

Research Article



CrossMark

Open Access

LC-MS/MS를 이용한 농산물 중 제초제 Sulfonylurea계 36종 동시 시험법 개발

이수정, 이정미, 장귀현, 김현경, 김지영*

식품의약품안전처 식품의약품안전평가원 식품위해평가부 잔류물질과

Development of the Simultaneous Analysis of 36 Sulfonylurea Herbicide Residues in Agricultural Products Using LC-MS/MS

Su Jung Lee, Jung Mi Lee, Gui Hyun Jang, Hyun-Kyung Kim and Ji Young Kim* (Pesticide and Veterinary Drug Residues Division, Food Safety Evaluation Department, National Institute of Food and Drug Safety Evaluation, Ministry of Food and Drug Safety, Cheongju 28159, Korea)

Received: 9 June 2023/ Revised: 15 June 2023/ Accepted: 27 June 2023

Copyright © 2023 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ORCID

Su Jung Lee
<https://orcid.org/0000-0002-5325-8342>

Jung Mi Lee
<https://orcid.org/0000-0003-2840-5010>

Gui Hyun Jang
<https://orcid.org/0000-0002-4974-3097>

Hyun-Kyung Kim
<https://orcid.org/0000-0006-9241-2986>

Ji Young Kim
<https://orcid.org/0000-0002-6330-6731>

Abstract

Sulfonylurea herbicides are widely used in agriculture because they have a long residual period and high selectivity. An analytical method was developed using QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) technique for simultaneous determination of sulfonylurea herbicide residues in agricultural products by liquid chromatography tandem mass spectrometry and for establishment MRL (Maximum Residue Limit) of those herbicides in Korea. Extraction was performed using acetonitrile containing 0.1% formic acid with MgSO₄ (anhydrous magnesium sulfate) and NaCl (sodium chloride) and the extract was cleaned up using MgSO₄ and C₁₈ (octadecyl). The matrix-matched cali-

bration curves were composed of 7 concentration levels from 0.001 to 0.25 mg/kg and their coefficients of determination (R^2) exceeded 0.99. The recoveries of three spiking levels (LOQ, 10LOQ, 50LOQ, $n=5$) were in the range of 71.7-114.9% with relative standard deviations of less than 20.0% for all the five agriculture products. All validation values met criteria of the European Union SANTE/11312/2021 guidelines and Food and Drug Safety Evaluation guidelines. Therefore, the proposed analytical method was accurate, effective, and sensitive for sulfonylurea herbicide residues determination in agricultural commodities.

Key words: Agricultural, Analytical method, LC-MS/MS, Sulfonylurea herbicides, Validation

*Corresponding author: Ji Young Kim
Phone: 82-43-719-4211; Fax: 82-43-719-4200;
E-mail: jykim98@korea.kr

서론

설폰닐우레아계 제초제는 일년생 및 다년생 잡초를 동시에 방제할 수 있는 혼합제로 밀, 보리, 쌀, 옥수수 등을 재배할 때 다량 발생하는 잡초를 방제하기 위해 전면 살포 또는 토양처리제로 사용된다[1]. 이들은 식물체의 뿌리 및 경엽에서 흡수되어 식물 내 필수 아미노산 중 valine, isoleucine, leucine의 생합성에 관여하는 효소인 acetolactate synthase를 저해시켜 세포분열과 식물의 생육을 빠르게 억제하고 약제처리 3-4주 후 잡초를 고사시키는 작용기작을 가진다[2-4]. 쌀에서 중요한 잡초 중 하나인 방동사니과(*Cyperus difformis*)의 방제를 위해 설폰닐우레아 제초제인 azimsulfuron, bensulfuron-methyl, cyclosulfamuron 및 pyrazosulfuron-methyl 등이 대표적으로 사용된다[5]. 다른 계열 제초제와는 달리 적은 용량으로 적용 면적이 넓고(10-40 g/ha), ALS (acetolactate synthase) 효소가 없는 포유류에 대한 안전성이 높아 이용 면적이 빠르게 확대되었다. 이러한 장점으로 농업에 필수적이지만 곡물 및 재배 농산물을 통해 간접적으로 노출될 수 있는 위험이 있으므로 유럽(EU)에서는 amidosulfuron 등 16종에 대한 잔류허용기준(Maximum Residue Limits; MRL)을 쌀 품목에 대해 0.01 mg/kg으로 관리하고 있으며, 미국(EPA)과 일본(JFCRF)에서는 현미, 대두 등에 대하여 0.01-0.1 mg/kg으로 정하여 관리하고 있다. 국내의 경우 설폰닐우레아의 잔류물의 정의는 모두 모화합물로 azimsulfuron 등 17종에 쌀, 귀리 등 여러 품목에 대해 0.02-0.3 mg/kg으로 기준이 설정되어 관리하고 있으며, 2019년 1월 1일부터 모든 농산물을 대상으로 하는 허용물질목록관리제도(Positive List System; PLS)가 확대 시행되어 엄격하게 관리되고 있다. 이에 모든 설폰닐우레아 제초제에 대하여 MRL (Maximum Residue Limits)이 설정되어있지 않기 때문에 추후 안전관리를 위해 식품에 잔류하는 잔류물을 정량한계 수준으로 확보할 수 있는 동시 시험법 개발이 필요하다.

설폰닐우레아는 낮은 휘발성으로 인해 유도체화 과정 없이 GC (Gas chromatography) 분석에 대한 어려움이 있어 [6] 중간-극성 화합물의 다중 잔류물을 측정하고 높은 감도와 선택성을 확보할 수 있는 LC (Liquid chromatography)를 활용하여 토양[7,8], 물[9,10], 쌀[11] 등 다양한 샘플을 분석한 연구가 보고되고 있다. QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)법은 실험 단계가 간편하고 유기용매의 사용량이 적은 장점이 있으므로 최근 농약 분석을 위해 일반적으로 사용되어 왔다. 이는 과일류 및 채소류의 잔류농약 다성분 분석을 위해 2003년에 개발되었고 유기 용매로 아세토니트릴을 사용하며 $MgSO_4$, NaCl, citric acid, acetate acid 등을 첨가하여 대상 성분을 추출하고 d-SPE 과정을 통해 정제하는 방법이다[12]. Liu 등[13]은 밀가루 중 8종의 설폰닐우레아계 농약을 에틸아세테이트(Ethyl acetate)로 추출하고 $MgSO_4$ 와 PSA를 이용하여 정제 후 LC-MS/MS로 분석하였으며, Kaczyński 등[14]은 23종 설폰닐우레아계 농약을 곡물 샘플에서 포름산을 함유한 아세토니트릴에 CEN 15662

method 및 키틴을 첨가하고 추출과 정제를 동시에 적용하여 LC-MS/MS로 분석하였다. 이들의 연구는 곡류에만 분석법을 적용하였으며, 수분함량이 다양한 농산물에서 설폰닐우레아 제초제를 동시 분석한 문헌은 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 36종의 설폰닐우레아계 농약의 동시 다성분 분석법을 확립하고 농산물 전체에 적용하기 위하여 대표 농산물 5품목(현미, 감자, 대두, 감귤, 고추)에 적용 가능한 분석법을 확립하고자 하였다.

재료 및 방법

시약 및 재료

실험에 사용된 설폰닐우레아계 농약 표준품(Nicosulfuron 등 36종)은 LGC standards (Wesel, Germany)에서 제공받아 사용하였다. 아세토니트릴(Acetonitrile)은 HPLC 등급으로 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하였고, 포름산(Formic acid)은 Sigma Aldrich (Buchs, Switzerland)로부터 구입하여 사용하였다. 시료 추출에 사용된 시약 kit (Original, No. 5982-0500; EN, No. 5982-5650; AOAC, No. 5982-5755)와 정제에 사용된 시약 kit (No. 5982-5021, 25 mg C_{18} /150 mg $MgSO_4$; No. 5982-4921, 25 mg PSA/150 mg $MgSO_4$; No. 5982-5121, 25 mg PSA/25 mg C_{18} /150 mg $MgSO_4$; No. 5982-5221, 25 mg PSA/2.5 mg GCB/150 mg $MgSO_4$; No. 5982-5421, 50 mg PSA/50 mg GCB/50 mg C_{18} /150 mg $MgSO_4$)는 Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA)로부터 구입하였고, nylon 필터(0.2 $\mu m \times 13 mm$)는 Teknokroma (Barcelona, Spain)에서 구입하여 사용하였다. 검체는 식품공전에서 규정하는 대표 농산물 5품목 현미(Hulled rice, 곡류), 감자(Potato, 서류), 대두(Soybean, 두류), 감귤(Mandarin, 과일류), 고추(Green pepper, 채소류) 모두 무농약 농산물을 구입하여 균질화한 후 밀봉된 용기에 담아 $-20^{\circ}C$ 에 보관하고 실험에 사용하였다.

표준원액 및 표준용액

36종 설폰닐우레아 표준품(Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorosulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flucetosulfuron, Flupyrasulfuron-methyl, Foramsulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Mesosulfuron-methyl, Metazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Monosulfuron, Nicosulfuron, Orthosulfamuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-methyl, Propyrisulfuron, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Trifloxysulfuron, Triflurosulfuron-methyl, Tritosulfuron)을 순도에 맞게 칭량하고 아세토니트릴에 각각 용해하여 1,000 mg/L의 표준원액을 조제하였다. 각 표준원액 1,000 mg/L을 혼합하여 100 mg/L

가 되게 희석한 뒤 혼합표준용액을 준비하였다. Matrix-matched calibration curve을 위해 1.0 mg/L 표준용액을 조제하여 단계적으로 0.0025, 0.01, 0.025, 0.05, 0.125, 및 0.25 mg/L의 농도가 되도록 90% 이상의 무처리 추출물을 첨가하여 matrix-matched 표준용액으로 사용하였다.

추출 및 정제

검체를 분쇄하여 균질화한 시료 5 g을 정밀히 달아 50 mL 원심분리관에 취하고(곡류 및 두류 등 건조 검체의 경우는 물 5 mL를 넣고 30분간 방치) 0.1% 포름산 함유 아세트니트릴 20 mL를 넣고 교반진탕기(Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Eyela MMV-1000W, Bunkyo, Japan)를 사용하여 10분간 진탕하였다. 이후 추출물에 무수황산마그네슘 4 g과 염화나트륨 1 g을 넣어 1분간 흔들고 원심분리기(Thermo Fisher Scientific, Heraeus Megafuge 16R Centrifuge, Dreieich, Germany)를 사용하여 4°C, 4,000 G에서 10분간 또는 이와 동등한 조건에서 원심분리한 뒤 상층액 1 mL를 취하였다. 정제를 위해 무수황산마그네슘 150 mg과 C₁₈ 25 mg이 미리 담겨져 있는 2 mL 원심분리관에 추출 과정에서 얻은 상층액 1 mL를 넣고 30초간 와류교반기 등을 이용하여 강하게 흔들어 섞은 다음 이를 원심분리 등의 방법으로 층을 분리하였다. 정제된 상층액은 멤브레인 필터(Nylon, 0.2 µm)로 여과하여 최종 시험용액으로 사용하였다.

분석기기

사용된 분석기기는 Shimadzu (Kyoto, Japan)사의 액체크로마토그래프-질량분석기(Liquid Chromatograph-Tandem Spectrometer, LC-MS/MS-8060) 모델을 사용하였다. 화합물을 분리하기 위하여 사용된 역상컬럼은 Unison UK-C₁₈ HT (2.0 mm I.D. × 150 mm L., 3.0 µm, Waters, Massachusetts, USA)이었으며 컬럼 온도는 40°C, 주입량은 2 µL이었다. 용리방식은 0.1% 포름산을 함유한 아세트니트릴과 0.1% 포름산 및 5 mM 암모늄아세테이트를 함유한 물을 이동상으로 하는 혼합용매로 유속은 0.3 mL/min로 유지하여 흘려주었다. 아세트니트릴 초기비율을 20%로 시작하여 1분 동안 유지하고, 4분 동안 50%로 올리고 4분 동안 90% 올려서 2분 동안 유지시키고, 20%로 낮춘 후 4분 동안 안정화시키는 기울기 용리 방식으로 분석하였다. 대상 성분들의 이온화는 electron spray ionization (ESI) 방법의 positive-ion mode로 수행하였으며, 선구 이온 및 생성 이온을 선택하여 MRM (multiple reaction monitoring) 조건을 확립하였고 이는 Table 1과 같다.

시험법 유효성 검증

확립된 시험법의 검증을 위해 선택성(selectivity), 직선성(linearity), 검출한계(limit of detection, LOD), 정량한계(limit of quantification; LOQ), 반복성(repeatability), 재현성(reproducibility) 및 회수율(recovery)의 유효성을 확인하였고 'EU의 SANTE/11312/2021'과 식품의약품안전평가

원의 '식품 등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(2016)'을 기반으로 검증하였다. 시험법의 선택성은 무처리 농산물 시료인 현미, 감자, 대두, 감귤, 고추와 표준용액을 첨가한 회수를 시료의 크로마토그램을 서로 비교하여 평가하였고, 직선성은 대상 성분들의 혼합 표준용액을 무처리 시료 용액으로 희석하여 각 농도 범위에 대한 피크 면적으로 검량선을 작성하고 결정계수(coefficients of determination, R²)를 구하였다. 또한 크로마토그램의 3과 10 이상의 농도를 나타내는 신호 대 잡음비(signal-to-noise ratio, S/N)를 통해 기기상 검출한계와 정량한계를 구하였다. 시험법의 정확성 및 재현성을 확인하기 위해 5품목의 대표 농산물의 무처리 시료에 혼합표준용액을 정량한계, 정량한계 10배, 정량한계 50배에 해당하는 농도로 처리 후 분석하였다. 각각의 농도 및 검체를 5반복으로 수행하여 회수를 평균과 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)를 계산하여 시험법의 반복성을 평가하였으며, 서울지방식품의약품안전청과 실험실간 검증(inter-lab)을 통해 시험법의 유효성을 확인하였다.

매질 효과(matrix effect)

매질 효과(matrix effect; ME)는 이온화 과정에서 생기는 시료와 분석 물질 간 영향을 확인하는 것이며, 이를 효과적으로 상쇄시킬 수 있는 방법은 matrix-matched calibration curve를 사용할 수 있다[15]. 따라서 본 연구에서는 설폰닐우레아 혼합표준용액과 농산물 5품목의 무처리 추출물을 각각 분석하여 얻은 peak 면적을 기준으로 검량선을 작성하였고, 기울기를 이용하여 아래 식을 통해 매질효과 값을 산출하였다. matrix effect(%)는 이온 억제(suppression)와 이온 상승(enhancement) 강도(intensity)로 수치 정도를 표현한다.

$$ME(\%) = \frac{\text{Slope of matrix matched calibration} - \text{Slope of solvent calibration}}{\text{Slope of solvent calibration}} \times 100$$

결과 및 고찰

분석조건 확립

설폰닐우레아 화합물은 설폰닐기(S(=O)₂)의 작용기를 포함하고 있으며, 3.0-5.2의 pKa 범위를 가지는 것으로 알려져 있다[16]. 또한 분자 내에 질소원자(Nitrogen, N)가 다수 존재하여 낮은 농도 수준에서 분석이 가능하며 PLS (positive list system) 도입에 따른 정량한계 수준(0.01 mg/kg)을 검출할 수 있는 액체크로마토그래프-질량분석기(Liquid Chromatograph-Tandem Mass Spectrometry; LC-MS/MS)를 분석 기기로 선정하였다(Fig. 1). 분석에 사용된 컬럼은 설폰닐우레아의 다양한 특성을 고려하여 비극성 물질과 극성물질 모두 분리가 가능한 C₁₈ 역상 컬럼을 선택하였다. 이동상은 0.1% 포름산 함유 아세트니트릴과 0.1% 포름산 및 5 mM 암모늄아세테이트가 함유된 물을 기울기 용리 방식에 적용하여 분석하였으며, 설폰닐우레아 분자의 [M+H]⁺ 이온 생성에 용이한

Table 1. MRM condition of target compounds for analysis using LC-MS/MS

| Compound | Molecular formula | Molecular weight | Precursor ion, m/z | Product ion, m/z (Collision energy, eV) | Retention time, min |
|-------------------------|--|------------------|----------------------|--|---------------------|
| Amidosulfuron | C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₇ S ₂ | 369.4 | 370 | <u>261(8)</u> , 218(26) | 6.93 |
| Azimsulfuron | C ₁₃ H ₁₆ N ₁₀ O ₅ S | 424.4 | 425 | <u>182(8)</u> , 156(36) | 7.17 |
| Bensulfuron-methyl | C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S | 410.4 | 411 | <u>149(10)</u> , 91(44) | 7.64 |
| Chlorimuron-ethyl | C ₁₅ H ₁₅ ClN ₄ O ₆ S | 414.8 | 415 | <u>186(10)</u> , 213(8) | 8.37 |
| Chlorsulfuron | C ₁₂ H ₁₂ ClN ₅ O ₄ S | 357.8 | 358 | <u>141(14)</u> , 167(18) | 6.86 |
| Cinosulfuron | C ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₇ S | 413.4 | 414 | <u>183(8)</u> , 83(42) | 6.54 |
| Cyclosulfamuron | C ₁₇ H ₁₉ N ₅ O ₆ S | 421.4 | 422 | <u>261(8)</u> , 218(16) | 8.69 |
| Ethametsulfuron-methyl | C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S | 410.4 | 411 | <u>196(7)</u> , 168(112) | 6.99 |
| Ethoxysulfuron | C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₇ S | 398.4 | 399 | <u>261(8)</u> , 218(16) | 8.35 |
| Flazasulfuron | C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₅ S | 407.3 | 408 | <u>182(8)</u> , 83(30) | 7.69 |
| Flucetosulfuron | C ₁₈ H ₂₂ FN ₅ O ₈ S | 487.5 | 488 | <u>156(10)</u> , 100(40) | 7.52 |
| Flupyrsulfuron-methyl | C ₁₅ H ₁₄ F ₃ N ₅ O ₇ S | 465.4 | 466 | <u>182(8)</u> , 139(26) | 8.02 |
| Foramsulfuron | C ₁₇ H ₂₀ N ₆ O ₇ S | 452.4 | 453 | <u>272(12)</u> , 182(12) | 5.92 |
| Halosulfuron-methyl | C ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O ₇ S | 434.8 | 435 | <u>182(9)</u> , 83(34) | 8.39 |
| Imazosulfuron | C ₁₄ H ₁₃ ClN ₆ O ₅ S | 412.8 | 413 | <u>153(20)</u> , 156(16) | 7.73 |
| Iodosulfuron-methyl | C ₁₄ H ₁₄ IN ₅ O ₆ S | 507.3 | 508 | <u>167(9)</u> , 69(40) | 7.76 |
| Mesosulfuron-methyl | C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂ | 503.5 | 504 | <u>182(9)</u> , 139(28) | 7.04 |
| Metazosulfuron | C ₁₅ H ₁₈ ClN ₇ O ₇ S | 475.9 | 476 | <u>182(9)</u> , 295(16) | 8.14 |
| Metsulfuron-methyl | C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S | 381.4 | 382 | <u>167(7)</u> , 141(10) | 6.53 |
| Monosulfuron | C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O ₅ S | 337.3 | 338 | <u>136(12)</u> , 110(14) | 6.18 |
| Nicosulfuron | C ₁₅ H ₁₈ N ₆ O ₆ S | 410.4 | 411 | <u>182(8)</u> , 106(20) | 5.70 |
| Orthosulfamuron | C ₁₆ H ₂₀ N ₆ O ₆ S | 424.4 | 425 | <u>199(10)</u> , 227(12) | 6.99 |
| Oxasulfuron | C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₆ S | 406.4 | 407 | <u>150(6)</u> , 107(28) | 6.27 |
| Primisulfuron-methyl | C ₁₅ H ₁₂ F ₄ N ₄ O ₇ S | 468.3 | 469 | <u>254(10)</u> , 199(23) | 8.46 |
| Propyrisulfuron | C ₁₆ H ₁₈ ClN ₇ O ₅ S | 455.9 | 456 | <u>261(8)</u> , 196(10) | 8.08 |
| Prosulfuron | C ₁₅ H ₁₆ F ₃ N ₅ O ₄ S | 419.4 | 420 | <u>141(10)</u> , 167(14) | 8.11 |
| Pyrazosulfuron-ethyl | C ₁₄ H ₁₈ N ₆ O ₇ S | 414.4 | 415 | <u>182(4)</u> , 139(26) | 8.25 |
| Rimsulfuron | C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₇ S ₂ | 431.4 | 432 | <u>182(10)</u> , 325(17) | 6.82 |
| Sulfometuron-methyl | C ₁₅ H ₁₆ N ₄ O ₅ S | 364.4 | 365 | <u>150(6)</u> , 107(26) | 6.77 |
| Sulfosulfuron | C ₁₆ H ₁₈ N ₆ O ₇ S ₂ | 470.5 | 471 | <u>211(6)</u> , 261(6) | 7.42 |
| Thifensulfuron-methyl | C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₆ S ₂ | 387.4 | 388 | <u>167(6)</u> , 205(14) | 6.32 |
| Triasulfuron | C ₁₄ H ₁₆ ClN ₅ O ₅ S | 401.8 | 402 | <u>167(8)</u> , 141(23) | 6.77 |
| Tribenuron-methyl | C ₁₅ H ₁₇ N ₅ O ₆ S | 395.4 | 396 | <u>155(5)</u> , 181(22) | 7.78 |
| Trifloxysulfuron | C ₁₄ H ₁₄ F ₃ N ₅ O ₆ S | 437.4 | 438 | <u>182(5)</u> , 83(32) | 7.16 |
| Triflurosulfuron-methyl | C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S | 492.4 | 493 | <u>264(7)</u> , 96(36) | 8.47 |
| Tritosulfuron | C ₁₃ H ₆ F ₆ N ₅ O ₄ S | 445.3 | 446 | <u>145(40)</u> , 195(16) | 8.16 |

* Quantitative ions are underlined.

protonation enhancer로 작용하는 포름산을 각각 첨가하여 사용하였다[17]. 각 대상 성분들의 이온화법으로 ESI (electrospray ionization) positive-mode를 사용하였고 TIC (total ion chromatogram)와 mass spectrum을 통해 최적 특성이 온을 선정하였다. 36종의 설폰닐우레아 표준용액(1 µg/mL)을 각각 일정한 속도로 직접 주입한 결과 모두 [M+H]⁺ 형태

인 m/z 값을 확인하였다. MS/MS 분석을 통해 선택성과 검출 강도를 극대화시키고자 하였고 MRM (multiple reaction monitoring) mode로 CE (collision energy)값을 조절하여 최적의 precursor ion과 product ion을 선정하였으며, 각 대상 성분별로 가장 좋은 감도를 보이는 product ion을 정량 이온(quantification ion), 다음으로 검출되는 product ion을

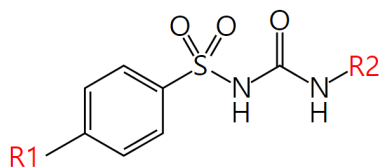


Fig. 1. Molecular structures of sulfonylurea.

정성 이온(qualification ion)으로 설정하였다. 최종 기기분석 조건에서 선정된 특성 이온과 머무름 시간은 Table 1에 나타내었다.

추출 및 정제조건 확립

설폰닐우레아는 비극성을 띄는 화합물이며 비해리 상태로 존재하는 안정한 화합물이다. 최근 수용성 유기용매를 사용하여 용매의 사용량을 줄이고 방법이 비교적 간단한 이점을 가진 QuEChERS법을 이용한 전처리법이 주로 이용되고 있다. 분석하고자 하는 대상 성분을 추출하고자 할 때 수분을 포함하고 있는 검체의 경우 표면 주위가 수분으로 수화되어 침투성이 낮아지므로 비극성 유기용매를 사용하기 보다는 수용성 유기용매를 이용한 방법이 사용된다. 대표적인 수용성 유기용매는 아세토니트릴, 아세톤, 메탄올이 있으나 아세톤을 사용하여 추출 시 간섭 물질들이 다량 추출될 수 있는 단점이 있어 아세토니트릴에 비해 정밀한 정제과정이 필요할 수 있다. 추출 과정을 확립하기 위해 QuEChERS Original, AOAC 2007.01 및 CEN 15662 method를 현미 검체에 적용하여 추출 효율을 비교 검토한 결과 3가지 방법 중 AOAC 2007.01에서 Nicosulfuron의 회수율이 가이드라인을 만족하지 못하였다 (Fig. 2, Table 2). Original과 CEN 15662 method는 모든 성분에서 70% 이상의 회수율을 보였으나, Original에서 가장 낮은 표준편차를 보여 본 시험법의 추출조건으로 확립하였다. 이후, 설폰닐우레아의 유기용매에 대한 용해도를 고려하여 아세토니트릴을 사용하되 포름산을 0.1%, 1.0%, 2.0%로 현미 시료에 첨가하여 추출 효율을 비교한 결과 각각 81.9-100.6%,

71.5-92.2%, 81.4-102.4%로 세 가지 경우 모두 추출 효율이 양호하여 이동상 조성과의 유사한 0.1% 포름산을 함유한 아세토니트릴을 추출 용액으로 최종 선택하였다. Kaczyński 등[13]은 곡물 시료를 이용하여 기존 original 방법에 포름산을 함유했을 때 RSD가 15%로 낮게 나타나 효과적으로 회수할 수 있었다고 보고하였다.

d-SPE (dispersive solid phase extraction)의 경우 카트리지에 비하여 실험 방법이 간단하며 유기 용매의 사용이 적고 magnesium sulfate anhydrous (MgSO_4), primary secondary amine (PSA), octadecyl (C_{18}) 및 graphitized carbon black (GCB)를 이용하여 색소 및 유지 성분 등의 간섭 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 방법을 검토하고자 하였다. MgSO_4 는 검체 추출 후 시료에 남아 있는 수분을 제거하여 극성도를 낮추고 PSA는 (+)전하를 띄는 작용기가 있어 추출액 중 (-)전하를 띄는 작용기인 유기산이나 당 등을 효과적으로 제거한다[18]. Octadecyl (C_{18})은 지질과 같은 비극성 간섭 물질을 제거하며 graphitized carbon black (GCB)은 클로로필, 카로티노이드 같은 색소를 흡착하고 평면 구조를 가진 화합물을 제거하는 것으로 알려져 있다[18,19]. 정제 효율을 비교하기 위해 현미 시료를 이용하여 MgSO_4 , PSA, C_{18} 및 GCB를 혼합한 조건을 검토하고자 25 mg C_{18} /150 mg MgSO_4 , 25 mg PSA/150 mg MgSO_4 , 25 mg PSA/25 mg C_{18} /150 mg MgSO_4 , 25 mg PSA/2.5 mg GCB/150 mg MgSO_4 , 50 mg PSA/50 mg GCB/50 mg C_{18} /150 mg MgSO_4 조합으로 정제 효율을 검토하였다. 그 결과 단순 PSA 첨가 또는 GCB 병용 시 모든 설폰닐우레아 제조체에서 70% 이하의 회수율을 보였으며, C_{18} 을 단독 첨가한 결과에서 설폰닐우레아계 36종 모든 회수율이 EU SANTE/11312/2021에 적합한 결과가 나타났다(Fig. 2). 이는 산성 제조체에 친화력이 가장 낮은 C_{18} 의 영향으로 우수한 회수율을 보인 것으로 판단되며 이와 비교하여 PSA와 GCB는 일부 산성 제조체가 흡착되었을 것으로 사료된다[20]. 또한 지방과 같은 무극성 간섭 물질을 제거하고 매트릭스 간섭을 최소화하기 위해 C_{18} 을 첨

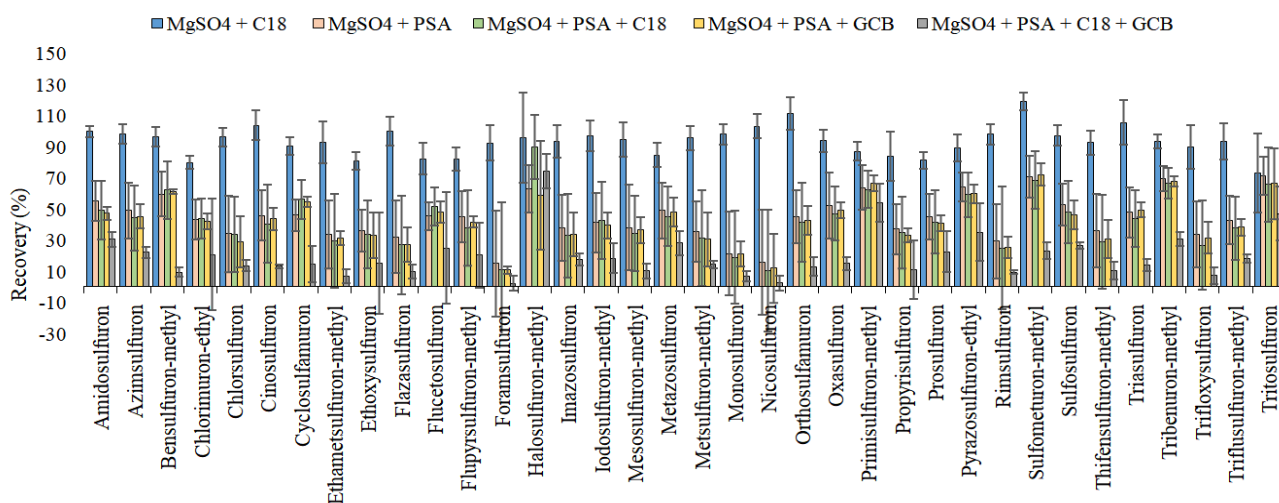


Fig. 2. Comparisons of d-SPE sorbent for purification efficiency of sulfonylurea in hulled rice.

Table 2. Recovery results of QuEChERS extraction method for the determination of sulfonylurea in hulled rice

| Matrix | Compound | Recovery \pm RSD ^a (%) | | |
|-------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | Original | AOAC | EN |
| Hulled rice | Amidosulfuron | 90.4 \pm 3.3 | 82.9 \pm 5.3 | 89.3 \pm 4.5 |
| | Azimsulfuron | 93.1 \pm 1.8 | 86.8 \pm 3.2 | 89.7 \pm 15.2 |
| | Bensulfuron-methyl | 92.0 \pm 6.3 | 92.9 \pm 4.5 | 93.6 \pm 3.1 |
| | Chlorimuron-ethyl | 100.0 \pm 3.3 | 96.4 \pm 3.6 | 101.6 \pm 1.7 |
| | Chlorsulfuron | 88.5 \pm 3.4 | 71.8 \pm 3.6 | 85.0 \pm 1.9 |
| | Cinosulfuron | 94.8 \pm 3.0 | 90.2 \pm 2.7 | 97.9 \pm 0.9 |
| | Cyclosulfamuron | 99.1 \pm 3.8 | 94.6 \pm 2.6 | 98.4 \pm 1.9 |
| | Ethametsulfuron-methyl | 96.5 \pm 1.3 | 86.6 \pm 2.6 | 97.4 \pm 2.1 |
| | Ethoxysulfuron | 92.1 \pm 6.4 | 88.4 \pm 6.5 | 97.5 \pm 5.3 |
| | Flazasulfuron | 89.1 \pm 8.3 | 80.1 \pm 8.4 | 88.3 \pm 2.6 |
| | Flucetosulfuron | 95.2 \pm 6.2 | 87.7 \pm 3.6 | 93.3 \pm 3.7 |
| | Flupyrasulfuron-methyl | 92.3 \pm 0.7 | 91.7 \pm 3.8 | 95.9 \pm 0.2 |
| | Foramsulfuron | 81.4 \pm 6.0 | 70.9 \pm 5.0 | 84.3 \pm 6.3 |
| | Halosulfuron-methyl | 99.5 \pm 2.6 | 92.3 \pm 4.3 | 92.0 \pm 11.8 |
| | Imazosulfuron | 90.1 \pm 2.6 | 84.1 \pm 5.2 | 86.0 \pm 6.6 |
| | Iodosulfuron-methyl | 87.2 \pm 1.9 | 84.2 \pm 5.0 | 89.3 \pm 4.7 |
| | Mesosulfuron-methyl | 99.9 \pm 5.0 | 85.0 \pm 5.3 | 88.3 \pm 2.1 |
| | Metazosulfuron | 91.9 \pm 4.5 | 87.3 \pm 2.0 | 95.0 \pm 1.7 |
| | Metsulfuron-methyl | 87.6 \pm 1.3 | 83.0 \pm 2.6 | 92.6 \pm 2.3 |
| | Monosulfuron | 82.4 \pm 3.2 | 79.4 \pm 5.6 | 78.2 \pm 5.7 |
| | Nicosulfuron | 80.5 \pm 6.0 | 63.4 \pm 5.0 | 84.2 \pm 1.2 |
| | Orthosulfamuron | 88.6 \pm 2.4 | 86.5 \pm 4.3 | 91.2 \pm 3.0 |
| | Oxasulfuron | 99.4 \pm 1.6 | 93.4 \pm 1.4 | 98.5 \pm 1.7 |
| | Primisulfuron-methyl | 104.4 \pm 2.5 | 94.4 \pm 4.9 | 97.7 \pm 2.6 |
| | Propyrisulfuron | 99.0 \pm 1.9 | 92.1 \pm 1.4 | 101.4 \pm 1.7 |
| | Prosulfuron | 91.3 \pm 1.6 | 95.0 \pm 1.0 | 100.6 \pm 3.6 |
| | Pyrazosulfuron-ethyl | 92.9 \pm 3.5 | 90.7 \pm 5.5 | 92.8 \pm 2.2 |
| | Rimsulfuron | 87.9 \pm 4.8 | 85.7 \pm 5.2 | 94.4 \pm 3.5 |
| | Sulfometuron-methyl | 96.3 \pm 4.1 | 85.8 \pm 2.4 | 91.8 \pm 1.5 |
| | Sulfosulfuron | 90.8 \pm 2.6 | 86.7 \pm 3.7 | 93.9 \pm 3.1 |
| | Thifensulfuron-methyl | 91.6 \pm 1.2 | 77.5 \pm 3.8 | 91.5 \pm 3.8 |
| | Triasulfuron | 90.7 \pm 5.9 | 85.6 \pm 4.7 | 91.9 \pm 2.6 |
| | Tribenuron-methyl | 87.8 \pm 5.0 | 85.8 \pm 1.4 | 90.1 \pm 3.7 |
| | Trifloxysulfuron | 93.3 \pm 1.3 | 83.8 \pm 2.4 | 95.2 \pm 2.7 |
| | Triflusulfuron-methyl | 108.1 \pm 2.1 | 106.1 \pm 4.6 | 104.4 \pm 2.0 |

^a Mean recovery values for 3 repetitions with relative standard deviation

가하는 방법이 분석에 효과적일 것으로 판단된다. 따라서 본 시험법에서는 36종 설폰닐우레아계 동시분석을 위해 0.1% 포름산이 함유된 아세트니트릴과 QuEChERS Original법을 이용하여 추출하였고, MgSO₄와 C₁₈을 이용한 d-SPE 정제를 통해 매트릭스 간섭 물질로부터 대상 성분들을 효과적으로 추출 및 정제하기 위한 시험법을 확립하였다.

시험법 유효성 검증

설폰닐우레아계 혼합표준용액, 무처리 시료, 혼합표준용액을 첨가한 회수율 시료의 크로마토그램을 비교한 결과 대상 성분들의 머무름 시간과 질량 대 전하비(m/z)가 동일한 간섭 물질이 검출되지 않아 본 시험법은 높은 분리능과 선택성(selectivity)을 확보함을 확인할 수 있었다. Fig. 3-4에 제시한 회수율 크로마토그램은 각 대상 성분들을 머무름 시간에 따라

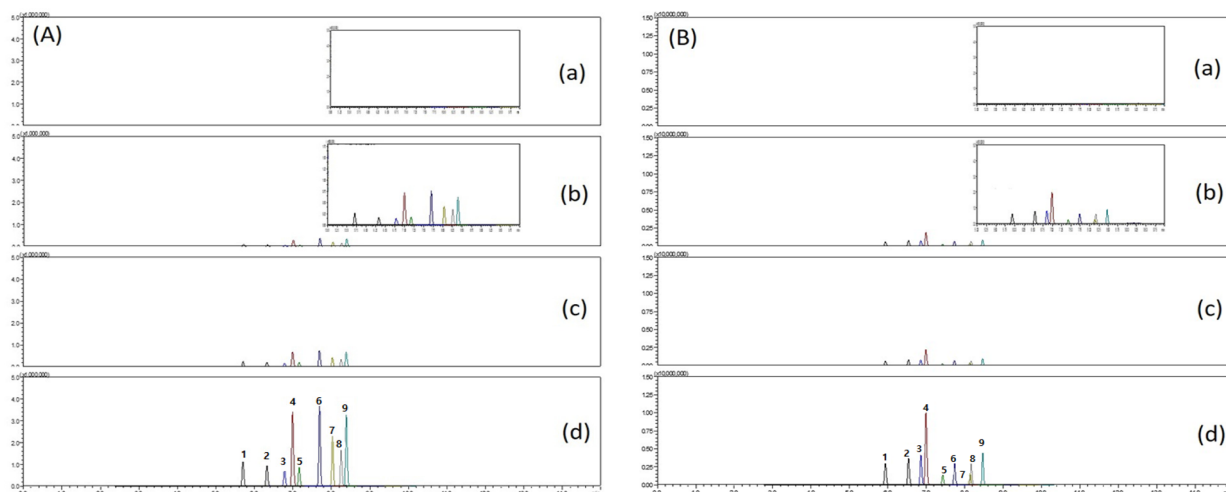


Fig. 3. Representative MRM (quantification ion) recovery chromatograms of (A) Sulfonylurea group 1, (B) Sulfonylurea group 2 at (a) hulled rice control sample, (b) matrix-matched standard at 0.01 mg/kg, (c) sample spiked at 0.01 mg/kg and (d) sample spiked at 0.1 mg/kg.

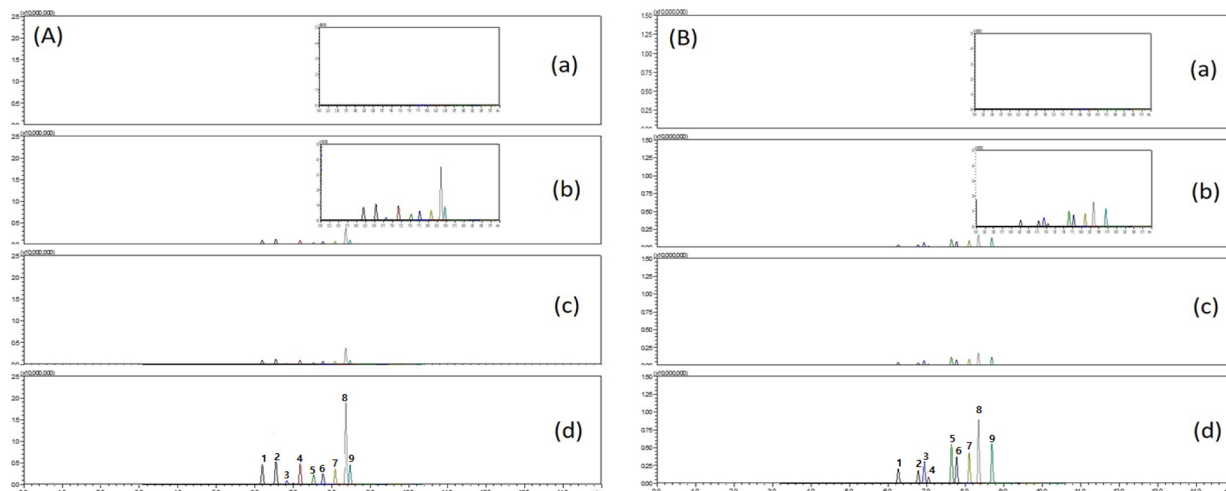


Fig. 4. Representative MRM (quantification ion) recovery chromatograms of (A) Sulfonylurea group 3, (B) Sulfonylurea group 4 at (a) hulled rice control sample, (b) matrix-matched standard at 0.01 mg/kg, (c) sample spiked at 0.01 mg/kg and (d) sample spiked at 0.1 mg/kg.

각각 9개씩 4개의 그룹으로 제시하였으며, 그룹 1에는 Nicosulfuron, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Ethamsulfuron-methyl, Trifloxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Halosulfuron-methyl이 있고, 그룹 2에서는 Foramsulfuron, Metsulfuron-methyl, Chlorsulfuron, Orthosulfamuron, Sulfosulfuron, Imazosulfuron, Metazosulfuron, Tritosulfuron, Primisulfuron-methyl을 순서대로 나열하였다. 그룹 3에는 Monosulfuron, Cinosulfuron, Rimsulfuron, Azimsulfuron, Flucetosulfuron, Iodosulfuron-methyl, Propyrisulfuron, Chlorimuron-ethyl, Triflusulfuron-methyl로 나뉘고, 그룹 4에는 Oxasulfuron, Sulfometuron-methyl, Amidosulfuron, Mesosulfuron-methyl, Bensulfuron-methyl, Tribenuron-methyl, Prosulfuron, Ethoxysulfuron, Cyclosul-

famuron이 포함되어 있다. LC-MS/MS 분석은 검체의 추출 성분에 따라 매질효과(matrix effect)가 나타나며, 이는 분석 추출물에 포함된 지질, 단백질 및 염 등이 간섭을 일으켜 질량 분석기 검출기에 도달하는 이온의 양에 따라 이온억제(suppression)와 이온상승(enhancement) 현상이 나타날 수 있다 [21]. 본 시험법을 사용하여 농산물 5품목에서 각 대상 성분들의 매질 효과를 확인한 결과 -44.0~98.6%의 넓은 범위를 보였으므로 matrix-matched standard calibration curve로 매질보정 방법을 선택하였다. 따라서 검량선은 정량을 위해 무처리 추출액으로 희석한 혼합표준용액 0.001-0.25 mg/kg의 농도로 작성하였으며, 결정계수(R^2)는 0.99 이상으로 높은 직선성을 확인하였다(Table 3). 기기상의 검출한계(LOD)는 크로마토그램 상에서 신호 대 잡음비를 3 이상으로 결정하여 0.003 mg/kg으로 나타냈고, 정량한계(LOQ)는 신호 대 잡음비 10

이상으로 결정하여 0.01 mg/kg으로 계산되었다. PLS 도입으로 잔류허용기준이 정해져 있지 않은 농산물의 경우 불검출 기준인 0.01 mg/kg 수준을 만족할 수 있는 충분한 감도로 확인하였다. 확립된 동시 시험법의 정확성 및 재현성을 평가하기 위해 5품목의 농산물 시료에 0.01, 0.1 및 0.5 mg/kg의 처리 수준으로 5반복 회수율 실험을 한 결과 평균 회수율은 71.7-114.9%이었고, 상대 표준편차는 20% 이하로 조사되었다. 모

든 회수율 실험에서 EU의 SANTE/11312/2021, 식품의약품 안전평가원의 가이드라인(2016)에서 제시한 기준 처리농도 >1 mg/kg와 ≤0.01 mg/kg의 45%, >0.01 mg/kg와 ≤0.1 mg/kg의 32%보다 낮아 본 시험법은 가이드라인에 적합한 것으로 확인되었다.

Table 3. Matrix effect and method-validation results for the determination sulfonylurea in agricultural samples

| Compound | Matrix | Recovery ± RSD ^a (%) | | | | | | R ² | ME ^d (%) |
|--------------------|--------------|---------------------------------|---|-------------|--------------------|---|-------------|----------------|------------------------|
| | | Lab 1 ^b | | | Lab 2 ^c | | | | |
| Amidosulfuron | Hulled rice | 85.0 ± 7.3 | ~ | 91.7 ± 8.4 | 95.0 ± 4.9 | ~ | 97.9 ± 2.5 | 0.9998 | 35.2 |
| | Potato | 92.4 ± 2.4 | ~ | 97.0 ± 4.5 | 98.1 ± 1.4 | ~ | 106.3 ± 2.5 | 0.9999 | 28.2 |
| | Soybean | 90.2 ± 2.8 | ~ | 91.0 ± 2.4 | 97.1 ± 4.5 | ~ | 105.8 ± 5.1 | 0.9998 | 30.8 |
| | Mandarin | 94.0 ± 2.5 | ~ | 103.4 ± 4.6 | 78.7 ± 2.3 | ~ | 99.2 ± 0.7 | 0.9995 | 26.2 |
| | Green pepper | 79.9 ± 3.9 | ~ | 91.5 ± 3.1 | 89.8 ± 2.7 | ~ | 100.5 ± 0.7 | 0.9996 | 57.8 |
| Azimsulfuron | Hulled rice | 78.2 ± 5.0 | ~ | 90.6 ± 2.7 | 98.8 ± 3.6 | ~ | 103.7 ± 1.9 | 0.9999 | 44.2 |
| | Potato | 80.6 ± 5.4 | ~ | 88.0 ± 4.5 | 83.2 ± 2.5 | ~ | 97.9 ± 2.6 | 0.9998 | 37.9 |
| | Soybean | 87.6 ± 2.9 | ~ | 89.3 ± 5.5 | 85.6 ± 0.9 | ~ | 89.3 ± 2.1 | 0.9998 | 53.5 |
| | Mandarin | 86.6 ± 2.8 | ~ | 95.2 ± 2.8 | 77.9 ± 2.2 | ~ | 98.2 ± 1.5 | 0.9991 | 37.5 |
| | Green pepper | 80.4 ± 2.3 | ~ | 85.1 ± 3.2 | 92.9 ± 2.9 | ~ | 100.1 ± 1.2 | 0.9998 | 55.3 |
| Bensulfuron-methyl | Hulled rice | 83.6 ± 7.1 | ~ | 93.7 ± 8.1 | 89.6 ± 2.9 | ~ | 106.0 ± 2.8 | 0.9985 | 46.0 |
| | Potato | 84.7 ± 2.7 | ~ | 88.4 ± 3.5 | 82.5 ± 5.7 | ~ | 92.9 ± 4.7 | 0.9999 | 32.1 |
| | Soybean | 88.8 ± 4.1 | ~ | 91.4 ± 1.2 | 81.2 ± 4.4 | ~ | 84.5 ± 0.3 | 1.0000 | 29.7 |
| | Mandarin | 90.2 ± 2.4 | ~ | 94.3 ± 3.2 | 85.4 ± 2.4 | ~ | 99.2 ± 1.0 | 0.9994 | 32.9 |
| | Green pepper | 81.0 ± 5.4 | ~ | 91.5 ± 4.9 | 90.2 ± 7.0 | ~ | 98.7 ± 1.7 | 0.9998 | 45.2 |
| Chlorimuron-ethyl | Hulled rice | 83.0 ± 4.1 | ~ | 101.3 ± 9.1 | 88.7 ± 4.8 | ~ | 97.6 ± 1.3 | 0.9994 | 43.8 |
| | Potato | 86.6 ± 4.6 | ~ | 92.6 ± 3.1 | 96.4 ± 1.1 | ~ | 100.2 ± 2.0 | 0.9997 | 21.6 |
| | Soybean | 91.3 ± 2.7 | ~ | 93.5 ± 4.6 | 75.5 ± 1.8 | ~ | 86.7 ± 2.6 | 0.9998 | 25.6 |
| | Mandarin | 97.8 ± 4.5 | ~ | 102.7 ± 7.6 | 77.8 ± 6.9 | ~ | 94.6 ± 1.2 | 0.9999 | 28.0 |
| | Green pepper | 92.6 ± 2.6 | ~ | 94.0 ± 3.1 | 83.6 ± 2.7 | ~ | 114.8 ± 1.0 | 0.9957 | 61.7 |
| Chlorsulfuron | Hulled rice | 86.6 ± 7.4 | ~ | 93.9 ± 7.3 | 96.4 ± 7.1 | ~ | 102.7 ± 1.2 | 0.9995 | 25.3 |
| | Potato | 85.8 ± 8.1 | ~ | 90.7 ± 1.3 | 94.7 ± 4.1 | ~ | 97.3 ± 1.4 | 0.9997 | 3.7 |
| | Soybean | 78.9 ± 2.8 | ~ | 87.1 ± 4.5 | 83.6 ± 4.1 | ~ | 87.2 ± 1.0 | 0.9999 | 55.1 |
| | Mandarin | 92.0 ± 4.3 | ~ | 96.3 ± 2.3 | 81.4 ± 5.1 | ~ | 97.2 ± 3.4 | 0.9999 | 18.5 |
| | Green pepper | 75.5 ± 4.4 | ~ | 90.4 ± 3.7 | 85.0 ± 1.6 | ~ | 103.3 ± 0.2 | 0.9998 | 43.0 |
| Cinosulfuron | Hulled rice | 80.2 ± 7.4 | ~ | 90.6 ± 8.9 | 83.1 ± 5.7 | ~ | 97.6 ± 2.3 | 0.9997 | 46.4 |
| | Potato | 78.7 ± 4.4 | ~ | 82.8 ± 3.6 | 98.1 ± 0.8 | ~ | 101.9 ± 1.0 | 0.9999 | 33.0 |
| | Soybean | 80.5 ± 4.4 | ~ | 82.9 ± 1.7 | 89.0 ± 0.9 | ~ | 90.7 ± 1.6 | 0.9998 | 39.9 |
| | Mandarin | 87.3 ± 3.9 | ~ | 91.4 ± 6.5 | 80.8 ± 2.1 | ~ | 104.2 ± 1.9 | 0.9998 | 66.9 |
| | Green pepper | 83.6 ± 3.8 | ~ | 89.6 ± 4.2 | 85.1 ± 4.7 | ~ | 102.9 ± 1.0 | 0.9991 | 58.2 |
| Cyclosulfamuron | Hulled rice | 75.3 ± 2.2 | ~ | 81.3 ± 10.9 | 88.5 ± 1.8 | ~ | 97.0 ± 2.4 | 0.9999 | 50.4 |
| | Potato | 86.4 ± 3.3 | ~ | 87.9 ± 5.1 | 81.8 ± 3.9 | ~ | 96.6 ± 1.7 | 0.9998 | 21.6 |
| | Soybean | 85.6 ± 3.6 | ~ | 96.6 ± 1.8 | 84.2 ± 0.7 | ~ | 90.3 ± 3.6 | 0.9999 | 15.0 |
| | Mandarin | 89.8 ± 2.6 | ~ | 98.0 ± 1.9 | 81.2 ± 6.9 | ~ | 101.6 ± 1.3 | 0.9999 | 56.0 |
| | Green pepper | 81.2 ± 3.1 | ~ | 95.2 ± 3.0 | 93.1 ± 4.4 | ~ | 103.6 ± 1.0 | 0.9994 | 37.6 |

Table 3. (continued)

| Compound | Matrix | Recovery \pm RSD ^a (%) | | | | | | R ² | ME ^d (%) |
|-------------------------|--------------|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---|-----------------|----------------|------------------------|
| | | Lab 1 ^b | | | Lab 2 ^c | | | | |
| Ethametsulfuron-methyl | Hulled rice | 84.2 \pm 6.9 | ~ | 93.6 \pm 9.4 | 98.4 \pm 8.5 | ~ | 104.0 \pm 3.3 | 0.9998 | 43.0 |
| | Potato | 87.2 \pm 2.6 | ~ | 94.1 \pm 3.9 | 96.1 \pm 0.8 | ~ | 103.1 \pm 3.0 | 0.9998 | 26.1 |
| | Soybean | 89.4 \pm 2.5 | ~ | 91.5 \pm 4.2 | 89.0 \pm 0.5 | ~ | 98.4 \pm 2.6 | 0.9997 | 30.9 |
| | Mandarin | 91.1 \pm 1.4 | ~ | 98.0 \pm 4.1 | 80.1 \pm 3.7 | ~ | 98.8 \pm 0.6 | 0.9992 | 34.8 |
| | Green pepper | 72.1 \pm 3.4 | ~ | 88.7 \pm 3.5 | 92.7 \pm 1.4 | ~ | 98.2 \pm 0.0 | 0.9995 | 71.0 |
| Ethoxysulfuron | Hulled rice | 81.5 \pm 8.5 | ~ | 91.1 \pm 9.8 | 91.9 \pm 0.9 | ~ | 95.7 \pm 1.1 | 0.9996 | 47.7 |
| | Potato | 82.0 \pm 4.0 | ~ | 89.0 \pm 3.6 | 98.3 \pm 1.4 | ~ | 105.9 \pm 3.1 | 0.9999 | 24.4 |
| | Soybean | 87.3 \pm 3.3 | ~ | 93.5 \pm 7.6 | 87.2 \pm 1.7 | ~ | 99.9 \pm 3.1 | 1.0000 | 23.9 |
| | Mandarin | 86.3 \pm 3.8 | ~ | 98.6 \pm 6.7 | 79.2 \pm 3.6 | ~ | 95.6 \pm 1.1 | 0.9997 | 29.7 |
| | Green pepper | 84.8 \pm 1.8 | ~ | 90.5 \pm 2.4 | 92.5 \pm 3.4 | ~ | 105.6 \pm 0.9 | 0.9999 | 64.2 |
| Flazasulfuron | Hulled rice | 83.6 \pm 8.3 | ~ | 98.4 \pm 10.2 | 87.6 \pm 5.6 | ~ | 102.5 \pm 2.1 | 0.9991 | 44.5 |
| | Potato | 86.4 \pm 2.7 | ~ | 87.5 \pm 1.9 | 83.2 \pm 4.6 | ~ | 94.6 \pm 1.2 | 0.9998 | 26.4 |
| | Soybean | 87.9 \pm 4.8 | ~ | 92.2 \pm 2.1 | 80.1 \pm 6.5 | ~ | 88.1 \pm 1.7 | 0.9993 | 25.0 |
| | Mandarin | 90.8 \pm 2.8 | ~ | 99.5 \pm 3.7 | 92.4 \pm 2.1 | ~ | 98.4 \pm 1.3 | 0.9997 | 26.6 |
| | Green pepper | 83.1 \pm 2.8 | ~ | 95.2 \pm 1.7 | 91.1 \pm 4.8 | ~ | 95.3 \pm 1.4 | 0.9993 | 36.7 |
| Flucetosulfuron | Hulled rice | 83.7 \pm 6.4 | ~ | 93.4 \pm 9.1 | 101.7 \pm 7.5 | ~ | 103.7 \pm 0.4 | 0.9993 | 43.4 |
| | Potato | 88.5 \pm 1.7 | ~ | 89.2 \pm 1.5 | 90.1 \pm 7.2 | ~ | 118.6 \pm 1.0 | 0.9989 | 27.1 |
| | Soybean | 88.9 \pm 2.5 | ~ | 93.2 \pm 2.9 | 85.7 \pm 2.6 | ~ | 92.9 \pm 6.3 | 0.9993 | 29.5 |
| | Mandarin | 95.2 \pm 2.9 | ~ | 96.3 \pm 2.0 | 83.8 \pm 5.4 | ~ | 96.1 \pm 2.6 | 0.9987 | 37.5 |
| | Green pepper | 81.8 \pm 5.7 | ~ | 93.1 \pm 2.8 | 94.9 \pm 0.7 | ~ | 99.0 \pm 0.5 | 0.9994 | 43.9 |
| Flupyralsulfuron-methyl | Hulled rice | 86.3 \pm 7.4 | ~ | 101.1 \pm 3.1 | 93.9 \pm 2.5 | ~ | 97.6 \pm 1.0 | 0.9991 | 46.3 |
| | Potato | 87.1 \pm 2.6 | ~ | 99.4 \pm 7.2 | 89.8 \pm 10.7 | ~ | 98.0 \pm 2.5 | 0.9992 | 24.5 |
| | Soybean | 87.1 \pm 1.9 | ~ | 101.9 \pm 4.8 | 77.1 \pm 9.5 | ~ | 88.8 \pm 3.2 | 0.9999 | 29.7 |
| | Mandarin | 93.5 \pm 1.0 | ~ | 106.0 \pm 3.2 | 93.5 \pm 2.4 | ~ | 111.7 \pm 3.3 | 0.9998 | 24.5 |
| | Green pepper | 91.7 \pm 2.2 | ~ | 93.4 \pm 1.8 | 83.5 \pm 0.9 | ~ | 94.5 \pm 1.4 | 0.9999 | 44.5 |
| Foramsulfuron | Hulled rice | 88.5 \pm 6.4 | ~ | 99.1 \pm 18.1 | 87.5 \pm 5.0 | ~ | 94.4 \pm 2.6 | 0.9994 | 32.2 |
| | Potato | 90.0 \pm 2.9 | ~ | 103.3 \pm 6.3 | 94.0 \pm 1.0 | ~ | 100.3 \pm 0.8 | 0.9998 | 32.0 |
| | Soybean | 87.9 \pm 5.5 | ~ | 90.5 \pm 1.7 | 89.6 \pm 1.9 | ~ | 107.7 \pm 7.7 | 0.9999 | 34.4 |
| | Mandarin | 91.2 \pm 16.2 | ~ | 96.4 \pm 1.5 | 84.5 \pm 5.3 | ~ | 96.9 \pm 0.2 | 0.9995 | 49.7 |
| | Green pepper | 97.1 \pm 7.5 | ~ | 100.8 \pm 4.7 | 90.0 \pm 5.1 | ~ | 94.6 \pm 1.9 | 0.9997 | 61.4 |
| Halosulfuron-methyl | Hulled rice | 90.8 \pm 7.4 | ~ | 107.3 \pm 6.6 | 86.4 \pm 3.3 | ~ | 98.8 \pm 2.2 | 0.9998 | 40.8 |
| | Potato | 94.2 \pm 3.5 | ~ | 100.5 \pm 6.5 | 100.5 \pm 1.0 | ~ | 106.4 \pm 5.8 | 0.9997 | 27.0 |
| | Soybean | 96.6 \pm 3.3 | ~ | 106.5 \pm 5.4 | 84.7 \pm 4.5 | ~ | 87.0 \pm 1.6 | 0.9999 | 27.7 |
| | Mandarin | 96.0 \pm 6.3 | ~ | 110.0 \pm 2.9 | 88.7 \pm 2.1 | ~ | 97.4 \pm 1.4 | 0.9998 | 34.5 |
| | Green pepper | 94.3 \pm 4.8 | ~ | 102.1 \pm 3.0 | 91.6 \pm 7.8 | ~ | 109.0 \pm 0.2 | 0.9994 | 52.5 |
| Imazosulfuron | Hulled rice | 82.7 \pm 6.2 | ~ | 94.5 \pm 10.0 | 86.6 \pm 5.9 | ~ | 101.4 \pm 3.2 | 0.9970 | 35.9 |
| | Potato | 83.0 \pm 4.6 | ~ | 88.7 \pm 1.6 | 94.5 \pm 5.2 | ~ | 97.8 \pm 1.3 | 1.0000 | 21.7 |
| | Soybean | 87.6 \pm 4.4 | ~ | 91.3 \pm 4.6 | 88.6 \pm 2.9 | ~ | 90.4 \pm 2.7 | 0.9998 | 19.3 |
| | Mandarin | 90.8 \pm 3.9 | ~ | 93.6 \pm 2.2 | 94.2 \pm 4.5 | ~ | 97.5 \pm 1.2 | 0.9993 | 25.0 |
| | Green pepper | 81.5 \pm 7.1 | ~ | 93.7 \pm 2.9 | 95.6 \pm 1.2 | ~ | 101.6 \pm 4.9 | 0.9986 | 29.9 |
| Iodosulfuron-methyl | Hulled rice | 83.8 \pm 3.3 | ~ | 93.3 \pm 9.3 | 88.2 \pm 3.6 | ~ | 95.6 \pm 2.4 | 0.9998 | 30.8 |
| | Potato | 85.3 \pm 3.3 | ~ | 87.0 \pm 1.8 | 94.3 \pm 2.2 | ~ | 101.5 \pm 3.0 | 0.9989 | 22.7 |
| | Soybean | 88.5 \pm 2.8 | ~ | 91.0 \pm 3.2 | 85.2 \pm 1.5 | ~ | 92.8 \pm 8.9 | 0.9997 | 21.5 |
| | Mandarin | 88.0 \pm 1.7 | ~ | 91.5 \pm 2.4 | 86.2 \pm 6.7 | ~ | 99.8 \pm 1.9 | 0.9992 | 30.3 |
| | Green pepper | 80.9 \pm 1.7 | ~ | 91.3 \pm 2.8 | 97.2 \pm 0.8 | ~ | 103.8 \pm 2.4 | 0.9997 | 33.2 |

Table 3. (continued)

| Compound | Matrix | Recovery \pm RSD ^a (%) | | | | | | R ² | ME ^d (%) |
|----------------------|--------------|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---|-----------------|----------------|------------------------|
| | | Lab 1 ^b | | | Lab 2 ^c | | | | |
| Mesosulfuron-methyl | Hulled rice | 83.4 \pm 6.1 | ~ | 92.0 \pm 3.6 | 99.6 \pm 2.9 | ~ | 110.7 \pm 1.6 | 0.9989 | 36.8 |
| | Potato | 86.3 \pm 1.3 | ~ | 89.0 \pm 3.3 | 93.6 \pm 0.4 | ~ | 104.5 \pm 7.4 | 0.9997 | 26.8 |
| | Soybean | 90.6 \pm 1.1 | ~ | 93.7 \pm 3.5 | 84.9 \pm 9.1 | ~ | 92.4 \pm 5.7 | 0.9987 | 39.9 |
| | Mandarin | 90.6 \pm 1.9 | ~ | 93.3 \pm 4.3 | 96.0 \pm 1.1 | ~ | 99.8 \pm 2.8 | 0.9979 | 33.2 |
| | Green pepper | 89.5 \pm 5.0 | ~ | 93.7 \pm 2.9 | 94.7 \pm 1.4 | ~ | 100.6 \pm 3.3 | 0.9998 | 40.3 |
| Metazosulfuron | Hulled rice | 84.1 \pm 7.6 | ~ | 94.6 \pm 7.8 | 87.5 \pm 5.5 | ~ | 97.7 \pm 3.8 | 0.9996 | 56.2 |
| | Potato | 89.5 \pm 4.9 | ~ | 97.9 \pm 9.3 | 94.6 \pm 1.6 | ~ | 111.9 \pm 3.2 | 0.9995 | 26.0 |
| | Soybean | 94.5 \pm 3.7 | ~ | 99.0 \pm 3.1 | 80.4 \pm 0.4 | ~ | 97.6 \pm 6.9 | 0.9996 | 34.0 |
| | Mandarin | 91.9 \pm 3.2 | ~ | 101.2 \pm 6.5 | 92.4 \pm 0.6 | ~ | 92.8 \pm 2.8 | 0.9999 | 50.6 |
| | Green pepper | 82.6 \pm 7.3 | ~ | 94.8 \pm 4.0 | 90.1 \pm 3.2 | ~ | 99.2 \pm 0.5 | 0.9997 | 52.0 |
| Metsulfuron-methyl | Hulled rice | 82.5 \pm 7.5 | ~ | 92.5 \pm 9.0 | 83.3 \pm 7.6 | ~ | 101.2 \pm 1.3 | 0.9988 | 33.0 |
| | Potato | 85.7 \pm 2.4 | ~ | 90.5 \pm 2.3 | 101.6 \pm 0.3 | ~ | 104.3 \pm 4.0 | 0.9995 | 24.7 |
| | Soybean | 86.9 \pm 1.9 | ~ | 90.0 \pm 1.7 | 92.5 \pm 3.3 | ~ | 99.7 \pm 9.4 | 0.9994 | 23.7 |
| | Mandarin | 92.1 \pm 1.4 | ~ | 96.7 \pm 2.1 | 89.7 \pm 5.8 | ~ | 103.4 \pm 1.7 | 0.9992 | 40.1 |
| | Green pepper | 85.9 \pm 1.9 | ~ | 93.0 \pm 4.5 | 82.6 \pm 3.0 | ~ | 106.3 \pm 1.6 | 0.9960 | 42.0 |
| Monosulfuron | Hulled rice | 80.9 \pm 2.9 | ~ | 85.3 \pm 8.3 | 94.9 \pm 1.4 | ~ | 96.9 \pm 1.1 | 0.9998 | -38.0 |
| | Potato | 90.8 \pm 3.0 | ~ | 102.8 \pm 5.2 | 97.9 \pm 2.3 | ~ | 101.6 \pm 1.1 | 0.9999 | -44.0 |
| | Soybean | 74.3 \pm 3.1 | ~ | 74.8 \pm 1.8 | 89.6 \pm 2.4 | ~ | 92.2 \pm 0.4 | 0.9998 | 19.3 |
| | Mandarin | 74.1 \pm 3.7 | ~ | 79.5 \pm 4.5 | 85.4 \pm 1.1 | ~ | 99.7 \pm 1.8 | 0.9999 | 14.1 |
| | Green pepper | 91.1 \pm 4.4 | ~ | 96.5 \pm 5.1 | 85.5 \pm 2.3 | ~ | 100.1 \pm 0.8 | 0.9999 | -40.1 |
| Nicosulfuron | Hulled rice | 80.6 \pm 6.8 | ~ | 88.3 \pm 8.0 | 93.2 \pm 5.4 | ~ | 97.1 \pm 4.0 | 0.9995 | 42.8 |
| | Potato | 82.8 \pm 2.5 | ~ | 85.6 \pm 1.5 | 83.0 \pm 8.7 | ~ | 99.6 \pm 0.5 | 0.9997 | 26.4 |
| | Soybean | 83.9 \pm 2.4 | ~ | 87.6 \pm 4.6 | 88.6 \pm 1.3 | ~ | 94.8 \pm 5.1 | 1.0000 | 29.1 |
| | Mandarin | 88.4 \pm 1.8 | ~ | 90.7 \pm 4.9 | 92.7 \pm 7.2 | ~ | 98.2 \pm 1.4 | 0.9999 | 56.0 |
| | Green pepper | 72.4 \pm 2.7 | ~ | 80.7 \pm 4.4 | 86.1 \pm 1.1 | ~ | 97.6 \pm 2.9 | 0.9999 | 68.2 |
| Orthosulfamuron | Hulled rice | 86.0 \pm 6.5 | ~ | 112.6 \pm 8.3 | 100.8 \pm 13.4 | ~ | 108.5 \pm 2.6 | 0.9998 | 40.5 |
| | Potato | 79.2 \pm 7.5 | ~ | 107.3 \pm 3.5 | 93.8 \pm 2.2 | ~ | 101.7 \pm 1.3 | 0.9999 | 26.1 |
| | Soybean | 81.9 \pm 4.7 | ~ | 105.7 \pm 2.9 | 87.7 \pm 3.0 | ~ | 95.0 \pm 1.3 | 1.0000 | 29.7 |
| | Mandarin | 89.1 \pm 8.0 | ~ | 111.0 \pm 1.7 | 85.0 \pm 5.6 | ~ | 96.5 \pm 2.0 | 0.9988 | 40.2 |
| | Green pepper | 71.7 \pm 1.8 | ~ | 94.0 \pm 1.3 | 89.9 \pm 3.9 | ~ | 103.2 \pm 1.3 | 0.9999 | 84.1 |
| Oxasulfuron | Hulled rice | 86.0 \pm 7.1 | ~ | 96.0 \pm 9.4 | 82.9 \pm 15.8 | ~ | 97.7 \pm 3.9 | 0.9998 | 36.4 |
| | Potato | 89.4 \pm 1.8 | ~ | 90.2 \pm 4.4 | 93.8 \pm 3.5 | ~ | 102.4 \pm 5.1 | 1.0000 | 27.5 |
| | Soybean | 89.4 \pm 2.9 | ~ | 92.5 \pm 3.5 | 87.9 \pm 5.0 | ~ | 94.2 \pm 1.6 | 0.9998 | 39.1 |
| | Mandarin | 98.0 \pm 3.6 | ~ | 101.5 \pm 2.8 | 82.1 \pm 3.3 | ~ | 99.7 \pm 1.8 | 0.9998 | 49.1 |
| | Green pepper | 81.5 \pm 3.4 | ~ | 97.2 \pm 6.2 | 87.2 \pm 6.8 | ~ | 97.6 \pm 1.2 | 0.9995 | 98.6 |
| Primisulfuron-methyl | Hulled rice | 85.1 \pm 3.0 | ~ | 93.5 \pm 9.9 | 104.0 \pm 4.2 | ~ | 101.9 \pm 2.6 | 0.9999 | 39.2 |
| | Potato | 83.8 \pm 4.7 | ~ | 84.8 \pm 2.3 | 84.4 \pm 19.1 | ~ | 98.8 \pm 1.2 | 0.9995 | 20.5 |
| | Soybean | 88.5 \pm 1.5 | ~ | 91.8 \pm 2.6 | 77.4 \pm 9.5 | ~ | 83.5 \pm 2.9 | 0.9999 | 21.4 |
| | Mandarin | 88.3 \pm 3.7 | ~ | 95.5 \pm 3.7 | 82.6 \pm 5.2 | ~ | 100.6 \pm 0.9 | 0.9965 | 33.5 |
| | Green pepper | 80.0 \pm 4.3 | ~ | 89.7 \pm 4.7 | 87.0 \pm 2.3 | ~ | 115.4 \pm 1.1 | 0.9956 | 36.7 |
| Propyrisulfuron | Hulled rice | 83.5 \pm 9.0 | ~ | 97.2 \pm 3.9 | 87.0 \pm 2.7 | ~ | 98.8 \pm 2.0 | 0.9999 | 65.7 |
| | Potato | 80.9 \pm 3.3 | ~ | 99.5 \pm 5.1 | 95.2 \pm 0.4 | ~ | 98.1 \pm 3.3 | 0.9999 | 27.5 |
| | Soybean | 90.3 \pm 1.8 | ~ | 99.7 \pm 1.7 | 82.6 \pm 2.1 | ~ | 85.9 \pm 3.2 | 0.9997 | 40.0 |
| | Mandarin | 91.3 \pm 2.2 | ~ | 105.4 \pm 3.8 | 92.9 \pm 2.3 | ~ | 112.5 \pm 4.0 | 0.9999 | 38.2 |
| | Green pepper | 85.3 \pm 4.4 | ~ | 88.4 \pm 3.9 | 86.6 \pm 5.7 | ~ | 100.8 \pm 0.6 | 0.9997 | 52.3 |

Table 3. (continued)

| Compound | Matrix | Recovery \pm RSD ^a (%) | | | | | | R ² | ME ^d (%) |
|-----------------------|--------------|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---|-----------------|----------------|------------------------|
| | | Lab 1 ^b | | | Lab 2 ^c | | | | |
| Prosulfuron | Hulled rice | 87.3 \pm 7.6 | ~ | 92.3 \pm 9.1 | 91.5 \pm 6.5 | ~ | 108.0 \pm 0.1 | 0.9993 | 43.5 |
| | Potato | 86.5 \pm 4.4 | ~ | 89.6 \pm 2.8 | 98.0 \pm 0.9 | ~ | 100.7 \pm 7.1 | 1.0000 | 23.6 |
| | Soybean | 93.3 \pm 3.1 | ~ | 96.3 \pm 4.1 | 82.7 \pm 3.7 | ~ | 85.8 \pm 2.2 | 0.9999 | 23.8 |
| | Mandarin | 94.8 \pm 3.4 | ~ | 96.1 \pm 2.8 | 80.7 \pm 6.3 | ~ | 107.3 \pm 1.4 | 0.9999 | 32.0 |
| | Green pepper | 81.1 \pm 3.8 | ~ | 94.5 \pm 4.7 | 93.1 \pm 8.0 | ~ | 106.8 \pm 1.1 | 0.9954 | 42.1 |
| Pyrazosulfuron-ethyl | Hulled rice | 87.3 \pm 7.3 | ~ | 107.0 \pm 4.9 | 93.0 \pm 2.9 | ~ | 101.1 \pm 8.8 | 0.9998 | 46.8 |
| | Potato | 86.2 \pm 1.3 | ~ | 101.6 \pm 0.9 | 99.4 \pm 1.3 | ~ | 103.2 \pm 4.0 | 0.9994 | 29.4 |
| | Soybean | 87.8 \pm 4.9 | ~ | 110.4 \pm 2.9 | 86.3 \pm 12.4 | ~ | 89.7 \pm 3.2 | 0.9998 | 29.2 |
| | Mandarin | 93.1 \pm 2.6 | ~ | 114.9 \pm 3.2 | 97.6 \pm 7.5 | ~ | 114.3 \pm 1.7 | 0.9997 | 33.4 |
| | Green pepper | 90.3 \pm 3.2 | ~ | 105.0 \pm 2.8 | 93.5 \pm 0.2 | ~ | 99.2 \pm 0.3 | 0.9999 | 49.2 |
| Rimsulfuron | Hulled rice | 81.2 \pm 7.2 | ~ | 97.5 \pm 4.4 | 97.3 \pm 1.9 | ~ | 107.4 \pm 1.0 | 0.9995 | 40.0 |
| | Potato | 84.2 \pm 3.3 | ~ | 95.4 \pm 5.0 | 89.7 \pm 1.6 | ~ | 101.6 \pm 1.1 | 0.9995 | 27.0 |
| | Soybean | 84.0 \pm 4.2 | ~ | 85.9 \pm 2.5 | 83.9 \pm 2.6 | ~ | 88.7 \pm 9.8 | 1.0000 | 60.8 |
| | Mandarin | 87.5 \pm 2.0 | ~ | 97.1 \pm 6.3 | 87.5 \pm 12.3 | ~ | 95.5 \pm 1.7 | 0.9998 | 44.5 |
| | Green pepper | 85.0 \pm 4.8 | ~ | 87.9 \pm 5.4 | 96.2 \pm 7.8 | ~ | 102.4 \pm 1.3 | 0.9998 | 56.7 |
| Sulfometuron-methyl | Hulled rice | 98.1 \pm 5.8 | ~ | 110.5 \pm 7.9 | 97.6 \pm 1.7 | ~ | 100.8 \pm 2.8 | 0.9998 | 59.6 |
| | Potato | 99.9 \pm 1.4 | ~ | 101.0 \pm 2.3 | 94.5 \pm 6.8 | ~ | 100.4 \pm 1.4 | 0.9998 | 44.1 |
| | Soybean | 104.8 \pm 3.5 | ~ | 105.4 \pm 1.2 | 85.1 \pm 5.1 | ~ | 92.4 \pm 1.5 | 0.9999 | 49.2 |
| | Mandarin | 106.6 \pm 3.4 | ~ | 109.2 \pm 3.1 | 79.2 \pm 9.8 | ~ | 94.7 \pm 0.9 | 0.9996 | 30.1 |
| | Green pepper | 96.6 \pm 5.1 | ~ | 108.1 \pm 2.1 | 97.1 \pm 3.2 | ~ | 102.5 \pm 4.3 | 0.9999 | 71.7 |
| Sulfosulfuron | Hulled rice | 87.5 \pm 5.5 | ~ | 93.2 \pm 6.9 | 93.3 \pm 6.8 | ~ | 99.4 \pm 2.7 | 0.9996 | 40.8 |
| | Potato | 87.1 \pm 4.7 | ~ | 90.3 \pm 1.4 | 96.0 \pm 1.3 | ~ | 111.1 \pm 9.5 | 0.9979 | 28.4 |
| | Soybean | 95.3 \pm 2.4 | ~ | 98.8 \pm 1.3 | 87.6 \pm 1.4 | ~ | 94.0 \pm 7.5 | 0.9992 | 25.5 |
| | Mandarin | 95.6 \pm 1.9 | ~ | 97.0 \pm 2.6 | 84.4 \pm 5.0 | ~ | 97.6 \pm 2.1 | 0.9993 | 42.1 |
| | Green pepper | 86.6 \pm 5.2 | ~ | 95.3 \pm 3.0 | 88.6 \pm 3.9 | ~ | 99.9 \pm 3.0 | 0.9995 | 41.1 |
| Thifensulfuron-methyl | Hulled rice | 83.3 \pm 7.0 | ~ | 90.8 \pm 7.9 | 95.0 \pm 13.4 | ~ | 99.6 \pm 7.1 | 0.9980 | 31.2 |
| | Potato | 87.1 \pm 3.1 | ~ | 89.8 \pm 3.9 | 94.2 \pm 1.5 | ~ | 112.1 \pm 4.9 | 0.9997 | 27.6 |
| | Soybean | 88.8 \pm 4.2 | ~ | 89.4 \pm 2.1 | 90.4 \pm 1.5 | ~ | 95.2 \pm 5.5 | 0.9995 | 48.4 |
| | Mandarin | 93.6 \pm 1.5 | ~ | 94.9 \pm 3.7 | 95.1 \pm 7.6 | ~ | 101.2 \pm 2.4 | 0.9997 | 30.2 |
| | Green pepper | 82.3 \pm 3.8 | ~ | 88.7 \pm 2.8 | 93.6 \pm 3.5 | ~ | 98.8 \pm 2.6 | 0.9999 | 51.2 |
| Triasulfuron | Hulled rice | 82.5 \pm 7.1 | ~ | 92.1 \pm 8.8 | 88.5 \pm 14.2 | ~ | 104.5 \pm 3.0 | 0.9996 | 39.1 |
| | Potato | 82.7 \pm 3.1 | ~ | 89.5 \pm 5.3 | 83.0 \pm 9.2 | ~ | 105.7 \pm 5.2 | 0.9997 | 34.8 |
| | Soybean | 84.3 \pm 2.8 | ~ | 88.4 \pm 2.2 | 88.4 \pm 1.4 | ~ | 99.7 \pm 7.9 | 0.9997 | 47.5 |
| | Mandarin | 87.3 \pm 3.1 | ~ | 100.8 \pm 2.4 | 81.5 \pm 10.8 | ~ | 95.5 \pm 2.0 | 0.9995 | 33.0 |
| | Green pepper | 79.3 \pm 5.7 | ~ | 89.3 \pm 4.3 | 95.4 \pm 9.6 | ~ | 105.6 \pm 2.4 | 0.9985 | 65.1 |
| Tribenuron-methyl | Hulled rice | 82.2 \pm 2.6 | ~ | 97.9 \pm 8.8 | 92.7 \pm 0.5 | ~ | 102.9 \pm 4.5 | 0.9997 | 36.5 |
| | Potato | 83.7 \pm 2.2 | ~ | 88.6 \pm 2.6 | 95.7 \pm 1.5 | ~ | 97.6 \pm 3.1 | 0.9999 | 25.6 |
| | Soybean | 90.5 \pm 1.8 | ~ | 94.2 \pm 3.7 | 76.7 \pm 6.6 | ~ | 85.7 \pm 3.1 | 1.0000 | 21.4 |
| | Mandarin | 92.8 \pm 2.0 | ~ | 100.3 \pm 1.8 | 84.9 \pm 9.4 | ~ | 100.0 \pm 2.7 | 0.9994 | 12.2 |
| | Green pepper | 78.3 \pm 2.4 | ~ | 95.3 \pm 3.0 | 87.1 \pm 2.6 | ~ | 96.2 \pm 0.9 | 0.9995 | 33.6 |
| Trifloxysulfuron | Hulled rice | 81.3 \pm 6.8 | ~ | 91.2 \pm 8.3 | 106.3 \pm 4.6 | ~ | 108.9 \pm 9.3 | 0.9997 | 16.0 |
| | Potato | 81.2 \pm 7.1 | ~ | 93.7 \pm 2.5 | 96.2 \pm 3.2 | ~ | 99.8 \pm 7.4 | 0.9999 | 26.1 |
| | Soybean | 86.6 \pm 0.7 | ~ | 89.9 \pm 2.2 | 88.1 \pm 2.0 | ~ | 98.9 \pm 9.2 | 1.0000 | 19.3 |
| | Mandarin | 90.5 \pm 3.9 | ~ | 92.7 \pm 1.7 | 93.9 \pm 10.5 | ~ | 101.4 \pm 5.5 | 0.9994 | 7.1 |
| | Green pepper | 82.1 \pm 3.9 | ~ | 98.6 \pm 4.7 | 87.5 \pm 4.8 | ~ | 94.8 \pm 4.9 | 0.9999 | 33.3 |

Table 3. (continued)

| Compound | Matrix | Recovery \pm RSD ^a (%) | | | | | | R ² | ME ^d (%) |
|-----------------------|--------------|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---|-----------------|----------------|---------------------|
| | | Lab 1 ^b | | | Lab 2 ^c | | | | |
| Triflusulfuron-methyl | Hulled rice | 87.2 \pm 8.5 | ~ | 97.4 \pm 7.3 | 83.1 \pm 3.9 | ~ | 83.9 \pm 1.7 | 0.9996 | 62.6 |
| | Potato | 86.2 \pm 2.8 | ~ | 93.2 \pm 3.8 | 83.9 \pm 9.0 | ~ | 93.2 \pm 2.5 | 0.9991 | 30.8 |
| | Soybean | 89.8 \pm 3.2 | ~ | 95.0 \pm 2.9 | 74.0 \pm 4.1 | ~ | 77.7 \pm 9.7 | 0.9997 | 29.0 |
| | Mandarin | 94.1 \pm 4.6 | ~ | 105.4 \pm 3.8 | 89.2 \pm 7.7 | ~ | 104.9 \pm 1.5 | 0.9997 | 25.6 |
| | Green pepper | 88.2 \pm 2.1 | ~ | 95.1 \pm 5.1 | 101.7 \pm 0.6 | ~ | 109.9 \pm 3.9 | 0.9986 | 39.6 |
| Tritosulfuron | Hulled rice | 77.9 \pm 6.4 | ~ | 88.9 \pm 9.4 | 84.5 \pm 4.0 | ~ | 88.6 \pm 1.2 | 0.9998 | 36.5 |
| | Potato | 82.8 \pm 4.3 | ~ | 86.3 \pm 5.6 | 77.9 \pm 8.6 | ~ | 95.8 \pm 0.4 | 0.9989 | 27.8 |
| | Soybean | 84.6 \pm 6.3 | ~ | 96.4 \pm 7.4 | 87.4 \pm 2.0 | ~ | 90.7 \pm 3.2 | 0.9997 | 23.1 |
| | Mandarin | 92.5 \pm 2.9 | ~ | 102.3 \pm 6.1 | 80.4 \pm 9.0 | ~ | 98.9 \pm 2.2 | 0.9998 | 29.3 |
| | Green pepper | 83.3 \pm 9.4 | ~ | 91.3 \pm 5.2 | 88.1 \pm 6.1 | ~ | 99.5 \pm 1.0 | 0.9999 | 33.6 |

For each of the five samples, standards at fortification levels of 0.01, 0.1, and 0.5 mg/kg were used

^a Mean recovery values for 5 (Lab1) or 3 (Lab2) repetitions with relative standard deviation

^b National Institute of Food and Drug Safety Evaluation

^c Seoul Regional Food and Drug Administration

^d ME(%), Matrix effect

실험실간 시험법 검증

본 연구에서 개발한 시험법의 유효성 검증을 위해 외부시험기관인 서울지방식품의약품안전청과 실험실 간 검증을 수행하고자 개발한 시험법을 동일하게 제공한 후 회수율 및 상대표준편차를 비교하여 확인하였다. 검증 결과 각 농도별 36종의 설폰닐우레아 평균 회수율은 71.7-114.9%이었고, 상대표준편차(relative standard deviation; RSD)는 20% 이하로 나타났다. 두 실험실 간 회수율을 확인하였으며 결과에 따른 평균값은 74.0-118.6%이며, 표준편차는 10% 이하로 모든 처리 농도에서 EU의 SANTE/11312/2021 및 식품의약품안전평가원의 가이드라인에도 만족함을 확인하였다(Table 3).

결론

본 연구는 농산물 중 설폰닐우레아의 안전관리를 위해 36종의 시험법을 개발하였다. 설폰닐우레아 제초제는 식물 내 생합성에 관여하는 효소인 acetolactate synthase를 저해시켜 곡류나 옥수수 재배에 다량 발생하는 잡초를 방제하는 작용기작을 가진다. 현재 국내에는 17종의 설폰닐우레아의 기준이 설정되어 있으나 향후 안전관리를 고려하여 관리되고 있지 않은 설폰닐우레아계 제초제 농약을 추가하고 대표 농산물 5품목을 대상으로 시험법을 확립하였다. 추출 및 정제법은 QuEChERS법을 이용하여 최적화하였으며 LC-MS/MS 기기분석을 통해 확립하였다. 개발된 36종 설폰닐우레아계 동시시험법은 결정계수(R²)가 0.99 이상으로 높은 직선성을 확보하였고, 검출한계(LOD) 및 정량한계(LOQ)는 각각 0.003 mg/kg, 0.01 mg/kg로 나타났다. 대표 농산물 현미, 감자, 대두, 감귤, 고추로 정량한계, 정량한계 10배, 정량한계 50배 수준을 첨가하여 회수율을 실험한 결과 평균 회수율(n=5)은 71.7-114.9%이었으며, 상대표준편차는 20% 이하로 나타났다. 또한 실험실간 검증을 위

해 두 실험실간 평균 회수율을 확인한 결과 모든 농도 수준에서 74.0-118.6%이었으며 상대표준편차는 10% 이하로 조사되어, 본 연구는 EU의 SANTE/11312/2021 및 식품의약품안전평가원의 ‘식품등 시험법 마련 표준절차에 관한 가이드라인(2016)’에 만족함을 확인하였다. 따라서 본 연구에서 개발한 설폰닐우레아계 농약 36종의 동시 시험법을 통해 농산물 중 잔류 가능한 농약의 안전관리를 위한 공정시험법으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This study was supported by a grant (No. 20161 MFDS606) from the Ministry of Food and Drug Safety of Korea in 2020.

References

1. Brown HM (1990) Mode of action, crop selectivity, and soil relations of the sulfonylurea herbicides. *Pesticide Science*, 29(3), 263-281. <https://doi.org/10.1002/ps.2780290304>.
2. Ray TB (1984) Site of action of chlorsulfuron: Inhibition of valine and isoleucine biosynthesis in plants. *Plant physiology*, 75(3), 827-831. <https://doi.org/10.1104/pp.75.3.827>.
3. Stidham MA (1991) Herbicidal inhibitors of branched

- chain amino acid biosynthesis. *Topics in Photosynthesis*, 10, 247-266.
4. Kaufman DD (1975) *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, pp. 117-189, Marcel Dekker Inc., New York, USA.
 5. Ntoanidou S, Kaloumenos N, Diamantidis G, Madesis P, Eleftherohorinos I (2016) Molecular basis of cyperus difformis cross-resistance to ALS-inhibiting herbicides. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 127, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2015.09.004>.
 6. Marek LJ, Koskinen WC (1996) LC/MS analysis of 4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl-containing sulfonylurea herbicides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(12), 3878-3881. <https://doi.org/10.1021/jf960279w>.
 7. Ghobadi M, Yamini Y, Ebrahimpour B (2015) Extraction and determination of sulfonylurea herbicides in water and soil samples by using ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction and analysis by high-performance liquid chromatography. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.035>.
 8. Yan C, Zhang B, Liu W, Feng F, Zhao Y, Du H (2011) Rapid determination of sixteen sulfonylurea herbicides in surface water by solid phase extraction cleanup and ultra-high-pressure liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 879(30), 3484-3489. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.09.028>.
 9. Fenoll J, Hellín P, Sabater P, Flores P, Navarro S (2012) Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 101, 273-282. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.026>.
 10. Lerma-García MJ, Simó-Alfonso EF, Zougagh M, Ríos Á (2013) Use of gold nanoparticle-coated sorbent materials for the selective preconcentration of sulfonylurea herbicides in water samples and determination by capillary liquid chromatography. *Talanta*, 105, 372-378. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.056>.
 11. Pareja L, Cesio V, Heinzen H, Fernández-Alba AR (2011) Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC-MS/MS. *Talanta*, 83(5), 1613-1622. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.052>.
 12. Anastassiades M, Lehotay SJ, Štajnbaher D, Schenck FJ (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412-431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>.
 13. Liu YF, Wen ZF, Bian Y, Zhou Y, Liu ZF, Zhang Y, Feng XS (2022) A review on recent innovations of pretreatment and analysis methods for sulfonylurea herbicides. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-30. <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2116694>.
 14. Kaczyński P, Łozowicka B (2017) One-step QuEChERS-based approach to extraction and cleanup in multiresidue analysis of sulfonylurea herbicides in cereals by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Analytical Methods*, 10(1), 147-160. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0564-9>.
 15. Kittlaus S, Schimanke J, Kempe G, Speer K (2011) Assessment of sample cleanup and matrix effects in the pesticide residue analysis of foods using postcolumn infusion in liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(46), 8399-8410. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.09.054>.
 16. Rejczak T, Tuzimski T (2016) Simple, cost-effective and sensitive liquid chromatography diode array detector method for simultaneous determination of eight sulfonylurea herbicides in soya milk samples. *Journal of Chromatography A*, 1473, 56-65. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.10.023>.
 17. Mallet CR, Lu Z, Mazzeo J R (2004) A study of ion suppression effects in electrospray ionization from mobile phase additives and solid-phase extracts. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18(1), 49-58. <https://doi.org/10.1002/rcm.1276>.
 18. Wilkowska A, Biziuk M (2011) Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. *Food Chemistry*, 125(3), 803-812. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.09.094>.
 19. Walorczyk S, Drożdżyński D, Kierzek R (2015) Two-step dispersive-solid phase extraction strategy for pesticide multiresidue analysis in a chlorophyll-containing matrix by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1412, 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.08.022>.
 20. Liu S, Bian Z, Yang F, Li Z, Fan Z, Zhang H, Wang Y, Zhang Y, Tang, G. (2015) Determination of multiresidues of three acid herbicides in tobacco by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, 98(2), 472-476. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-089>.
 21. Patel D (2011) Matrix effect in a view of LC-MS/MS: an overview. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2(1), 559-564.