한 것으로 평가되었습니다.

실시료 분석에 대한 평가를 위하여 대표매질 6종 추출액에 농도별 표준품을 첨가한 후 기기적 검출 회수율 실험을 진행하였고, 그 결과 현미: 92.3%, 감자: 94.4%, 대두: 89.4%, 감귤: 68.3%, 고추: 84%, 포도: 88%의 성분들이 기기분석 회수율(정확도) 70%~120% 범위를 만족하였습니다. 이는 새롭게 개발된 자동희석법이 매질 보정전 모니터링 정성분석에서 높은 분석 정확도를 지원함으로써, 잔류농약 분석 실험실의 효율성과 생산성 향상에 크게 기여할 것으로 기대합니다.

본 실험에서는 LC/MS 등급의 시약, 용매 및 검증된 표준품을 사용하였습니다. 사용하는 시약, 용매의 등급 및 표준품 상태에 따라 결과의 차이가 발생할 수 있습니다. 실험에 사용된 6종 대표 농산물은 공고된 시험법에 따라 추출-정제과정을 진행하였습니다. 그러나 실험에 사용된 6종의 대표 농산물이 전체를 대표할 수 없으므로 매질에 따른 결과의 차이는 발생할 수 있습니다.

참고 문헌

1. 농산물 잔류농약 다성분 분석방법, 농림축산식품부, 국립농산물품질관리원, 2022.
2. 식품의 기준 및 규격, 제2022-31호, 제8. 일반시험법 7. 잔류농약 시험법, 식품의약품안전처, 2022.
3. 식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인, 식품의약품안전처, 식품의약품안전평가원, 2016.
4. 잔류농약 464종 다성분 분석법 실무 해설서, 국립농산물품질관리원 시험연구소, 안전성분석과, 2021.
5. SANTE/12682/2019-Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, European Commission, Brussels, Belgium, 2020.

www.agilent.com/chem

DE44369808

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

©Agilent Technologies, Inc. 2022
2022년 5월 10일, 한국에서 발행
5994-4925KOKR

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
A+ 에셋타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com

