



## 잔류농약 분석의 정도관리를 위한 국내 숙련도시험 개선 방안

정원태\* · 임흥빈 · 박상원<sup>1</sup> · 노현호<sup>1</sup> · 경기성<sup>2</sup>

충북대학교 농업생명환경대학 특용식물학과, <sup>1</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과,  
<sup>2</sup>충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학학과

## Improvement Plans in Korean Proficiency for Quality Control of Analysis of Pesticide Residues

Won Tae Jeong\*, Heung Bin Lim, Sang Won Park<sup>1</sup>, Hyun Ho Noh<sup>1</sup>, Kee Sung Kyung<sup>2</sup>

Department of Industrial Plant Science & Technology, Chungbuk National University,  
Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

<sup>1</sup>Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences,  
Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea

<sup>2</sup>Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences,  
Chungbuk National University, Cheongju, 28644, Korea

(Received on December 4, 2020. Revised on December 10, 2020. Accepted on December 14, 2020)

**Abstract** Accredited analytical laboratories are required to participate in comparative proficiency testing(PT) as a means of quality assurance system in order to secure the reliability of the measurement results. Especially, since analysis of pesticide residues requires analysis results at a very trace level, a quality control system by proficiency test is essential. The main purpose of the general PT is comparison between experimental institutions, however operation methods such as test items and statistical methods are somewhat different depending on international standards and operating institution programs. In this review, various cases of PT conducted overseas were reviewed and compared to find alternative to improve the analytical capabilities of pesticide analysis laboratories in Korea. When the EUPT (European Commission Proficiency Test) and NMIJ (National Metrology Institute of Japan) were compared with the operating methods of Korean PT based on the literature of operation cases, we found the main differences in the number of pesticides subject to the target, the method of pesticide treatment, the method of analysis and follow-up management. The EUPT also applied the blind test for qualitative competency evaluation to enhance the analytical laboratory capacity. Consequently, it was suggested that the blinding method of not notifying the target pesticides to the participating institutions and the follow-up management system for participating institutions should be introduced. The PT for verifying the test method was also proposed. It is expected that the introduction of such cases into PT in Korea will help improve the quality control of the pesticide residue analysis laboratory.

**Key words** Pesticide residues, Proficiency testing, Quality control, International Organization for Standardization (ISO), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

\*Corresponding author

E-mail: shewaspretty@chungbuk.ac.kr

## 서론

농약은 각종 병해충과 잡초로부터 농작물을 보호하여 생산성 향상을 위해 널리 사용되고 있는 중요한 농자재이지만 농산물과 환경 중에 잔류하여 인체에 노출되어 악영향을 끼칠 우려가 있다(Gilbert-López et al., 2009). 잔류농약이 인체에 미치는 양을 과학적으로 설정하여 농산물로부터 섭취하는 잔류농약의 양을 제한하기 위한 잔류허용기준(maximum residue limits, MRL)이 설정되어 관리하고 있으며, 2019년 1월 우리나라에도 농약 허용물질목록관리제도(positive list system, PLS) 제도가 전면 시행되면서 농산물 중 잔류농약에 대한 안전성이 한층 강화되었다(Zhang et al., 2012; Chang et al., 2018). 특히, 농약의 MRL은 ppm (mg/kg) 수준의 미량이기 때문에 이를 분석하기 위해 추출, 정제 등 여러 시료처리과정을 수행해야하며, 질량분석기와 같은 정밀 분석장비를 이용한 민감하고 선택적인 정량분석방법이 필요하다(Alder et al., 2006). 따라서, 측정된 결과에 대한 신뢰성 보장은 잔류 농약의 위험을 제어하기 위해 필수적이며, 이에 따라 효율적인 품질 보증 및 관리 체계가 필요하다(Yarita et al., 2014).

잔류농약분석을 포함한 화학물질 분석실험실은 시험결과의 신뢰성 및 정확성을 유지할 수 있는 내외부적인 정도관리 체계를 확보 해야한다. 정도 관리란 신뢰성 있는 분석결과를 얻기 위하여 분석 및 분석 전 후의 과정에 관여 되는 인력, 장비, 환경 등의 모든 요소들을 잘 관리하여 오류의 원인을 조기에 감지하고 예방하여 분석결과 오류를 최소화하는 일련의 과학적인 노력을 의미한다(Song et al., 2014). 비교숙련도(숙련도시험)는 정도관리의 중요한 수단 중 하나로 외부정도관리로도 불리며 시험 및 교정기관의 기술적 역량을 평가하기 위해 활용되고 있다. 숙련도시험은 시험기관 간 동등하거나 유사한 시료를 분석하고 도출된 결과를 비교하는 프로그램으로 각 시험기관으로부터 얻은 결과를 통계적인 방법을 활용해 분석 역량을 비교할 수 있다(Cortez et al., 2003). 1940년대 미국에서 임상시험분야에 숙련도시험이 처음 도입된 이래 실험실 역량은 극적으로 개선되었고 이를 계기로 현재는 식품 및 환경 분석 등 공인시험기관은 의무적으로 수행되어야 하는 절차로 자리잡았다(Analytical Methods Committee, 1992). 다양한 시험 분야의 일괄적인 숙련도시험의 체계를 확립하기 위해 세 개의 국제기구인 국제표준화기구(International Organization for Standardization, ISO), 국제순수응용화학연합(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 및 국제분석화학협회(The Association of Official Analytical Chemists, AOAC)는 화학 분석 실험실의 숙련도시험을 위한 국제적 조화 규격인 IUPAC-harmonized protocol을 제정하였으며(Thompson et al., 2006), 현재는 많은 국가 또는 실험실 및 중앙 기관은

이러한 조항을 준수하며 숙련도시험 프로그램을 운영하고 있다(Analytical Methods Committee, 1992).

국내외적으로 잔류농약분석 시험기관을 대상으로 다양한 숙련도시험 프로그램이 운영되고 있으나(Reynolds et al., 2010), 최근 잔류농약시험기관을 대상으로 실시된 국제숙련도시험의 동향을 살펴보면 그 목적이 실험실 간의 분석능력 역량 평가뿐만 아니라 분석 기술 및 인증표준물질의 사용에 대한 영향 등 고유의 본질을 더해 해당 분야의 분석적 향상을 높이기 위한 수단으로 활용되고 있다. 그러나 국내의 경우 단순한 실험실간 비교 평가만 운영하는 경향을 보이고 있다. 분석실험실의 분석적 역량을 향상시키기 위해 다양한 목적으로 실시되고 있는 숙련도시험 운영사례에 대해 도입할 필요가 있다고 판단되었다. 따라서, 본 총설에서 숙련도시험기관의 요구사항 및 통계적 기법에 대해 간략하게 소개하고, 다양한 목적을 위해 실시된 숙련도시험의 사례를 검토하여 국내 잔류농약 분석적 역량 및 숙련도시험기관의 발전에 도움이 될 수 있는 방법을 모색하고 제안하고자 하였다.

## 숙련도시험의 요구사항 및 통계적 기법

### 숙련도시험의 국제표준

국제표준화기구(ISO)는 국제전기기술위원회(International Electrotechnical Commission, IEC)와 협력하여 다양한 국제 표준에 대한 규격을 제정하고 있으며 시험소 또는 교정기관의 능력에 관한 일반 요구사항(General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)의 국제 표준규격인 ISO/IEC 17025를 제정하였다(ISO/IEC 17025., 2017). ISO/IEC 17025의 요구사항 중 품질 보증의 목적으로 공인된 숙련도시험에 참가하도록 요구하고 있다. 또한 숙련도시험 운영기관 요구사항인 ISO/IEC 17043을 제정하였고(ISO/IEC 17043., 2010), 이 외에도 국제시험기관인정기구협력체(International Laboratory Accreditation Cooperation, ILAC)는 숙련도시험의 설계, 운영 및 요구사항에 대한 국제 표준규격인 ILAC G13을 제정하였으며(ILAC G13., 2007), IUPAC은 ISO 및 AOAC와 상호협력하에 분석시험분야의 숙련도시험에 관련 지침인 IUPAC-harmonized protocol을 마련하였다(Thompson et al., 2006). ILAC G13 및 IUPAC-harmonized protocol은 ISO/IEC 17043을 기반으로 제정되었기 때문에 세부내용은 거의 유사하지만 IUPAC의 규격에서 인원 및 장비관련 절차는 포함되어 있지 않는 차이점을 보인다. 대부분의 숙련도시험운영기관은 이 지침에 따라 운영되고 있으며, Albano et al. (2014)은 숙련도시험에 대한 다양한 국제표준규격을 검토하였고 그 결과 ISO/IEC 17043가 현재 보고된 숙련도시험 관련 규격 중 다양한 분야에 적용하기 가장 이상적인 표준이라고 주장하였다. Table 1에

**Table 1.** Documents and guidelines of various international organizations for proficiency testing

International organizations	PT related documents and guidelines	Reference
ISO	ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories	ISO/IEC 17025., 2017
	ISO/IEC 17043, Conformity assessment - General requirements for proficiency testing	ISO/IEC 17043., 2010
	ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison	ISO 13528., 2015
	ISO Guide 34, Quality system guidelines for the production of reference materials.	ISO Guide 34., 2009
	ISO Guide 35, Certification of reference materials - General and statistical principles (Second Edition)	ISO Guide 35., 2017
	ISO/IEC Guide 99, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM)	ISO/IEC Guide 99., 2007
	ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)	ISO/IEC Guide 98-3., 2008
ISO, IUPAC, AOAC	The International Harmonized Protocol for The Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories	Thompson et al., 2006
ILAC	ILAC-G13:2007, Guidelines for the Requirements for the Competence of Providers of Proficiency Testing Schemes	ILAC G13., 2007

숙련도시험운영과 관련된 국제기구들의 규격, 문서 및 가이드라인을 나타내었다. 이 규격들은 공통적으로 숙련도시험 운영기관이 프로그램의 계획 및 설계, 시험 재료 준비 및 검증, 참여 실험실에 대한 지침, 재료 생산 및 배포, 획득한 데이터의 수집 및 통계 분석을 담당하며, 숙련도시험의 결과 통보 등의 절차를 요구하고 있다(Analytical Methods Committee, 1992).

**숙련도시험의 시료**

숙련도시험에서 사용되는 시료는 숙련도시험에 있어 가장 중요한 요소 중 하나이다. 그러나, 비교숙련도 평가를 위해 사용되는 시료는 규격에 따라 명칭이 상이하다. 숙련도시험 운영기관에 대한 일반요구사항을 규정한 ISO/IEC 17043은 숙련도시험을 위해 사용되는 샘플(sample), 제품(product), 아티팩트(artifact), 표준물질(reference material) 등을 숙련도시험 아이템(item)이라 칭하며, IUPAC harmonized protocol은 재료(material)라고 표시한다. 또한, 표준물질 또는 표준 시료로 불리기도 하는데 이는 ISO와 IUPAC이 숙련도시험의 시료가 표준물질 생산에 적합한 통계적 기법을 통해 균질성 및 안정성을 확보하도록 요구하기 때문으로 판단되며, 혼동을 방지하기 위해 명칭의 통일이 필요할 것으로 보인다. 일반적으로 숙련도시험의 시료는 표준물질, 특정 매질에 표준물질을 일정량 첨가한 시료 및 인증표준물질 등이 사용되고 있지만(Linsinger et al., 2001) 실험실에서 분석에 사용하는 시료와 유사한 것이 요구되기 때문에 매질(예, 배추), 분석물질(예, 농약) 및 그 농도가 조합된 것을 선호하고 있다(Senyuva et al., 2006). 이에 따라 매질내 분석물질의 균질성 및 안정성이 평가되어야 하며, 그에 따른 불균질성 및

불안정성에 대한 불확도까지 산출되어야 한다고 두 규격에서 명시하고 있다(Thompson et al., 2006; ISO/IEC 17043, 2010).

특히, ISO 13528은 실험실간 비교숙련도시험용 통계적 방법에 대한 규격을 표준화 한 것으로 대부분의 숙련도 시험용 시료의 제조에 활용되고 있다(Coucke et al., 2020). 그러나 잔류농약분석시험을 위한 시료의 개발에 있어 균질성 및 안정성을 보장할 수 있는 매질 선정이 어렵고 농약의 물리화학적 특성으로 선정된 매질에서 분해의 우려가 있기 때문에 시료 준비에 어려움이 있다. 또한, 인증표준물질을 이용하여 이를 대체할 수 있지만 비용 소모가 크고 개발된 인증표준물질이 한정적이기 때문에 현재는 다양한 매질에 표준물질 제조방법을 적용하여 잔류농약 숙련도시험에 적합한 시료 개발에 많은 노력을 기울이고 있다(Saldanha et al., 2012; Otake et al., 2013; Kim et al., 2016; Kim et al., 2018).

**표준물질 및 인증표준물질**

숙련도시험운영기관 요구사항의 국제규격인 ISO/IEC 17043는 숙련도시험 아이템의 균질성 및 안정성에 대한 고려사항을 ISO Guide 34 및 35의 기준을 참고하여 평가하도록 요구한다(ISO/IEC 17043., 2010). 이는 표준물질(reference material, RM)의 생산과 유사하기 때문에 숙련도 시험용 시료와 혼동될 수 있다. 그러나 표준물질의 생산은 국제규격인 표준물질생산기관에 대한 요구사항(ISO 17034-General requirements for the competence of reference material producers)과 같이 공인인증 받은 기관에서 유효하다(Wise, 2018). 또한, 표준물질과 인증표준물질(certified reference material, CRM)의 용어에 대한 설명과 정의는 약

간의 상이한 차이가 있을 수 있으며, 이는 명확하게 구분되어야 한다(Kane et al., 1997; Emons et al., 2004). 국제 측정학 용어집인 ISO/IEC Guide 99:2007 (International vocabulary of metrology, VIM)에 따르면 표준물질은 측정이나 명목특성의 시험에 사용할 목적으로 만들어진 명시된 특성에 관하여 충분히 균질하고 안정된 물질이라고 정의하였으며, 인증표준물질은 공인된 기구에 의해 발급된 문서를 동반하는 표준물질로 유효한 절차를 사용하여 한 개 이상의 명시된 특성값, 연계 불확도 및 소급성을 제공하는 표준물질이라고 정의하였다(ISO/IEC Guide 99., 2009). Emons et al. (2004)은 이 정의에 따라 인증표준물질은 표준물질의 하위 그룹이면서 인증서 및 인증값을 설정할 때 발생된 불확도의 추적성을 나타낸 것으로 설명하고 있다. 그 밖에 일차 기준측정절차에 의해 확립되거나 또는 인공물로서 가공되어, 협약에 의해 선택된 측정 표준인 일차표준(primary standard) 및 같은 종류의 양의 일차측정표준에 의한 교정을 통해서 확립된 측정표준인 이차표준(secondary standard)과 같이 교정(calibrant)에 사용되는 용어도 구분되어 사용되어야 한다(ISO/IEC Guide 99., 2009).

**균질성**

숙련도시험에서 요구되는 특성은 균질성과 안정성으로 수행 결과에 영향을 미칠 수 있기 때문에 통계적인 절차에 따라 균질성 및 안정성 평가를 수행하여 배포하고 있다(Coucke et al., 2020). 균질성 평가는 ISO 13528 및 ISO Guide 35를 참고하여 실시하고 있으며, 무작위로 10개 이상 시료를 선별하고 각 시료를 검증된 분석방법을 통해 반복 측정함으로써 얻은 결과값으로 통계적 분석을 수행하며, 다음과 같은 공식에 대입하여 균질성을 평가한다. 측정된 결과값을  $X_{i,k}$ 라고 할 때(여기서,  $i$ 는 병간 시료( $i=1, 2, \dots, ns$ ),  $k$ 는 병내 시료( $k=1, 2$ )를 의미), 각 시료의 평균 시험용 시료간 범위, 전체평균을 각각 수식 (1)-(3)과 같이 정의하면, 시료 평균들의 표준편차( $S_x$ ), 병내 균질도( $S_w$ ) 및 병간 균질도( $S_b$ )는 각각 수식 (4)-(6)과 같이 산출된다(Song et al., 2010). 시료 간의 표준편차( $S_b$ )가 해당 숙련도시험에 사용될 표준편차( $\sigma_{pa}$ )와 비교하여  $sb \leq 0.3 \sigma_{pa}$  조건을 만족하면 해당 시료는 적절한 균질성을 갖는 것으로 판단한다(Song et al., 2010).

$$X_i = (X_{i,1} + X_{i,2})/2 \tag{1}$$

$$W_i = |X_{i,1} - X_{i,2}| \tag{2}$$

$$W_i = |X_{i,1} - X_{i,2}| \tag{3}$$

$$S_x = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2 / (n_s - 1)} \tag{4}$$

$$S_w = \sqrt{\sum W_i^2 / 2n_s} \tag{5}$$

$$S_b = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2/2)}$$

한편, IUPAC harmonized protocol의 균질성 평가방법은 Cochran's C test를 통해 분석값 중 이상치를 확인하고 병간 불균질성이 숙련도시험에 사용될 표준편차의 0.3 이하라는 가설의 일원배치분산분석법(one-way analysis of variance, ANOVA)에 의한  $F$  기각치와  $F$  test 결과값을 비교하여 평가하고 있다(Song et al., 2010).

**안정성**

ISO/IEC 17043은 운송 중 안정성을 단기안정성, 보관 중 안정성을 장기안정성이라 일컫으며 ISO 13528에 따르면 안정성 검사 주최자가 수행해야한다고 명시하고 있다(ISO/IEC 17043., 2017.; ISO 13528., 2015). ISO Guide 35에 안정성을 평가할 수 있는 방법의 통계적 방법을 설명하고 있으며, 안정성 평가는 보관 전후의 대상 농약 측정값, 이 두 값에 대해 회귀분석을 통하여  $t$ -검정을 다음 식(7)을 통해 실시한다. 5% 유의수준에서  $t$ -factor와 직선의 기울기에 대한 불확도( $sb$ )의 곱이  $b$ 보다 크거나 같으면 숙련도 시료는 안정한 것으로 판단하고 있다(Linsinger et al., 2001). IUPAC harmonized protocol을 기반으로 설정된 General EUPT-protocol(pesticide residues)에서 잔류농약 숙련도시료는 배송 직전과 마감일 직후에 안정성 시험을 수행하고 안정성이 저장 중에 크게 영향을 받지 않는 특정분석물질인 경우 EUPT의 정도관리조직과 협의 하에 안정성 시험을 생략할 수 있음을 명시하고 있다.

$$|b| \leq t\text{-factor}(95\%, n-2)sb \tag{7}$$

**설정값**

설정값(assigned value)은 숙련도시험 참가기관의 수행도 평가시 기준으로 사용되는 숙련도시험 아이템의 특성값이다(ISO 13528., 2015). 숙련도시험 운영기관은 설정값에 대한 소급성 및 측정불확도 등을 고려해야 하며, 설정값을 결정한 사유에 대해 문서화 해야한다고 명시하고 있다(Albano et al., 2014). 숙련도시험 프로그램의 특성 및 참가기관의 수 등에 따라 인증표준물질의 인증값, 표준물질 특성값, 전 문시험기관 또는 참가기관의 일차값으로 결정할 수 있다(Senyuva et al., 2006).

**측정불확도**

측정불확도란 ‘측정결과에 관련하여 측정량을 합리적으로 추정한 값들의 분석 특성을 나타내는 파라미터’로 국제 측정학 용어집(VIM)에서 정의하고 있다(ISO/IEC Guide 99.,

2007). 측정불확도는 시험과정에서 발생될 수 있는 모든 불확실성을 의미하지만 숙련도시험에서 측정불확도는 숙련도시험용 시료의 균질성에 대한 불균질성, 안정성에 대한 불안정성 등 불확실성에 대한 정량적으로 표현할 수 있는 척도로 볼 수 있다(Ulberth, 2006). 숙련도시험용 시료의 설정값 및 참가기관이 측정한 측정값은 필요에 따라 측정불확도가 필요할 수 있고 이를 포함한 다양한 요인들의 측정불확도는 측정불확도 표현에 대한 지침인 GUM(guide to the expression of uncertainty in measurement)을 통해 산출될 수 있다(ISO/IEC GUIDE 98-3., 2008). 특히, 측정불확도는 측정결과가 국제표준으로 연관되는 소급성의 확보와 직결되기 때문에 국제공인 시험기관들은 측정불확도에 기인하는 소급성 체계를 확보하고 있다.

**결과의 평가**

ISO/IEC 17043은 다양한 숙련도시험 프로그램에 따라 능력을 평가 할 수 있는 통계방법을 제시한다(Albano and Caten., 2014). 특히, 숙련도시험 표준편차를 결정하는 요인은 합목적성을 고려하여야 하며, 규정값, 인지에 의한 방법, 일반모델, 정밀 실험의 결과, 이전의 라운드의 숙련도시험에서 얻은 자료로부터 결정 할 수 있다(KS Q ISO13528). ISO/IEC 17043, ISO 13528, ILAC 및 IUPAC protocol에서 사용되는 수행 평가 방법을 Table 2에 나타내었다. z값에 의한 평가방법은 참가기관의 결과가 z값이 2이하인 경우 만족, z값이 2 이상 3 이하인 경우 의심, z값이 3 이상인 경우 불만족으로 평가된다(Song et al., 2010).

**국내외 숙련도시험운영 현황 및 비교**

**국내외 숙련도시험운영기관 및 프로그램 현황**

우리나라의 경우 숙련도시험과 관련된 ISO 규격을 한국 산업표준에 적합하도록 새롭게 제정하여 이를 기반으로 숙련도시험운영기준(KOLAS-R-003), 숙련도시험운영기관 인정 제도 운영요령(KOLAS-R-006)을 확립하여 고시하였다. 국내에서 국제표준에 준하는 숙련도시험운영기관의 인정 업무를 한국인정기구(Korea Laboratory Accreditation Scheme, KOLAS)에서 수행하고 있으며, KOLAS 공인 시험기관은 적어도 3년에 1회 이상의 숙련도시험에 참가해야한다. 2020년 10월 기준, KOLAS에서 인정받은 숙련도시험운영기관은 총 12곳으로 농산물 중 잔류농약 분석에 대한 숙련도시험의 프로그램은 한국화학융합시험연구원에서 수행하고있다. 그 밖에 국내 잔류농약 안정성검사기관의 관리기관인 국립농산물품질관리원은 한국화학융합시험연구원과 협동으로 숙련도시험을 수행하고 있으며, 농촌진흥청은 농약 시험연구기관을 대상으로 숙련도시험을 주관하고 있다.

국외의 경우 일본은 일본계측표준연구소(National Metrology Institute of Japan, NMIJ)가 자국내 잔류농약 분석시험기관을 대상으로 농산물의 잔류농약분석에 대한 숙련도시험 프로그램을 운영하고 있으며, ISO Guide 35에 부합하는 숙련도시험용 시료를 제조 및 배포하고 있다(Otake et al., 2014). 미국은 AOAC international, 호주는 국제측정기구(National Measurement Institute, NMI)에서 식품 중 잔류농약분석에 대해 ISO/IEC 17025 인정시험기관을 위한 숙련도시험 프로

**Table 2.** Numerical criteria for performance statistics for international proficiency testing

Evaluation method	Where	Criteria	ISO 17043	ISO 13528	IUPAC protocol	ILAC
D%	$\{(X - X_{pt}) / X_{pt}\} \times 100$	X is participant's result; X <sub>pt</sub> is the assigned value	D(%) ≤ ±30 : satisfactory D(%) > ±30 : unsatisfactory	O	O	-
z - score	$z = \frac{(x - X)}{\sigma_{pt}}$	σ <sub>pt</sub> is the standard deviation for proficiency assessment	z = 0 : perfect  z  ≤ 2.0 : satisfactory 2.0 ≤  z  < 3.0 : questionable  z  ≥ 3.0 : unsatisfactory	O	O	O
z' - score	$z' = \frac{(X - X_{pt})}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u_{xpt}^2}}$	σ <sub>pt</sub> is the standard deviation for proficiency assessment, u <sub>pt</sub> is the standard uncertainty of the assigned value	z'  > 3.0 : unsatisfactory 3.0 ≥  z'  > 2.0 : questionable	-	O	O
zeta (ζ) - score	$\zeta = \frac{(X - X_{pt})}{\sqrt{u_x^2 + u_{xpt}^2}}$	u <sub>x</sub> is the laboratory's own estimate of the standard uncertainty of its result x, u <sub>xpt</sub> is the standard uncertainty of the assigned value	ζ  > 3.0 : unsatisfactory 3.0 ≥  ζ  > 2.0 : questionable	O	O	O
E <sub>n</sub>	$E_n = \frac{(X - X_{pt})}{\sqrt{U_x^2 + U_{xpt}^2}}$	u <sub>xpt</sub> is the expanded uncertainty of the assigned value, u <sub>x</sub> is the expanded uncertainty of X result	1.0 is critical value	O	O	-

그램을 운영하고 있다. 유럽은 유럽위원회(European Commission, EC)에 의해 식품 중 잔류농약을 비롯한 유해물질을 관리하고 분석실험실의 결과에 대한 품질, 정확성, 신뢰성을 보장하기 위해 유럽연합표준실험실(European Union Reference Laboratories, EURL)이 조직되었고 숙련도시험 및 품질보증 시스템 지원업무 등을 수행하고 있다(Medina-Pastor et al., 2010; Ferrer et al., 2017). 또한, 매년 유럽연합(European Union, EU) 회원국의 잔류농약분석 실험실을 대상으로 과일 및 채소의 잔류농약분석 숙련도시험인 EUPT-FV(European Commission Proficiency Test for multiresidue analysis of pesticides in Fruits and Vegetables)를 조직하여 프로그램을 운영하며 자체 개발된 프로토콜을 개발하여 적용하고 있다(Ferrer et al., 2017). 그 밖에 국제 공인 숙련도시험 프로그램인 Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS)는 영국의 환경, 식품 및 농무 부로부터 출범된 정부기관인 식품환경청(Food and Environment Research Agency, FERA)에서 운영하는 식품 화학분야의 국제 비교숙련도시험 운영기관이며(Reynolds et al., 2010), 전 세계적으로 높은 인지도를 자랑하는 기관이다. 게다가, 표준물질 및 인증표준물질 공급 사업도 병행하고 있다(Reynolds et al., 2010). Table 3은 다양한 국가에서 국제 표준에 대한 인정기구로부터 승인되어 운영되고 있는 숙련도시험 스킴(scheme), 운영기관 및 인정기구를 나타내었다. 이 외에도 다양한 국가에서 실시하는 인정 또는 비인정으로 실시되고 있는 숙련도시험은 숙련도시험 데이터베이스인 EPTIS(<http://www.eptis.org>)에서 검색할 수 있다. 또한, 국

가별 인정협력기구에 대한 현황과 정보를 ILAC 홈페이지([www.ilac.org/signatory-search/](http://www.ilac.org/signatory-search/))에서 확인할 수 있다.

### 국내외 숙련도시험 비교

일반적인 숙련도시험 프로그램은 국제적으로 표준화된 규격에 따라 수행되고 있기 때문에 표면적으로 유사한 형태이지만 국내외적으로 다소 상이한 차이를 볼 수 있다. 특히, 정량적인 차이점은 선정된 농약의 항목 수가 가장 두드러졌지만 그 외에 시험기관간 비교가 주목적이면서 다른 목적이 부가한 사례를 조사하였다. 이 절에서 문헌으로 보고된 숙련도시험의 사례를 바탕으로 국내 숙련도시험에 대한 개선점을 찾고자 차이점을 비교하였다.

#### 1) 대상 농약의 처리방법

숙련도 시험용 시료의 농약 처리방법은 크게 두가지 방법이 사용되고 있다. 첫번째는 작물의 재배과정 중 농약을 살포하는 방법과 다른 하나는 수확 후 농약 표준물질을 처리하여 목표 농도로 설정하는 방법이 주로 사용되고 있다. 우리나라의 경우 안정성검사기관을 대상으로 한 숙련도시험에서 후자의 방법이 사용되지만 일본의 경우 재배과정 중 목표 농약을 처리하는 방법을 사용하고 있다(Otake et al., 2014). EUPT는 선정된 작물에 대해 대상 농약을 처리할 때 두 처리방법이 혼합된 방법을 사용하고 있다(Ferrer et al., 2017). EUPT의 대상 농약 처리방법과 시료의 제조과정을 자세히 살펴보면, 선정된 농약의 일부를 상업적제형(commercial formulations)으로 선택하며, 이를 재배기간 중 처리

**Table 3.** Proficiency testing programs, operating institutions and accreditation bodies operated in various countries

Countries	PT scheme	Provider	Accreditation body / Accredited
Australia	Pesticides in Fruit and Vegetables	National Measurement Institute, Australia	National Association of Testing Authorities (NATA) / ISO/IEC 17043
Brazil	Ensaio de Proficiência em Produtos Sujeitos ao Regime de Vigilância Sanitária (Proficiency Testing in Products Subject to Health Surveillance System)	Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde - INCQS / FIOCRUZ	Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro Cgcre / ISO/IEC 17043
China	ACAS-PT844 Determination of organochlorine pesticide residues in rice	Analysis Capability Assessment System of Chinese Academy of Inspection and Quarantine	China National Accreditation Service for Conformity Assessment / ISO/IEC 17043
France	PTS Food pesticides: 19 - Pesticides in food	BIPEA Proficiency Testing	Cofrac / ISO/IEC 17043
Italy	Human food. Progetto Trieste	Test Veritas S.r.l.	L'Ente Italiano di Accreditamento (ACCREDIA) / ISO/IEC 17043
South Africa	1. Pesticides in sweet peppers 2. Pesticides in macadamia nuts 3. Pesticides in plums	National Metrology Institute of South Africa (NMISA)	South African National Accreditation System (SANAS) / ISO/IEC 17043
United Kingdom	FAPAS Food Chemistry	Fera Science Ltd	United Kingdom Accreditation Service (UKAS) / ISO/IEC 17043
United state	AOAC International Proficiency Testing Program: For Pesticides	AOAC INTERNATIONAL South America	AOAC International



**Fig. 1.** The preparation process of red cabbages pesticide residue for proficiency test used in EUPT-FV21. Figure' step 1) Red cabbages were grown in a greenhouse, before harvest, the red cabbages were treated with pesticide available as commercial formulation, 2) After harvesting, they were spiked with analytical standards, 3) Freeze-dried, 4) Crush, 5) Homogenization process.

하고 나머지 농약은 분석용 표준물질을 수확한 농작물에 처리하는 방법을 사용하고 있다. 그 다음 대상 농약이 처리된 농작물은 수분 제거 및 분말형태로 제조하기 위해 동결건조한 후 분쇄기로 분쇄하여 균질기를 통해 균질성이 확보되도록 하고 있다. 일례로 2019년 EURL에 의해 실시된 EUPT-FV21은 상업적제형으로 살포된 농약이 acetamiprid를 포함하여 8종이었으며, 분석용 표준물질로 처리된 농약은 chlorpropham을 포함하여 12종이었다. 사용된 작물은 적양배추였고 스페인 알메리아 지역에서 재배되었다. 마찬가지로 동결건조, 분쇄 및 균질화를 통해 제조되었으며, 이러한 시료 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

Otake et al. (2019)은 재배 중 농약처리방법은 최적의 시료처리 방법을 모색할 수 있는 좋은 대안이라 제안하였다. 일반적으로 시료처리 방법에 대한 효율적인 평가는 실험실에서 바탕시료에 표준물질을 일정 농도로 처리한 후 분석하여 얻은 피크면적과 표준용액의 면적에 대한 차이로 회수율을 구함으로써 평가하고 있다. 그러나 이들은 실제 재배환경에서 처리된 농약과 실험실에서 처리한 농약의 추출 효율의 차이가 있을 수 있기 때문에 재배기간 중에만 살포하여 실제 시료와 유사성을 갖도록 준비하는 것이 중요하다고 주장하였다. 일본국립계측연구소는 대상 농약의 목표 농도 또는 함량은 잔류허용기준 수준이 되도록 살포한 후 잔류농약을 모니터링하고 있으며, ISO Guide 35에 따라 균질성, 안정성 및 그에 따른 불확도 평가와 함께 방사선 조사를 통한 멸균까지 수행하고 있다(Otake et al., 2019).

이와 대조적으로, 시료준비에서 실제 시료와 유사성에 대

한 관점은 다른 몇가지 연구에서도 논점으로 거론된 바 있다(Zeleny et al., 2010; Saldanha et al., 2012). Saldanha et al. (2012)는 대부분의 숙련도시험의 시료가 동결 건조된 상태로 배포되기 때문에 농약의 처리보다 제조과정 중 안정성이 중요하다고 강조하였다. 숙련도시험의 시료준비시 적절한 농약 처리 시기에 대한 연구는 수행되지 않았기 때문에 추후 원활한 시료 제조를 위해 해당 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 2) 대상 농약 항목 수 및 정성적 평가

2019년 실시된 국내외 숙련도시험을 살펴보면, 국내 안정성검사기관 대상으로 실시된 정도관리 사례의 경우, 배추 분말에 4가지 농약(lufenuron, imidacloprid, fenitrothion, tebuipirimfos)을 포함한 시료를 배포하여 실시되었다. 국외의 경우, 일본은 대상 농약의 수가 우리나라와 유사하였지만 EUPT-FV21은 대상 농약의 항목 수가 20개로 국내 숙련도시험의 대상 농약보다 5배 정도 많았다(Otake et al., 2019). 게다가, EUPT-FV의 숙련도시험은 시료에 포함된 대상 농약을 사전에 공개하지 않고 포함될 수 있는 농약의 목록만 제공하는 준맹검법(semi-blind test)을 사용하여 더 까다로운 조건에서 실시되었다. 그럼에도 불구하고 190개의 참가기관 중 만족물을 받은 기관은 90% 이상이었다. EUPT-FV는 정성적인 역량도 평가하기 때문에 대상 농약 항목에 없는데 검출되었다고 보고되는 위양성(false positive), 대상 농약 항목이지만 검출되지 않았다고 보고되는 위음성(false negative)을 파악하여 후속조치까지 수행하고있다. 또한,

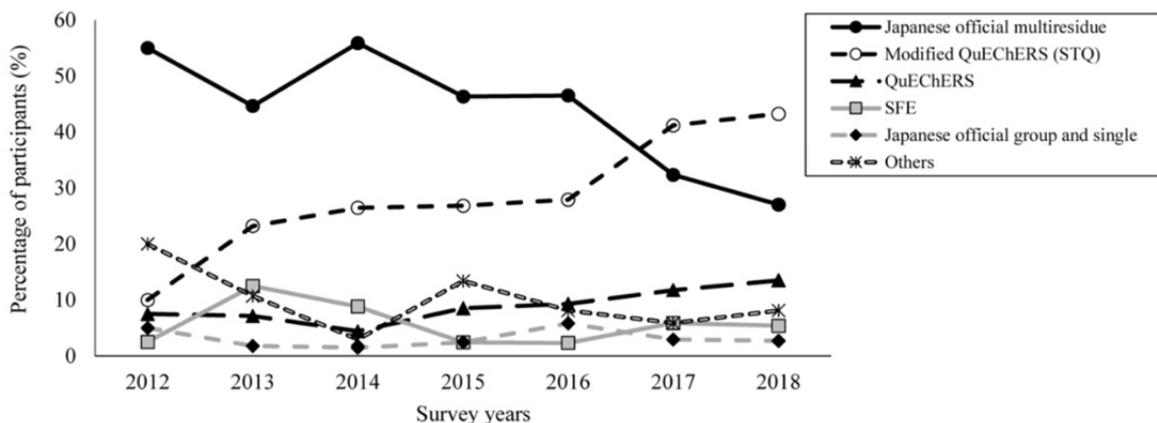
EUPT-FV는 전체 대상농약항목 중 90% 이상 만족된 점수 ( $z < 2$ )를 받고 어떠한 위양성이 보고되지 않은 실험실을 카테고리-A, 나머지 참가 실험실을 카테고리-B, 두개의 카테고리로 분류하고 있다. Ferrer et al. (2017)에 의하면 2009년부터 2016년까지 실시된 EUPT를 검토한 결과, 카테고리-A로 분류된 실험실이 17%가 증가하였다고 보고하였다. 이러한 결과는 분석 기기의 발전으로 인해 숙련도의 역량이 증가하였음을 의미하였다. 또한, 위의 장점은 시험방법의 문제점을 파악할 수 있는데 일례로 2010년 실시된 EUPT\_FV21을 들 수 있다. EUPT\_FV12에서 chlorothalonil을 포함한 부추를 사용하였으며, 총 145개 참가기관 중 61개 기관이 이 농약에 대해 위음성을 보였다. 이는 acetonitrile이 추출용매로 사용한 실험실에서 나타났으며, 부추 같이 황을 포함하는 매질에 이 용매가 적합하지 않은 것으로 조사되었다(Ferrer et al., 2017). 매질의 특성에 따라 적합한 잔류농약 분석법의 선택이 중요하기 때문에 EUPT의 준맹검 시험법의 도입은 분석적 역량을 향상시키기 위한 좋은 대안이며, 국내 잔류농약분석 숙련도시험에 도입이 필요하다고 사료된다.

### 3) 사후관리체계

국내 안정성검사기관 대상으로 실시된 정도관리는 식품의약품안전처에 고시된 방법으로 수행 후 결과를 보고하도록 요구하고 있다. 한편, 일본과 EUPT는 시험방법의 제한이 없으며, 결과 보고서 사용된 시험방법을 기재하도록 요구한다. Otake et al. (2019)에 의하면 각 시험기관에서 사용된 시험방법의 조사는 시료 처리에 따라 특정 농약의 추출 효율을 연구하기 위한 좋은 수단이라고 제안하였다. 일본국립계측연구소(NMIJ)가 주관하는 잔류농약분석기관 대상 숙련도시험은 참가기관의 결과뿐 아니라 분석자의 분석 경험, 검량선에 대한 정보(매트릭스 유무 포함), 시험방법 및 조건

등을 기재해야 하며, 이 정보를 토대로 분석 결과에 영향을 미칠 수 있는 요인을 조사하고 있다(Otake et al., 2014). 게다가, 다양한 시험방법에 따라 결과에 대한 영향을 관찰하기 위해 매년 실시되는 숙련도시험에 fenitrothion을 대상 농약으로 꾸준히 사용하였다(Otake et al., 2019). 2012년부터 2018년까지 NMIJ에 의해 수행된 숙련도시험의 결과에 따르면 참가기관들이 선택한 분석방법은 일본 잔류농약 다성분 공전분석법, QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)법, 초임계추출법, 변형된 QuEChERS법(STQ) 등이 사용되었고 현재 STQ는 일본의 잔류농약 숙련도시험을 위해 다수의 시험기관이 선택하는 시험방법임을 확인하였다(Fig. 2). 일부 기관에서 초임계 추출방법을 사용하였지만 fenitrothion 분석결과가 만족스럽지 못한 결과를 보였다. 잔류농약 분석에서 초임계 추출방법은 일반적이지 않으며, 이러한 방법을 사용하여 분석하는 기관의 분석자의 잔류 농약 분석 능력 향상을 위해 교육확대 등의 컨설팅도 정도관리의 한 분야로 포함해야 한다고 판단된다.

다른 운영기관의 사후관리체계의 예로 표준물질측정연구소(Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM)에서 주최하는 국제측정평가프로그램(International Measurement Evaluation Programme)인 IMEP-37 사례를 들 수 있다(Dehouck et al., 2015). 이 숙련도시험은 전세계 잔류농약분석실험실 대상으로 숙련도시험을 실시하고 있다. 이 연구의 목적은 전 세계 잔류농약 실험실의 성과와 EU 회원국에 위치한 실험실과 비 EU 실험실의 성과를 비교하기 위함이며, 더불어 참가기관들의 설문조사를 통해 시료처리과정에서 사용된 방법 및 추출 용매 등을 조사함으로써 만족도가 낮은 농약에 대해 원인 규명을 시도하였다. IMEP-37은 총 81개 기관이 참여하였으며, z-score로 획득된 결과에서 참가기관들 중 19개 농약 모두 만족스러운  $z < 1$ 점수를 얻은 실험실은 24개(29.6%)였다. 이 실험실들 중 76%가



**Fig. 2.** The changes in the percentage of users of extraction and clean-up methods for the analysis of fenitrothion. STQ=SPE technique with QuEChERS; QuEChERS=Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe method; SFE=supercritical fluid extraction; Others=original method developed by participants (Otake et al., 2019).

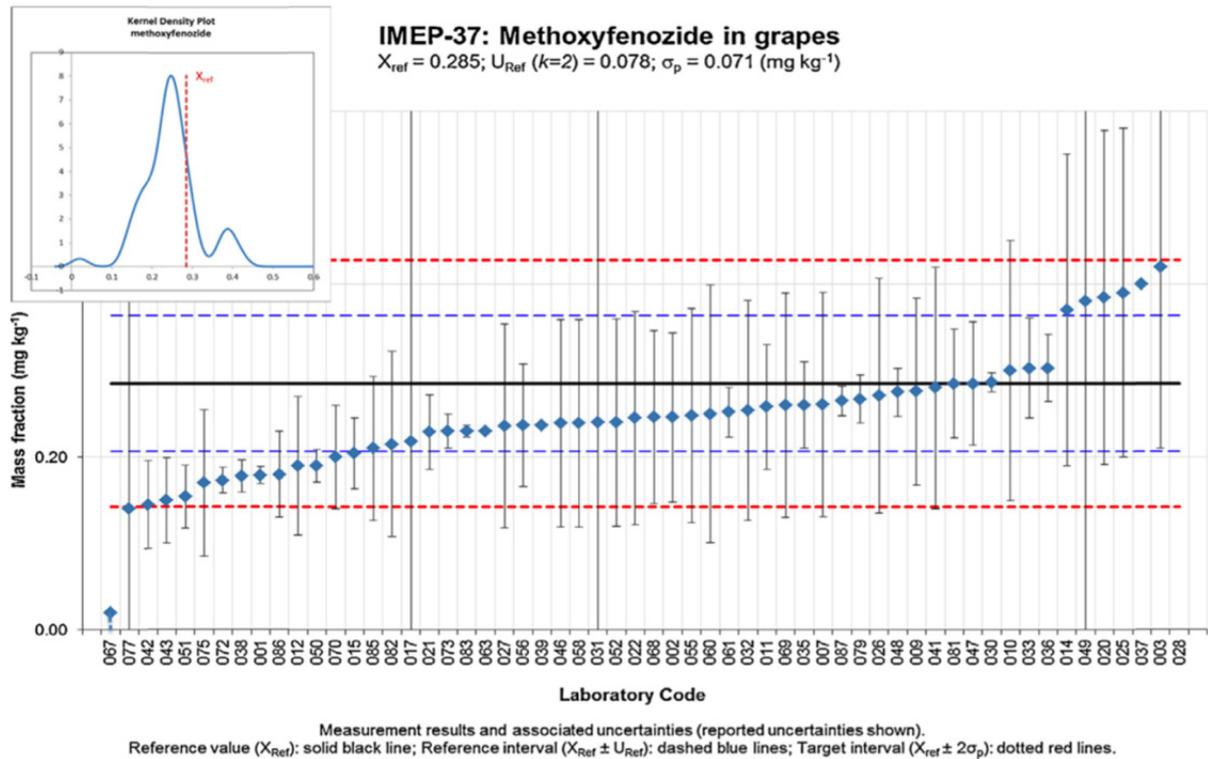


Fig. 3. Participant results for methoxyfenozide by Dehouck et al. (2015).

QuEChERS법을 사용했다고 조사되었다. 이 연구에서 LC-MS로 분석한 농약 중 fenhexamid, methoxyfenozide 및 carbendazim은 다른 농약들보다  $|z| < 1$ 점수의 비율이 현저히 적었는데 저자는 이러한 원인을 추출용매 및 회수율의 반영, 사용된 분석기기, 시료처리 등의 영향으로 판단하고 조사하였지만 명확한 관계는 관찰되지 않았다고 보고하였다. 다른 대안으로 설정값, 측정불확도 및 숙련도 표준편차로 밀도 함수인 커널 밀도 플롯(Kernel density plot)를 작성한 결과 methoxyfenozide는 실험실 클러스터의 값이 다른 농약에 비해 기준값을 크게 벗어난 것이 확인되었다(Fig. 3). 특이하게도 lambda-cyhalothrin은 GC-MS로 분석한 실험실에서 z-score 및 zeta-score는 모두 유효한 결과를 보였지만 LC-MS로 분석한 기관은 그렇지 않았다. 저자는 이러한 결과의 원인이 시험방법에 있으며, 잔류농약 다성분분석 방법의 개선의 여지가 필요하다고 결론지었다.

위의 사례들은 참가기관의 결과에 한정되지 않고 사용된 추출용매, 시료처리 및 분석방법을 통해 분석의 어려움이 있는 농약뿐만 아니라 만족스러운 결과를 얻지 못한 원인이까지 파악하여 데이터베이스를 구축하려고 하였다. 더욱이, Otake et al. (2019)는 이러한 조사는 유효범위 밖의 점수를 받은 참가기관의 문제가 계산 오류, 단위 변환 오류, 잘못된 검량선용 용액 제조, 분석기기의 부적절한 유지 보수 등에 따라 발생되었는지 파악할 수 있다고 주장하였다. 따라

서 운영기관은 평가대상 기관의 분석결과에 대한 적합여부만 통보하는 것이 아니라 분석과정의 오류, 올바른 정량방법 및 분석장비의 응용 등에 대한 조언 및 사후관리를 포함한 관리가 필요하다고 판단되었다.

#### 4) 인증표준물질의 사용

인증표준물질은 분석법 개발, 검증 및 실험실의 품질 보증에 핵심적인 수단이 될 수 있으며(Yarita et al., 2014), 숙련도시험의 시료로 인증표준물질을 사용함으로써 균질성 및 안정성 평가 같은 절차가 생략될 수 있다(Emons et al., 2004). 이에 따라 숙련도 시험용 시료가 인증표준물질로 대체되어야 하는 주장도 있지만 표준물질과 달리 인증표준물질의 개발 및 특성화는 여러 절차가 요구되고 많은 비용과 시간이 소요되기 때문에 활성화가 제한적이라는 보고도 있다(Ulberth, 2006). 게다가 농약은 매트릭스에서 불안정성을 나타내는 성분이 존재하기 때문에 잔류농약 분석용 인증표준물질의 개발은 쉽지 않다(Yarita et al., 2014).

국내에서 한국표준과학원이 다양한 분야의 인증표준물질을 개발하여 상용화하고 있지만 현재 농산물을 기반으로 하는 잔류농약분석용 인증표준물질은 1개에 불과하다. 반면, 일본은 오래전부터 잔류농약분석을 위한 인증표준물질 개발에 투자하여 현재 5가지의 다양한 매트릭스 인증표준물질을 개발하였고 상용화하고 있다. 2014년에 일본계측표준연구

**Table 4.** Comparison of overseas (from some literature) and Korea proficiency testing operation cases

Parameters	PT for pesticides residue in Korea 2019	IMEP37	PT for in Japan 2012-2018	Pesticides in Fruits and Vegetables - EUPT-FV21 (2019)
Provider	Korea Testing & Research Institute. All Right Reserved (KTR) and National Agricultural Products Management Service(NAQS)	European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (EC-JRC-IRMM) in collaboration EURL	National Metrology Institute of Japan (NMIJ)	European Union Reference Laboratory (EURL)
Target Pesticides	lufenuron, imidacloprid, fenitrothion, and tebuirimfos	Azoxystrobin, carbendazim, cyprodinil, difenoconazole, fenhexamid, fludioxonil, iprodione, kresoxim methyl, myclobutanil, penconazole, pyraclostrobin, pyrimethanil, quinoxyfen, tebuconazole and triadimenol, imidacloprid, indoxacarb, lambda-cyhalothrin, methoxyfenozide and chlorpyrifos	Etofenprox, fenitrothion and malathion	Diazinon, fenitrothion, chlorpyrifos, and permethrin
Matrix	Cabbage	Grape	Husked wheat	Red cabbage
Pesticide treatment method		commercial pesticide formulations and spiking analytical standard	Commercial formulations	Commercial formulations and spiking analytical standard
Test method		Participant Specified	Participant Specified	Participant Specified
Statistics for results	z-score	z-score, zeta-score	z-score	z-score
Remarks	According to ISO/IEC 17043	According to ISO/IEC 17043, semi-blind test	According to ISO/IEC 17043	According to IUPAC harmonized protocol, semi-blind test
Reference	-	Dehouck et al., 2015	Otake et al., 2019	<a href="https://www.eurl-pesticides.eu/docs/">https://www.eurl-pesticides.eu/docs/</a>

소(NMIJ)는 4개의 잔류농약(diazinon, fenitrothion, chlorpyrifos, permethrin)에 대해 국제단위계(international system of unit, SI)로 추적할 수 있는 인증값(또는 설정값)이 설정된 대두 인증표준물질(NMIJ CRM 7509-a)을 개발하였으며, 이 인증표준물질로 숙련도시험을 실시한 사례가 있다(Yarita et al., 2014). 이 숙련도시험의 주 목적은 인증표준물질의 설정값에 두가지 유형(참가기관 및 운영기관(NMIJ))을 각각 적용할 때 만족도( $t < 2$ )에 대해 어떠한 영향을 미치는가를 알아보고자 하였다. 이 숙련도시험에서 참가기관들과 일본계측표준연구소의 설정값에 대한 차이는 7.4-16%의 차이로 일본계측표준연구소의 측정값이 더 높았는데 이는 일본계측표준연구소의 측정값의 산출시 회수율을 보정하였지만 대부분의 참가기관은 회수율을 보정하지 않은 차이로 해석되었다. 저자는 동등한 시험조건에 재평가되어야 한다고 고찰하였다.

분석시험분야에서 인증표준물질의 사용은 숙련도시험뿐 아니라 실험실의 품질보증 및 품질관리, 더 나아가 소급성을 확보할 수 있는 최적의 수단이다(Ulberth, 2006). 잔류농

약 시험분야의 인증표준물질의 사용은 이례적이지만 환경분야의 인증표준물질은 오래전부터 활용되고 있었고 숙련도 시험에서 활용도 또한 체계가 잘 잡혀있다(Ricci et al., 2016). 따라서, 환경분야의 인증표준물질을 이용한 숙련도 시험을 참고하는 것이 좋은 대안일 수도 있다. 그러나 인증표준물질의 개발은 꽤 오랜 시간과 다양한 절차가 요구되며, 표준물질생산기관에 준하는 요구사항이 필요하기 때문에 운영기관의 역할이 한정적일수도 있어(Emons et al., 2004) 관련기관과의 공동연구가 필요하다고 사료된다.

#### 5) 측정불확도의 활용

국제 공인 시험기관의 요구사항 규격인 ISO/IEC 17025는 측정불확도를 통한 소급성의 문서화를 통해 품질관리를 요구하고 있으나 그 외 측정불확도를 인지하고 실천하는 실험실은 많지 않다(Sinsabvarodom et al., 2020). 더욱이, 대부분 국내 및 국제 숙련도시험에서 측정값의 확장불확도를 요구하고 그 불확도를 기반으로 결과를 평가한 사례는 극히 드물다. 측정불확도가 사용된 숙련도시험은 결과의 평가로

zeta-score를 사용할 수 있는데 이는 숙련도시험에 참가한 시험기관들의 측정불확도를 인지할 수 있을 경우에만 사용할 수 있고 불확도 요인이 상대적으로 클 때 큰 오류를 나타낼 수 있기 때문에 사용된 사례가 거의 없다(Analytical Methods Committee, 2016). 그럼에도 불구하고, 표준물질측정연구소(Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM)에서 주최하는 국제측정평가프로그램(International Measurement Evaluation Programme)인 IMEP-37에서 전세계 잔류농약분석실험실 대상으로 숙련도시험을 실시하였고 이 평가에서 참가기관의 측정불확도를 기반으로 만족도를 평가하였다(Dehouck et al., 2015). 이 연구에서 대상 농약의 항목은 azoxystrobin 등 17종 농약이었고 결과의 평가에 사용한 설정값은 과거 숙련도시험의 우수한 성과를 얻은 5개 실험실의 평균값을 사용하였다. 이에 따른 불확도를 확보하였으며, 수행평가의 기준을 숙련도시험 표준편차의 25%로 설정하였다. 그러나, zeta-score를 반영한 평가 결과를 보면 triadimenol은 전문가의 설정값에 대한 불확도가 숙련도의 표준편차(설정값의 25% 이내)보다 크게 산출되었기 때문에 이 농약의 결과에 대해 점수를 부여하지 못했다. 이는 zeta-score의 모호성으로 참가기관들의 점수가 변형될 수 있는 것을 예방하기 위한 것으로 사료되었으며, 따라서 측정불확도를 적용한 zeta-score의 장점을 부각시키지 못하였다. 이러한 사례는 아직 숙련도시험에서 측정불확도의 적용이 시기상조일수도 있다고 보여지나 ISO/IEC 17025를 포함한 다양한 국제표준 규격은 실험실의 품질관리의 향상을 위해 측정불확도를 기반한 소급성의 중요함을 강조하고 있다. 이는 잔류농약분석 분야에서도 국제공인시험기관으로 인정받는 잔류농약 시험기관이 늘어나는 추세이기 때문에 추후 국제적인 분석 능력의 향상을 위해서 불확도에 대한 인지는 필요할 것으로 사료된다.

#### 6) 분석법 개발 및 검증을 위한 숙련도시험 활용

크로마토그래피 기술의 발전으로 새로운 분석 기기가 도입됨에 따라 기존의 분석법에 대한 개선 또는 새로운 방법을 개발 할 때 검증의 수단으로 숙련도시험을 통해 입증하는 사례도 있다. QuEChERS법은 농식품에서 잔류농약을 분석하기 위한 전처리(pre-preparation) 방법으로 주로 사용되고 있지만 일부 농약 성분과 매질의 상호작용으로 인해 추출 효율이 떨어져 이를 개선하기 위한 노력이 꾸준히 시도되고 있다. Wu (2017)는 GC-MS/MS로 차(tea)에서 89개의 잔류농약을 신속하고 정확하게 분석할 수 있는 변형된 QuEChERS법을 개발하였다. 이 방법은 EU 가이드라인(SANCO/10232/2006)에 따른 분석법 검증을 실시하여 만족스러운 결과를 얻었으며 정확성을 평가하기 위해 FAPAS가 주최하는 잔류농약 분석의 숙련도시험(PT No. 19162)에 참여하여 분석법을 평가하였다. 식별된 농약은 bifenthrin,

chlorpyrifos, cyhalothrin, *p,p'*-DDE 였으며, 획득된 z-score는 모두  $|z| < 2$ 에 속하는 만족하는 점수를 획득함으로써 분석법 검증을 수행하였다.

이중질량분석기(tandem mass spectrometer)는 잔류농약의 동시다성분 분석에 정량적으로 우수한 기능으로 주요 분석 기기로 활용되고 있지만 드물게 위양성의 문제가 대두되고 있다. Moreno-González et al., (2017)은 노니말(nonimal) 수준의 질량분석기에서 가양성이 흔히 발견될 수 있으며, 이에 대안으로 고분해능질량분석기(high resolution mass spectrometer, HRMS)의 도입이 필요하다고 제안하였다. Lozano et al. (2018)은 GC-Orbitrap MS로 농식품으로 제조된 이류식에서 15가지 농약을 분석할 수 있는 분석법을 제안하였다. 비록 이중질량분석기와 같이 많은 농약을 동시에 분석할 수 없지만 HRMS의 사용은 명확한 농약의 식별이 가능하다고 제안하였다. 이 분석법은 EU 가이드라인이 제시한 분석법 검증을 통해 검증되었고 숙련도시험에 참가는 하지 않았지만 숙련도시험에 사용된 시료(EUPT-FV-BF01 sample)를 분석법에 적용함으로써 검증하였다.

HRMS는 소수점 네 자리까지 분자의 질량을 정확하게 분석기기로 사중극자-비행시간질량분석기(quadrupole-time of flight mass spectrometer, Q-TOF), 오비트랩 질량분석기(Orbitrap mass spectrometer), 푸리에 변환 분광질량분석기(Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer) 등이 있다. 최근 Li et al. (2018)와 Wang et al. (2019)는 LC-ESI-Orbitrap-MS 및 GC-TOF/MS를 이용해 식품 중 439개 이상의 잔류농약을 동시 분석할 수 있는 분석법을 개발하였는데 이는 잔류농약 동시 다성분 분석에 있어 HRMS의 도입 가능성을 보여주고 있다. HRMS를 이용한 공식적인 잔류농약 분석법은 아직 고시되지 않은 점과 고가기기이기 때문에 쉽게 적용할 수 없는 문제점이 있음에도 분석기기의 발전에 따른 측정의 정밀함을 위해 HRMS의 사용은 충분히 가치가 있다고 사료된다. 따라서, 숙련도시험을 통해 HRMS의 도입 및 활용 가치를 평가하는 것도 좋은 대안이 될 수 있을 것이다.

## 결론

농식품 중 농약의 잔류허용기준이 강화됨에 따라 분석 실험실은 정확하고 신뢰성 있는 결과를 제공해야 한다. 이미 국내 잔류농약 분석실험실도 추출 및 정제를 이용한 시료 처리방법과 LC-MS/MS 및 GC-MS/MS 같은 정밀분석기기의 수요가 증가하고 있어 분석 체계가 잘 구축되어 있는 것은 분명하다. 그러나, 분석기관의 분석적 역량을 향상시키기 위해 숙련도시험을 통한 지속적인 모니터링은 중요하다. 본 총설에서는 숙련도시험운영기관이 숙련도시험을 통해 실험실간 비교뿐만 아니라 분석의 문제점 및 어려움 등을 파악

할 수 있고 분석 역량을 향상시킬 수 있는 역할을 할 수 있음을 보여준 사례를 조사하였다. 이에 따라 국외 숙련도시험의 사례를 바탕으로 국내 잔류농약 분석기관의 역량을 향상시키고 잔류농약 분야 발전을 위한 국내 숙련도시험의 개선 방안을 제안하고자 한다. 첫째, EUPT-FV와 같이 정성적 역량의 평가를 위한 맹검시험의 도입이다. 위양성 및 위음성 같은 편향이 발생할 수 있지만 EUPT의 사례를 보면 분석 역량의 향상은 분명할 것이다. 둘째, 참가기관의 시험방법에 다양성을 제공하고 체계적인 사후관리의 도입이다. 평가대상 기관의 분석결과에 대한 적합여부의 통보 외에도 분석결과의 원인을 파악하여 해당분석기관의 문제점을 도출하고 향상시킬 수 있는 방안 모색이 필요하며, 농약별 최적의 시험방법 확립에 유용할 것이다. 셋째, 개발된 새로운 분석방법의 고시 전 검증을 위한 숙련도시험 프로그램 확장이다. 분석기기 및 시험방법은 꾸준히 개선 및 발전되고 있기 때문에 새로운 분석법을 도입 전 숙련도시험을 통해 그 방법이 잔류농약 분석시험에 적합한가에 대해 검증되어야 한다고 사료된다.

## Author Information and Contributions

Won Tae Jeong, Department of Industrial Plant Science & Technology, Chungbuk National University, Postdoctoral researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6880-3809>

Heung Bin Lim, Department of Industrial Plant Science & Technology, Chungbuk National University, Professor

Sang Won Park, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher

Hyun Ho Noh, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7568-8490>

Kee Sung Kyung, Department of Environmental and Biological Chemistry, College of Agriculture, Life and Environment Sciences, Chungbuk National University, Professore

Conceptualization, Sang Won Park

Presentation of methodology, Sang Won Park

Consultation, Kee Sung Kyung and Heung Bin Lim

Writing – Original Draft Preparation, Won Tea Jeong

Writing – Review & Editing, Kee Sung Kyung, Heung Bin Lim and Hyun Ho Noh

## 이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

## Literature cited

- Albano F, Caten C, 2014. Proficiency tests for laboratories: a systematic review. *Accred. Qual. Assur.* 19(4):245-257.
- Alder L, Greulich K, Kempe G, Vieth B, 2006. Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS?. *Mass Spectrom. Rev.* 25(6):838-865.
- Analytical Methods Committee, 1992. Proficiency testing of analytical laboratories: organization and statistical assessment. *Analyst.* 117(1):97-104.
- Analytical Methods Committee, 2016. z-scores and other scores in chemical proficiency testing-their meanings, and some common misconceptions. *Anal. Methods.* 8(28): 5553-5555.
- Chang HR, You JS, Do JA, 2018. Residue dissipation patterns of neonicotinoid acetamiprid and thiamethoxam in Swiss chard for the harvest periods under greenhouse conditions. *Korean J. Environ. Agric.* 37(2):97-103.
- Cortez L, Duarte A, Hundewadt A, Schmidt A, Steffen B, et al., 2003. How to interpret information from proficiency test exercises concerning the relative performance of accredited laboratories. *Accred. Qual. Assur.* 8(11):511-513.
- Coucke W, Soumali MR, 2020. A critical view at the ISO 13528 and IUPAC's harmonized protocol approach for proficiency testing for homogeneity assessment for quantitative variables. *Analyst.* 145(23):7630-7635. DOI 10.1039/D0AN01607A
- Dehouck P, Grimalt S, Dabrio M, Cordeiro F, Fiamegos, Y, et al., 2015. Proficiency test on the determination of pesticide residues in grapes with multi-residue methods. *J. Chromatogr. A.* 1395:143-151.
- Emons H, Linsinger TPJ, Gawlik BM, 2004. Reference materials: terminology and use. Can't one see the forest for the trees?. *Trends. Analyt. Chem.* 23(6):442-449.
- Ferrer C, Lozano A, Uclés S, Valverde A, Fernández-Alba AR, 2017. European Union proficiency tests for pesticide residues in fruit and vegetables from 2009 to 2016: Overview of the results and main achievements. *Food. Control.* 82:101-113.
- Gilbert-López B, García-Reyes JF, Molina-Díaz A, 2009. Sample treatment and determination of pesticide residues in fatty vegetable matrices: A review. *Talanta.* 79(2):109-128.
- ILAC G13, 2007. ILAC guidelines for the requirements for the competence of providers of proficiency testing schemes. International Laboratory Accreditation Cooperation.
- ISO/IEC 17025, 2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Organisation for Standardization. Geneva.

- ISO/IEC 17043, 2010. Conformity assessment – general requirements for proficiency testing, International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO/IEC Guide 99, 2007. International vocabulary of metrology (VIM), International Organisation for Standardization.
- ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO GUIDE 34, 2009. General requirements for the competence of reference material producers, International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO GUIDE 35, 2017. Reference materials-Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability, International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO/IEC GUIDE 98-3, 2008. Uncertainty of measurement-Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO/IEC Guide 99, 2007. International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM), International Organisation for Standardization. Geneva.
- Kane JS, Potts PJ, 1997. ISO Guides for reference material certification and use: Application to geochemical reference materials. *Geostand. Geoanal. Res.* 21(1):51-58.
- Kim JH, Ahn JY, Choi SG, Kwon YS, Shin MC, et al., 2018. Development of cherry tomato-analytical reference material for proficiency test of pesticide multi-residue analysis. *Korean. J. Pest. Sci.* 22(3):159-165.
- Kim JH, Choi SG, Oh YG, Kwon YS, Hong SM, et al., 2016. Development of analytical reference material for proficiency test of pesticide multi-residue analysis in green-pepper. *Korean J. Pestic. Sci.* 20(3):211-220.
- Lozano A, Uclés S, Uclés A, Ferrer C, Fernández-Alba AR, 2018. Pesticide residue analysis in fruit-and vegetable-based baby foods using GC-Orbitrap MS. *J. AOAC. Int.* 101(2):374-382.
- Li JX, Li XY, Chang QY, Li Y, Jin LH, et al., 2018. Screening of 439 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry based on TOF accurate mass database and Q-TOF spectrum library. *J. AOAC. Int.* 101(5):1631-1638.
- Linsinger TP, Pauwels J, van der Veen AM, Schimmel H, Lambert A, 2001. Homogeneity and stability of reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 6(1):20-25.
- Medina-Pastor P, Fernández-Alba AR, Andersson A, Rodríguez-Torresblanca C, 2010. European commission proficiency tests for pesticide residues in fruits and vegetables. *Trends. Analyt. Chem.* 29(1):70-83.
- Moreno-González D, Hamed AM, Gilbert-López B, Gámiz-Gracia L, García-Campaña AM, 2017. Evaluation of a multiresidue capillary electrophoresis-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry method for the determination of antibiotics in milk samples. *J. Chromatogr. A.* 1510:100-107.
- Otake T, Yarita T, Aoyagi Y, Hanari N, Takatsu A, 2019. Proficiency testing by the National Metrology Institute of Japan for quantification of pesticide residues in grain samples from 2012 to 2018. *J. Pestic. Sci.* 44(3):192-199.
- Otake T, Yarita T, Aoyagi Y, Kuroda Y, Numata M, et al., 2013. Development of apple certified reference material for quantification of organophosphorus and pyrethroid pesticides. *Food Chem.* 138(2-3):1243-1249.
- Otake T, Yarita T, Aoyagi Y, Numata M, Takatsu A, 2014. Evaluation of the performance of 57 Japanese participating laboratories by two types of z-scores in proficiency test for the quantification of pesticide residues in brown rice. *Anal. Bioanal. Chem.* 406(28):7337-7344.
- Otake T, Yarita T, Aoyagi Y, Kuroda Y, Numata M, et al., 2013. Development of apple certified reference material for quantification of organophosphorus and pyrethroid pesticides. *Food. Chem.* 138(2-3):1243-1249.
- Reynolds A, Owen L, 2010. Organisation of proficiency testing for plant health diagnostic tests: the experience of FAPAS®. *EPPO. Bulletin.* 40(1):86-90.
- Ricci M, Lava R, Koleva B, 2016. Matrix certified reference materials for environmental monitoring under the EU water framework directive: an update. *Trends. Analyt. Chem.* 76:194-202.
- Saldanha H, Sejerøe-Olsen B, Ulberth F, Emons H, Zeleny R, 2012. Feasibility study for producing a carrot/potato matrix reference material for 11 selected pesticides at EU MRL level: material processing, homogeneity and stability assessment. *Food. Chem.* 132(1):567-573.
- Senyuva HZ, Gilbert J, 2006. Assessment of the performance of pesticide-testing laboratories world-wide through proficiency testing. *Trends. Analyt. Chem.* 25(6):554-562.
- Sinsabvarodom C, Chai W, Leira BJ, Høyland KV, Naess A, 2020. Uncertainty assessments of structural loading due to first year ice based on the ISO standard by using Monte-Carlo simulation. *Ocean Engineering.* 198:106935.
- Song CS, Sung HH, 2014. Evaluation on the management of clinicopathologic laboratory of primary care clinic. *Journal of KOEN.* 8(4):275-284.
- Song KB, Kim YH, Shin SK, Lee SY, Kim HJ, et al., 2010. Evaluation of the proficiency testing results using river water-based reference materials for heavy metal analysis. *Anal. Sci. Techno.* 23(3):284-294.
- Thompson M, Ellison SL, Wood R, 2006. The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report). *Pure. Appl. Chem.* 78(1):145-196.
- Ulberth F, 2006. Certified reference materials for inorganic and organic contaminants in environmental matrices. *Anal.*

- Bioanal. Chem. 386(4):1121-1136.
- Wang J, Chow W, Wong JW, Leung D, Chang J, et al., 2019. Non-target data acquisition for target analysis (nDATA) of 845 pesticide residues in fruits and vegetables using UHPLC/ESI Q-Orbitrap. Anal. Bioanal. Chem. 411(7): 1421-1431.
- Wise SA, 2018. What is novel about certified reference materials?. Anal. Bioanal. Chem. 410(8):2045-2049
- Wu CC, 2017. Multiresidue method for the determination of pesticides in Oolong tea using QuEChERS by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. Food Chem. 229:580-587
- Yarita T, Otake T, Aoyagi Y, Kuroda Y, Numata M, et al., 2014. Development of soybean certified reference material for pesticide residue analysis. Talanta, 119:255-261.
- Zhang L, Liu S, Cui X, Pan C, Zhang A, et al., 2012. A review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in foods. Open Chem.10(3):900-925.
- Zeleny R, Emteborg H, Schimmel H, 2010. Assessment of commutability for candidate certified reference material ERM-BB130 "chloramphenicol in pork". Anal. Bioanal. Chem. 398(3):1457-1465.

## 잔류농약 분석의 정도관리를 위한 국내 숙련도시험 개선 방안

정원태\* · 임흥빈 · 박상원<sup>1</sup> · 노현호<sup>1</sup> · 경기성<sup>2</sup>

충북대학교 농업생명환경대학 특용식물학과, <sup>1</sup>국립농업과학원 잔류화학평가과,

<sup>2</sup>충북대학교 농업생명환경대학 환경생명화학과

**요 약** 공인된 분석실험실은 측정결과에 대한 신뢰성 확보를 위해 품질보증체계의 수단으로 비교숙련도 참여가 요구되며, 특히, 잔류농약 분석은 극미량 수준의 분석결과가 요구되기 때문에 숙련도시험에 의한 품질관리 체계는 필수이다. 일반적인 숙련도시험의 주목적은 시험기관간 비교이지만 국제규격 및 운영기관의 프로그램에 따라 시험 항목, 통계적 방법 등 운영 방법이 다소 상이하다. 본 총설에서는 국외에서 실시된 다양한 숙련도시험 사례를 검토 및 비교하여 국내의 잔류농약분석실험실의 분석적 역량 향상을 기대할 수 있는 방법을 모색하였다. EUPT (European Commission Proficiency Test) 및 NMIJ (National Metrology Institute of Japan)에서 운영 사례의 문헌을 기반으로 국내 숙련도시험의 운영방법을 비교한 결과, 대상 농약의 수, 농약 처리 방법, 분석방법 및 사후관리가 주요 차이점으로 나타내었다. 게다가, EUPT는 정성적 역량 평가를 위한 맹검법이 사용되고 있으며, 이 방법은 분석실험실의 역량을 향상시켰다. 종합적으로 대상 농약을 참가기관에 고지하지 않는 맹검법과 참가기관에 대한 사후관리체계가 우선적으로 도입될 필요가 있다고 판단되었다. 또한, 새로운 시험방법 검증에 위한 숙련도시험도 제안하였다. 이러한 사례를 국내 숙련도시험에 도입함으로써 잔류농약 분석실험실의 품질관리 향상에 도움이 될 수 있을 것으로 기대한다.

**색인어** 잔류농약, 숙련도시험, 정도관리, 국제표준화기구, 국제순수응용화학연합