



ORIGINAL ARTICLES

## 국내 잔류농약 분석실험실 숙련도 향상을 위한 토양 중 잔류농약 다성분분석 숙련도시험

정원태 · 노현호 · 류지혁 · 이효섭 · 김세인 · 김향희 · 정건희 · 홍수명\*

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 잔류화학평가과

## Proficiency Test of Multi Pesticide Residues in Soil for Korea Pesticide Analysis Laboratories

Won Tae Jeong, Hyun Ho Noh, Ji Hyock Yoo, Hyo Sub Lee, Se in Kim, Hyang Hee Kim, Gun Hee Jung, Su-Myeong-Hong\*

Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea,

(Received on November 24, 2022. Revised on December 16, 2022. Accepted on December 16, 2022)

**Abstract** This study was conducted to improve the reliability of the results of multi-residue pesticide analysis in soil and the reliability of analysis results for domestic laboratories of pesticide residue analysis. All procedures of the proficiency test such as sample preparation, distribution, and result evaluation were performed by National Institute of Agricultural Sciences (NIAS). The soil was treated with 10 pesticides (for example, bifenthrin, boscalid, chlorfenapyr, clothianidin, flubendiamide, fluopyram, fluquinconazole, imidacloprid, pendimethalin, and procymidon). In addition, the homogeneity and stability were evaluated according to international standards (ISO 13528) for sample verification. A total of 33 laboratories participated in the proficiency test, information on analytical methods such as extraction method and instrument, and others were also collected along with the pesticide analysis results. As a result, z-score is calculating using the analysis results collected from each laboratories, the acceptable rate (absolute value of the z-score  $\leq 2$ ) for each pesticide was in the range of 79% to 97%. Boscalid exhibited the highest satisfaction rate, while chlorfenapyr was showed the lowest acceptable rate. Most of the participating laboratories were judged to be excellent in their ability to perform multiple pesticide residue analysis in the soil sample. However, one laboratory that did not add a certain amount of water to the soil sample during the analysis showed unacceptable (absolute value of the z-score  $\geq 3$ ) results for quantification of all pesticide components. These results showed that water addition was considered a necessary factor when using QuEChERS for pesticide residue analysis in soil. Therefore, this approach induce an accurate and rapid diagnosis of the analytical competency by diversifying these analytical information and recommending additional research to be performed to improve the proficiency of analysts by securing a large number of accumulated data by providing continuous proficiency test program.

**Key words** pesticide residue analysis, proficiency test, ISO 13528, z-score

### 서 론

우리나라는 농산물품질관리법 및 식품위생법에 따라 생산 단계 및 유통단계의 농산물에 대한 잔류농약 모니터링을 수

행하고 있으며, 분석 결과는 농약 잔류허용기준과 비교하여 적합 여부를 판정하고 있다. 하지만 토양에 대한 농약 잔류 허용기준은 설정되지 않고 있으며, 음용수의 경우 일부 농약에 대해서만 기준이 설정되어 있다. 재배환경 유해물질 실태조사에 따르면 토양에서 다양한 농약이 검출되고 있으며, 그 중 토양 중 반감기가 길어 잔류가 지속되는 농약은

\*Corresponding author  
E-mail: wideyun@korea.kr

후작물에 잔류하여 비의도적 농약 오염이 우려되고 있는 실정이다(Kwak et al., 2021).

잔류농약분석은 농산물 등에 잔류하는 농약을 정성 및 정량하고 노출 가능성을 추정하는데 활용되고 있는 안전성 분야에서 매우 중요한 분야이다. 추출 및 정제를 포함한 잔류농약 분석과정은 복잡하고 까다로웠으나 QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)가 도입됨에 따라 시료 처리 절차가 간소화되었고 탠덤질량분석기 (Tandem mass spectrometer)의 보급으로 한 번에 500여종의 농약을 동시에 분석이 가능하게 되었다(Alder et al., 2006; Perestrelo et al., 2019). 그러나 농약과 농산물 마다 갖는 고유한 특성으로 발생하는 매질 효과(matrix effect), 위양성(false positive) 및 위음성(false negative) 등에 의해 분석 결과가 달라질 수 있기 때문에 이를 정확하게 분석하고 해석할 수 있는 분석자의 역량이 필요하다(Muehlwald et al., 2018; Tóth et al., 2022).

다양한 화학분석 분야에서 분석자의 역량 판단을 위한 수단으로 정도관리를 위한 숙련도시험이 활용되고 있다(Maier et al., 1993; Woods et al., 1996). 정도관리란 인력, 장비, 환경 등 분석 결과의 오류를 유발할 수 있는 요소들을 사전에 감지하여 교정하고 신뢰성 있는 분석 결과를 얻기 위한 노력이다(Jeong et al., 2020). 숙련도시험(proficiency test)은 정도관리의 한 수단으로 동등하거나 동일한 시료를 다수의 분석자가 분석한 후 각각의 결과값을 수집하여 이를 정규분포상 분포된 위치를 점수화 것을 의미한다(Cortez et al., 2003). 이 방법은 분석자가 얻은 분석 결과가 다른 분석자들로부터 형성된 평균과 부합하는 정도를 알 수 있기 때문에 여러 국제기구들은 숙련도시험의 절차를 체계화하였으며, ISO에서는 국제표준으로 제정하였다(Analytical Methods Committee, 1992). 국제공인시험기관을 비롯한 분석업무를 수행하는 시험기관에서는 숙련도시험을 의무적으로 참가하고 있으며, 우수 평가를 받아 분석적 역량을 검증 받고 있다(ISO/IEC 17043, 2010). 이에 따라 잔류농약 분석 분야에서도 숙련도시험이 활성화 되고 있으며, 특히 유럽연합표준실험실(Euro-pean Union Reference Laboratory, EURL)은 다양한 시료와 농약을 대상으로 다수의 숙련도시험 프로그램을 운영하고 있으며, 이를 통해 숙련도시험이 분석자의 역량을 향상시키는 중요한 수단임을 입증하였다(Ferrer et al., 2017). 또한, 영국의 식품환경청(Food and Environment Research Agency, FERA)로부터 출범된 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme)는 전세계 참가 기관 대상으로 잔류농약분석을 포함한 다양한 숙련도시험을 운영하고(Reynolds et al., 2010) 국립농업과학원, 국립농산물품질관리원 등 국내의 여러 시험기관들도 분석적 역량 검증을 위해 참여하고 있다.

따라서 이 연구는 국내 잔류농약분석실의 토양 중 잔류농

약 분석 역량을 평가하기 위해 국제수준의 숙련도시험을 실시하였고 이를 기반으로 분석적 문제점, 분석 수행능력 등을 판단하고 더불어 분석 역량을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하고자 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 숙련도시험 프로그램 운영

숙련도시험은 2022년 5월 16일부터 6월 10일까지 운영하였으며, 평가 방법은 토양에서 검출되는 농약을 정성 및 정량하여 최종 분석 결과(mg/kg)를 제출하는 방법으로 실시하였다. 또한 ERUL-PT의 국제숙련도시험과 동일하게 대상 농약은 공개하지 않는 blind-test로 진행하였으며, 포함될 수 있는 목록(147개 성분)만 제공하였다. 이 숙련도시험에 33개 기관이 참가하였고 참가기관이 분석 결과를 제출할 때, 분석법, 시료량, 추출시간 등의 정보를 같이 제출하도록 요구하였다.

### 토양시료 제조

숙련도시험을 위한 토양시료는 국립농업과학원에서 제조되었으며, 참가기관에게는 분석용 토양시료와 무처리 토양시료가 함께 제공되었다. 토양시료의 제조과정은 다음과 같이 수행되었다. 전라북도 완주군 만경강 강변로에서 농경지가 아닌 토양을 채취하였고 음지에서 풍건한 후 1 mm 체(sieve)에 통과시켜 이물질질을 제거하였다. 토양 미생물에 의한 변수를 제거하기 위하여 고압멸균기로 120°C에서 1시간 동안 멸균한 후 차광상태에서 풍건하였다. 전처리된 20 kg의 토양을 대형 균질기를 통해 1차 균질화하여 그 중 일부를 무처리 시료로 사용하였으며, 10 kg의 토양에 10개의 대상 농약(bifenthrin, boscalid, chlorfenapyr, clothianidin, flubendiamide, fluopyram, fluquinconazole, imidacloprid, pendimethalin, 및 procymidon)을 0.07~0.15 mg/kg에 해당하는 농도로 처리하고 다시 2차 균질화를 수행하였다. 균질화된 시료를 밀폐 용기에 100 g씩 소분하여 아이싱 포장한 후 배포하였다.

### 시료 검증

숙련도시험에 대한 통계처리방법의 국제표준규격인 ISO 13528에 따라(ISO 13528; 2015) 균질성 및 안정성을 평가함으로써 시료 검증을 수행하였다.

### 균질성

분석용 토양시료 중 무작위로 10개의 용기를 선정한 다음 용기당 상층부 및 하층부 2부위씩 채취하여 확립된 잔류농약 분석법으로 정량하여 농도를 산출하였다. 그 다음 분석 결과를 아래 식에 따라 시료내 균질도( $S_{in}$ ) 및 시료간 균질도

( $S_s$ )을 산출하였다.

$$\bar{X}_t = (X_{t,1} + X_{t,2})/2 \quad (1)$$

$$w_t = |X_{t,1} - X_{t,2}| \quad (2)$$

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^g \bar{X}_t \quad (3)$$

$$S_x = \sqrt{\sum_{t=1}^g \frac{(\bar{X}_t - \bar{\bar{X}})^2}{(g-1)}} \quad (4)$$

$$S_w = \sqrt{\sum_{t=1}^g \frac{w_t^2}{2g}} \quad (5)$$

$$S_s = \max\left(0, \sqrt{S_x^2 - \left(\frac{S_w^2}{2}\right)}\right) \quad (6)$$

$\bar{X}_t$  : Sample averages

$w_t$  : Between-test-portion range

$\bar{\bar{X}}$  : General average

$t$  : Proficiency test item ( $t=1,2,\dots,g$ )

$S_x$  : The standard deviation of the sample average

$S_w$  : Within-sample of within-laboratory standard deviation

$S_s$  : Between-sample standard deviation

이때 시료간 균질도( $S_s$ )가 해당 숙련도시험에 사용될 숙련도 표준편차( $\sigma_{pt} = 25\%$ )와 비교하여  $S_s \leq 0.3\sigma_{pt}$  조건을 만족하면 시료내 성분이 적절한 균질성을 갖는 것으로 판단하였다.

#### 안정성

토양시료 중 잔류농약이 운송과 보관상태에 따라 농도의 변화없이 유지되는지를 평가하였다. 시료운송에 의한 안정성은 시료가 참가기관까지 운송되는 조건을 재현하기 위해 아이싱 포장한 상태로 실온에서 3일간 방치한 후 4일차부터 4°C에 14일간 보관하였다. 이 때 농도 변화를 관찰하기 위해 시료제조일부터 일주일 간격으로 3회 잔류농약분석을 실시하였다. 보관상태에 대한 안정성은 냉동 조건(-20°C)에 70일간 보관하면서 14일간격으로 총 5회 잔류농약분석을 수행하여 농도를 관찰하였다. 각각의 조건에 따른 안정성은 ISO 13528에 준수하여 회귀분석을 통한 t-검정을 통해 평가되었다(식 7).

$$|b_1| < t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1) \quad (7)$$

일차별로 분석된 결과에 대해 회귀분석하여 얻은 회귀식 기울기의 절대값( $|b_1|$ )이 5% 유의수준에서 t-factor와 직선의 기울기에 대한 불확도( $s(b_1)$ )의 곱보다 크거나 같으면 숙련도 시료는 안정한 것으로 판단하였다(Jeong et al., 2020).

#### 숙련도시험 결과 산출

ISO 13528에 따라(ISO 13528, 2015) 제출된 분석 결과를 z-score로 환산하여 참가기관에 대한 결과 평가를 수행하였다(식 8).

$$z = \frac{(x_i - x_{pt})}{\delta_{pt}} \quad (8)$$

$x_i$ 는 참가기관이 제출한 결과값,  $x_{pt}$ 는 참가기관들이 제출한 값의 중위수(median),  $\delta_{pt}$ 는 숙련도시험의 표준편차를 의미하며, 숙련도시험 결과 평가는 다음과 같은 기준을 적용하였다.

$|z| \leq 2$  : Acceptable

$2 < |z| < 3$  : Questionable

$|z| \geq 3$  : Unacceptable

#### 토양시료 분석

토양시료 중 잔류농약분석을 위한 분석방법으로 QuEChERS EN 15662를 참고하였다(European Committee for Standardization, 2008). 시료 분석과정을 요약하면, 먼저 토양 10 g을 정확히 취하여 50 mL falcon tube에 옮기고 습윤화를 위해 10 mL의 증류수를 첨가한 후 10분간 shaker (Geno/Grinder 2010, SPEXSamplePrep (USA))를 통해 700 rpm에서 10분간 진탕하였다. 이 후 10 mL acetonitrile을 첨가하여 10분간 재진탕한 후 QuEChERS EN kit 시약(4 g  $MgSO_4$ , 1 g NaCl, 1 g sodium citrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate)을 넣어 10분간 1,300 rpm으로 진탕하였다. 추출물은 원심분리기를 통해 4°C에서 4,000 rpm으로 10분간 원심분리한 후 상징액 8 mL을 취하여 15 mL falcon 튜브에 옮겨 질소 농축하였다. 농축된 추출물에 1 mL의 acetonitrile을 가하여 재용해하고 d-SPE (150 mg  $MgSO_4$ , 20 mg PSA) vial에 옮겨 30초간 vortexing 후 12,000 rpm에서 원심분리하였다. 원심분리된 시료의 상징액을 0.2  $\mu$ m syringe filter로 여과한 후 0.5 mL 나누어 가스크로마토그래피 전자포획검출기(GC-ECD)와 초고성능액체크로마토그래피-자외선검출기(UPLC-UVD)로 분석하였다.

시료 중 bifenthrin chlorfenapyr, pendimethalin, procymidon, fluquinconazole, fluopyram 분석을 위해 GC-ECD를 사용하였다. 사용된 GC는 Agilent 7890A에 Rtx®-5 w/ Integra-Guard® (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu$ m, RESTEK) 컬럼이 장착된 기기로 주입구 온도는 250°C, 주입량은 1  $\mu$ L가

주입되도록 설정하였다. 오븐조건은 다음과 같이 설정되었다: 초기 온도 90°C에서 2분간 유지하고 분당 20°C씩 200°C, 분당 2°C씩 220°C분까지 연속적으로 승온시키고 4분간 유지한다. 다시 분당 15°C씩 300°C까지 승온시키고 8분간 유지한다.

그 외 Imidacloprid, boscalid, clothianidin, flubendiamide 분석은 UPLC-UVD를 사용하였다. 사용된 UPLC 모델은 Water Allincc series로 water (A)와 acetonitrile (B)의 기울기 용매(gradient) 조건하에 C18컬럼(Waters ACQUITY BEH C18 column, 100 mm, 2.1 mm, 1.7 µm)으로 분리되도록 설정하여 사용하였다. 용리조건은 다음과 같다: 유속은 0.3 mL/min으로, 증류수와 acetonitrile 비율이 95:5%를 유지하는 초기조건에서 acetonitrile 비율을 5분에 30%, 12분에 60%, 17분에 80%까지 연속적으로 증가시킨다. 컬럼온도는 40°C, 주입량은 5 µL, 분석용 파장은 254 nm로 설정하여 분석하였다. 정량분석은 각각의 분석장비의 소프트웨어를 사용하여 외부표준물질법으로 정량하였다.

## 결 과

### 시료의 균질성 및 안정성

토양 중 대상 농약의 균질성에 대한 결과를 Table 1에 요약하였다. 균질성의 경우, 시료 평균의 표준편차( $S_x$ )는 0.00345~0.123 mg/kg, 시료내 표준편차( $S_w$ )는 0~0.142 mg/kg, 시료간 표준편차( $S_s$ )는 0~0.00126 mg/kg으로 산출되었다. 이때 시료간 표준편차가 숙련도표준편차( $\sigma_{pt}$ )를 0.3배한 값보다 작으면 균질한 것으로 간주하기 때문에 모든 성분은 균질한 것으로 측정되었다.

안정성에 대한 결과는 Fig. 1과 2에 나타내었다. 토양 중 농약성분은 운송조건에서도 14일간 농도의 변화가 없었으며, 냉동 조건에서 약 70일간 보관하여도 안정한것으로 확인되었다.

### 숙련도시험 결과 평가

Table 2에 농약별 처리농도, 설정값(assigned value) 그리고 z-score를 기반으로 평가된 참가기관들의 판정 결과를 요약하였고 Fig. 3에 숙련도시험의 표준편차( $\sigma_{pt}$ ), 만족율(accept-

**Table 1.** Results of homogeneity test for soil as proficiency testing item.

Target pesticide	ISO Guide 13528 (unit: mg/kg)				
	$S_x$	$S_w$	$S_s$	$0.3\sigma$	$s_s \leq 0.3\sigma$
Bifenthrin	0.00372	0.00428	0.00217	0.00406	passed
Boscalid	0.00892	0.0107	0.00474	0.00853	passed
Chlorfenapyr	0.00369	0.00464	0.00170	0.0147	passed
Clothianidin	0.00589	0	0	0.00592	passed
Flubendiamide	0.0123	0.0142	0.00701	0.0134	passed
Fluopyram	0.00400	0.00524	0.00150	0.00464	passed
Fluquinconazole	0.00345	0.00455	0.00126	0.00461	passed
Imidacloprid	0.00591	0	0	0.00600	passed
Pendimethalin	0.0104	0.0102	0.00752	0.00804	passed
Procymidon	0.00921	0.0114	0.00443	0.00979	passed

**Table 2.** Summary of proficiency test results for participating by pesticides

Target pesticides	Spiked concentration in soil (mg/kg)	Assigned values* (mg/kg)	PT results (laboratories)			Unsubmission laboratories
			Acceptable	questionable	unacceptable	
Bifenthrin	0.07	0.088	29	3	1	-
Boscalid	0.15	0.144	32	0	1	-
Chlorfenapyr	0.07	0.059	26	2	1	4
Clothianidin	0.07	0.060	31	0	1	1
Flubendiamide	0.15	0.144	31	0	0	2
Fluopyram	0.07	0.065	30	1	2	-
Fluquinconazole	0.07	0.060	30	1	1	1
Imidacloprid	0.07	0.068	31	1	1	-
Pendimethalin	0.15	0.122	31	1	1	-
Procymidon	0.15	0.136	30	0	1	2

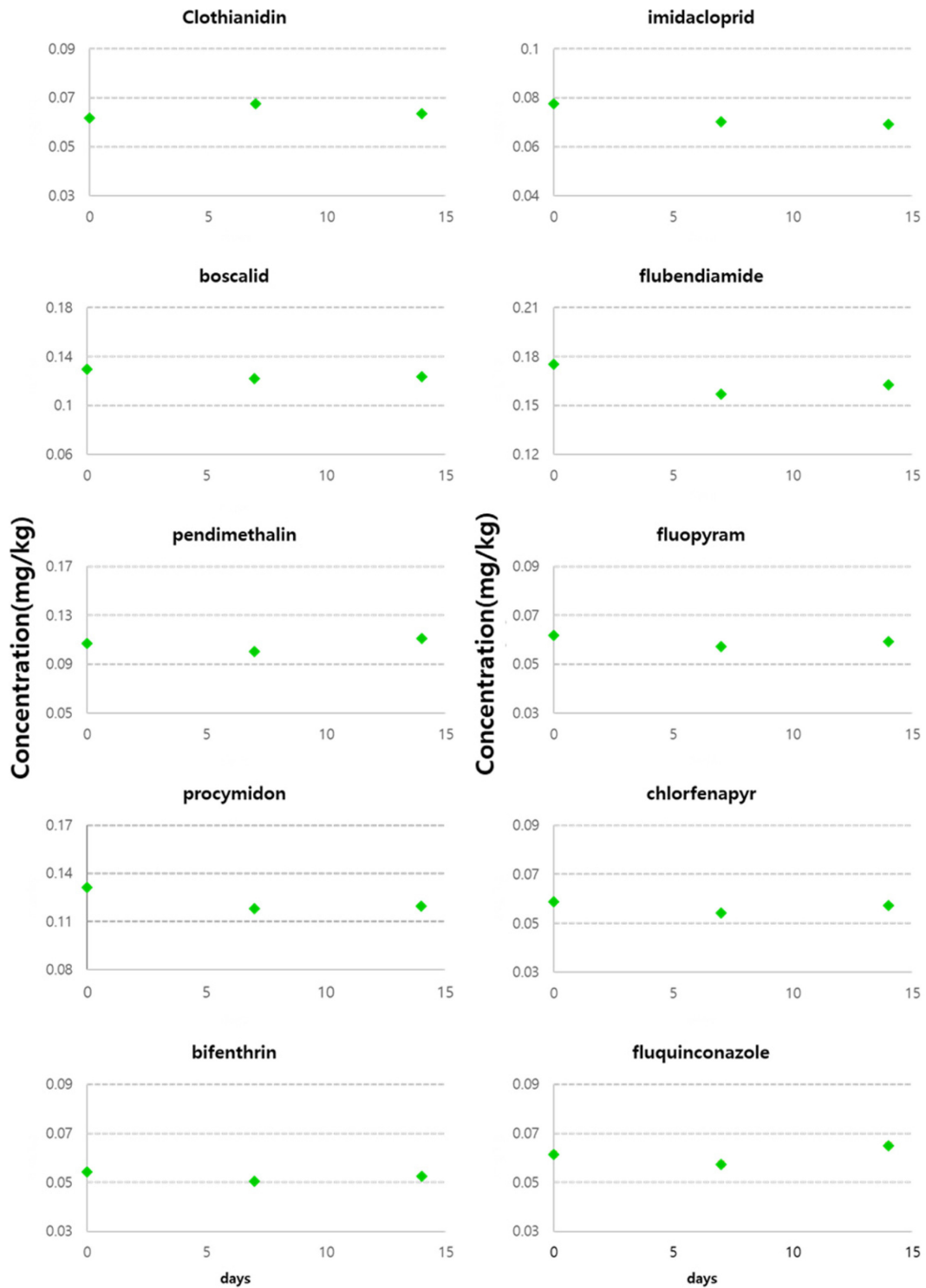


Fig. 1. Stability of each pesticides on transportation condition and refrigeration storage.

table), 참가기관의 평균 회수율(average recovery), 분석에 사용된 기기 등 세부 항목들을 sigmodal 그래프와 함께 나타내었다. 먼저 농약별 처리농도로는 bifenthrin, clothianidin, fluopyram, fluquinconazole, imidacloprid는 0.07 mg/kg이 되도록 처리하였고 그 외 농약은 0.15 mg/kg로 처리하였다.

설정값은 참가기관들이 제출한 분석 결과의 중간값(median)으로 설정하였는데 처리농도 대비 참가기관의 중간값은 bifenthrin을 제외하고 모두 낮게 형성되는 것을 확인하였다. 또한, 농약별 참가기관의 만족율은 79~96% 범위였고 만족율이 높은 농약은 boscalid로 나타났으며, 1개 기관을 제외

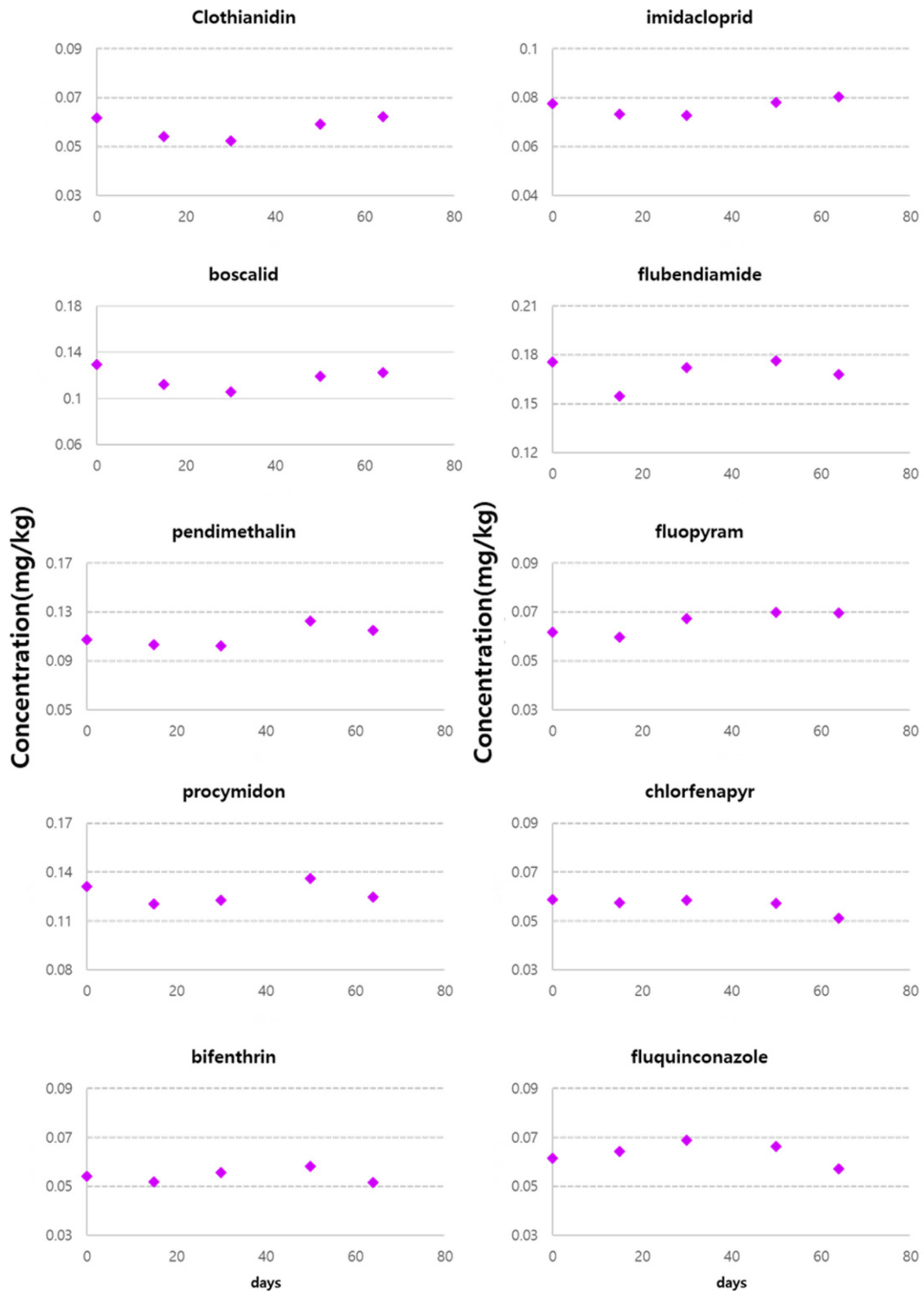


Fig. 2. Stability of each pesticides on freezing storage.

한 모든 참가기관이 만족 평가를 받았다. 반면 만족율이 가장 낮은 농약성분은 chlorfenapyr이었으며, chlorfenapyr의 결과를 제출하지 않은 미제출한 기관도 하지 않은 기관도 4개 기관으로 미제출 기관이 가장 많았다. Flubendiamide와 procymidon에 대한 분석 결과를 제출하지 않은 참가기관도

2개소로 확인되었고 bifenthrin의 경우 의심 판정이 가장 높은 것으로 확인되었다.

Fig. 3에 농약별 회수율은 chlothianidin, flubendiamide 및 imidacloprid을 제외하고 최대 회수율 범위가 130%이상을 초과하는 것으로 확인되었다. 게다가 대상 농약에 따른 사

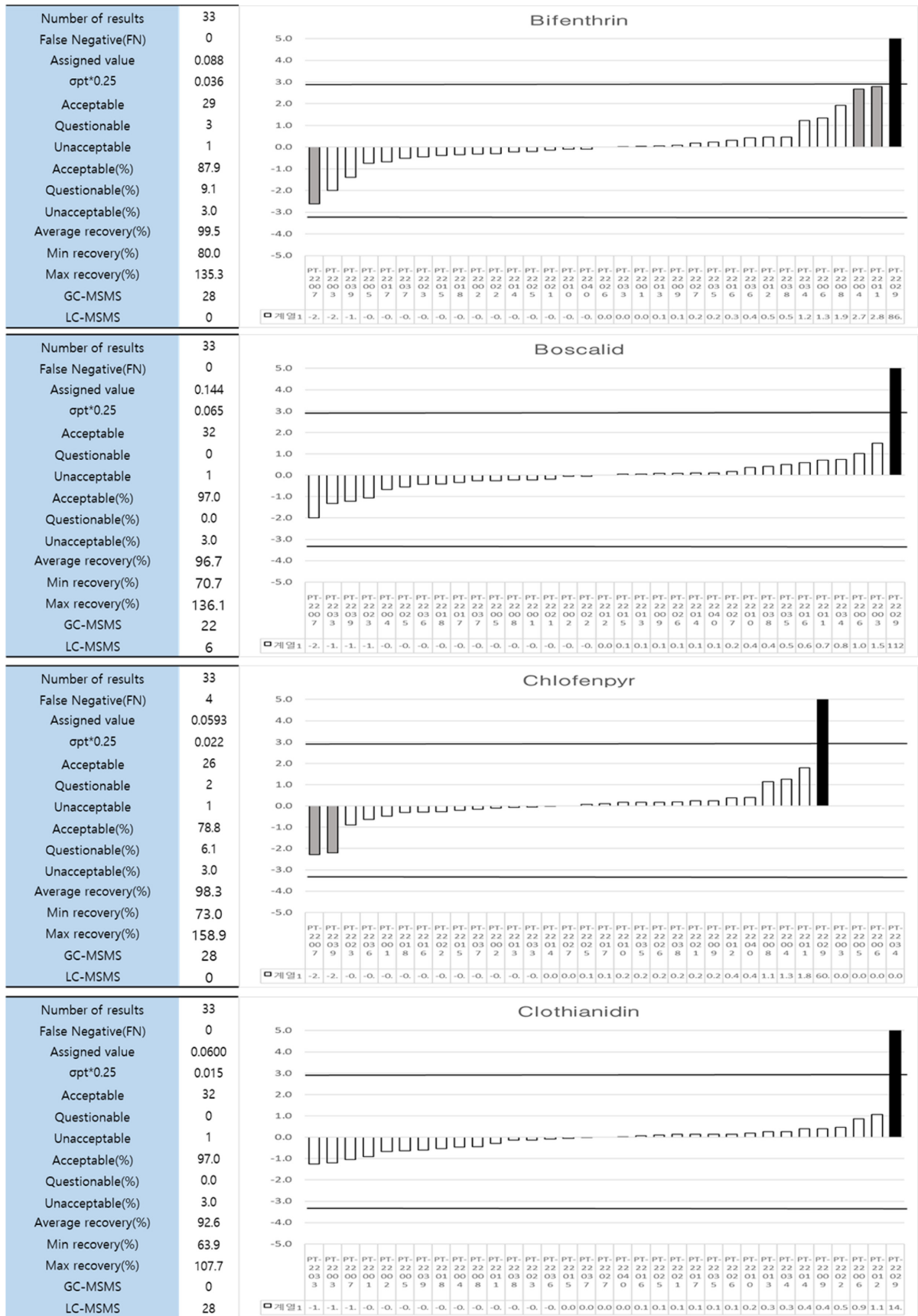


Fig. 3. The evaluation results and sigmoidal graph from participants' z-score by each pesticides.

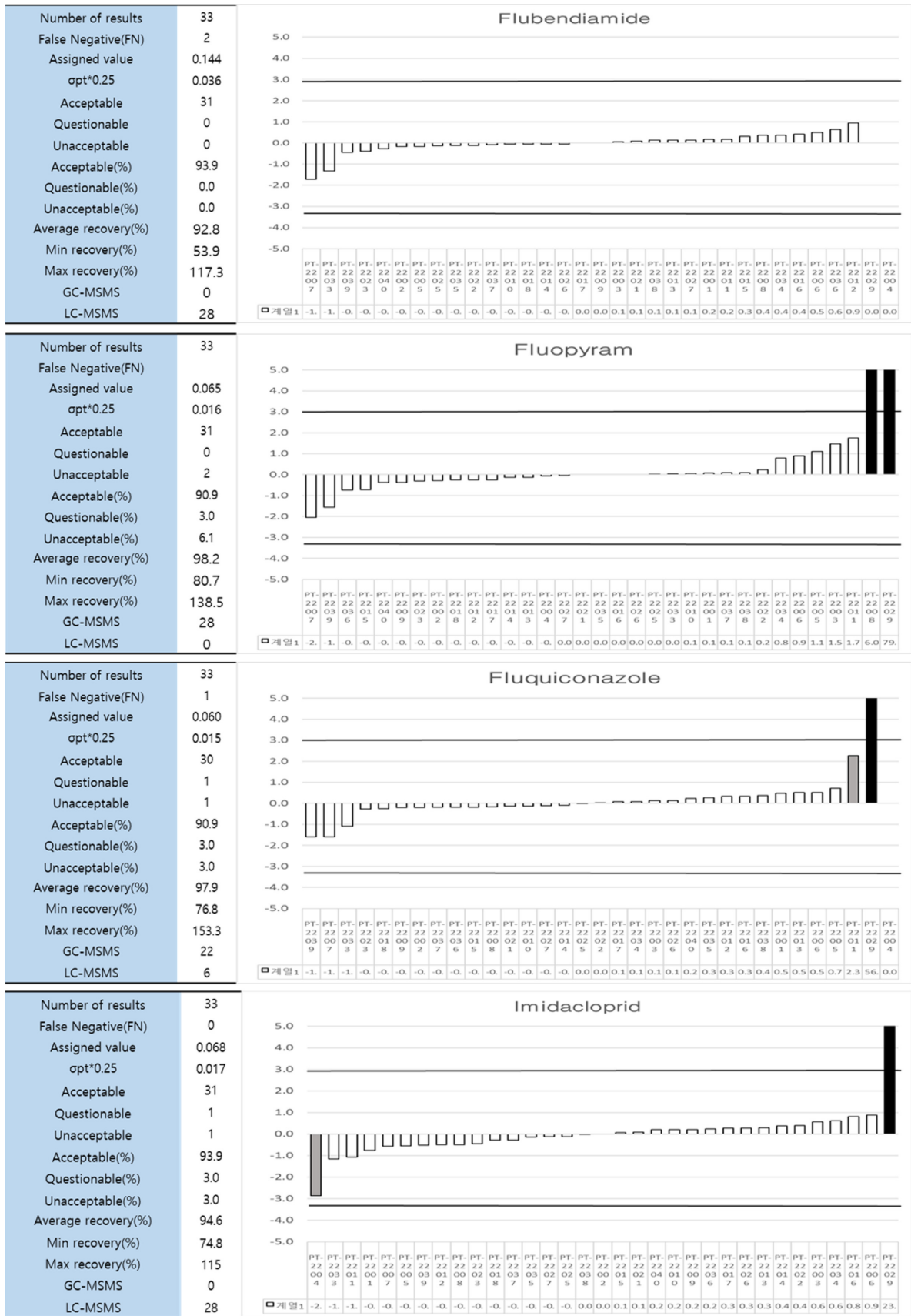


Fig. 3. continued.



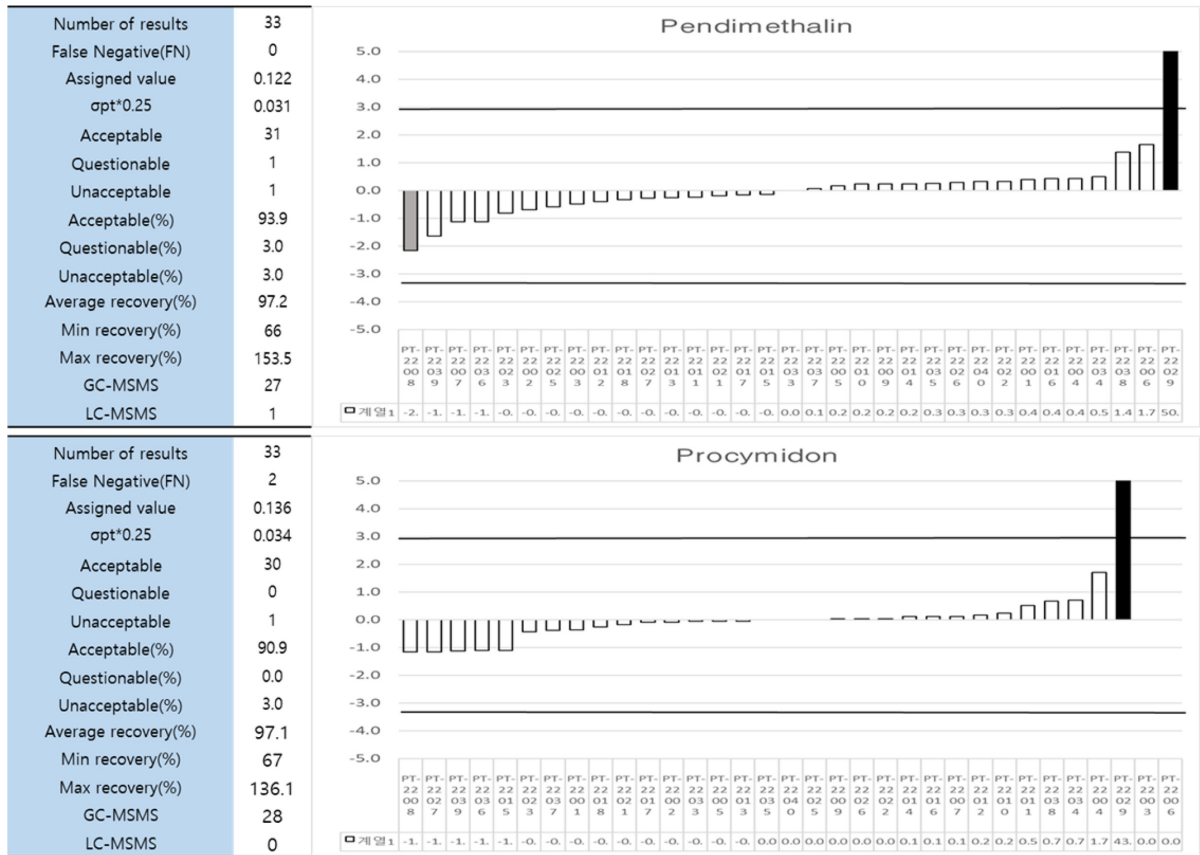


Fig. 3. continued.

Table 3. The analytical information obtained from participants.

Investigation items	Results of using items (participants)
Extract Method <sup>a)</sup>	Modifiend QuEChERS(0), AOAC(0), EN(33)
d-SPE <sup>b)</sup>	A type(0), B type(0) C type(0) D type(0) E type(0)
Sample weighting	2 g(1) . 5 g (16) 10 g(16)
Adding water	5 mL(2), 6mL(1), 10mL(29), nothing(1)
Water settling time	10 min(, 20 min 30 min 60 min(10)
Extraction time	Less than 1 min(10), 2 to 3 min(16), 5 to 10 min(7)
pH adjustment	Nothing(23), adjusted pH as fomic acid(6), acetic acid(4)
Calibration curve	Matrix matched(23), pure standard solution(9), others(1)
Quantified method	External standard method (31), internal standard method (2)
Analytical career	Less than 1 year(1), 1 to 2years(5), 3 to 4 years(7), more than 5 years(20)

<sup>a)</sup> Modified OuEChERS consists of 4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g sodium citrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate; AOAC consists of 6 g MgSO<sub>4</sub> and 1.5 g sodium acetate; EN consists of 4 g of MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g sodium citrate, 0.5 g disodium citrate sesquihydrate.

<sup>b)</sup> A type consists of 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg PSA; B type consists of 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 50 mg PSA; C type consists of 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg PSA, 25 mg C18; D type consists of 500 mg MgSO<sub>4</sub>, 150 mg PSA; E type consists of 150 mg MgSO<sub>4</sub>, 25 mg PSA, 2.5 mg GCB.

용된 분석기기를 보면 boscalid, fluquinconazol 및 pendimethalin의 경우 다수의 참가기관은 GC-MSMS로 결과를 획득하였으나 일부 참가기관은 LC-MSMS로 결과를 획득하였다. 이러한 요인들이 결과 판정에 어떠한 영향을 미쳤는지 확인하기 위해 참가기관으로부터 획득된 분석정보로 역추적을 통한 원인분석을 시도하였다.

**분석오류 원인분석**

분석오류에 대한 원인을 파악하기 위해 참가기관로부터 분석 결과와 함께 사용한 추출 및 정제방법, 수분 첨가유무, 수분을 정치한 시간, 추출시간, pH 조절 여부, 검량선, 정량 방법 및 분석자의 분석 경력에 대한 정보를 수집하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 숙련도시험에 참가한 모든

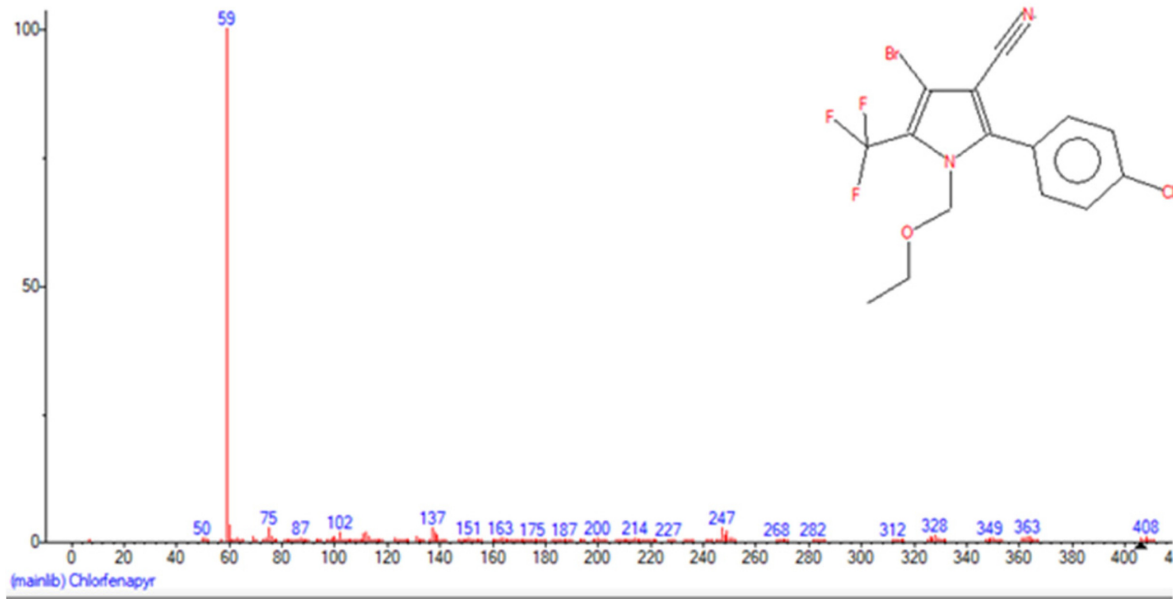


Fig. 4. EI (Electronic ionization) spectra of chlorfenapyr provide by NIST.

참가기관은 EN 15662 방법을 사용하였고 다양한 d-SPE 조성을 사용하여 추출물을 정제한 것으로 나타났다. 시료량은 주로 5 g과 10 g이 사용되었고 추출시간은 1분부터 10분까지 다양하게 시도되었다. 추출을 위해 1개 기관을 제외한 모든기관에서 5~10 mL의 수분을 첨가하였으며, 그 중 일부는 formic acid 및 acetic acid를 사용하여 추출물의 pH를 조정하였으므로 나타났다. 또한 검량선을 작성할 때 대부분의 참가기관이 매질 보정법(matrix matched method)을 주로 사용하였으나 순수한 표준물질을 희석하여 제조된 검량선을 사용한 참가기관도 확인되었다. 게다가 분석자의 경력을 확인했을 때 5년이상 분석 경력자가 높은 비율로 차지하였으며, 1년 미만 분석자 1명도 포함된 것으로 확인되었다.

수집된 정보를 기반으로 숙련도시험 결과에서 의심 및 불만족 평가를 받은 참가기관이 어떠한 요인에 의해 차이를 보였는지 확인하였다. 회수율의 경우 1개 기관은 모든 대상 농약에 대한 회수율이 130~150%로 높게 측정된다고 보고 하였음에도 의심 및 불만족 평가를 받은 성분은 없었다. 또한 pendimethalin을 LC-MSMS로 분석한 1개기관도 만족 평가를 받은 것으로 확인되었다. 특히 1개 기관은 모든 대상 농약에 대해 불만족 평가를 받았고 해당 기관의 분석적 정보를 추적한 결과 다수의 기관과는 다르게 수분 첨가를 하지 않은 것으로 확인되었다.

## 고 찰

이번 숙련도시험에서 토양을 대상 시료로서 사용한 것은 아직 국내에서 고시 중 토양에 잔류농약 다성분 분석을 할

수 있는 방법이 부재 되어 있고 농산물 대상으로 적용되는 QuEChERS 방법이 토양 중 잔류농약분석에 응용 가능성을 확인하기 위한 목적이었다. 이미 토양 중 잔류농약분석에 QuEChERS가 적용된 사례 및 분석법은 보고되었으나 다양한 화학적 계열보다는 유기 염소계 농약 초점을 맞춘 문헌이 대다수였기 때문에 적용 여부를 간접적으로 평가할 수 있었다(Rouvière et al., 2012). 이에 따라 처리된 농약은 국립농산물품질관리원이 실시하는 ‘농산물 및 재배환경 유해물질 잔류실태조사 결과’를 기반으로 토양 중 다빈도 검출 농약을 선정하고 처리하였다. 토양시료로 잔류농약분석의 숙련도시험은 Kim et al. (2013)에 의해 수행된 사례가 있는데(Kim et al., 2013) 이 숙련도시험에 사용된 토양시료는 procymidone, chlorpyrifos 및 metolachlor의 표준용액을 일부 토양에 점적한 후 이를 전체 시료와 혼합하는 방법을 사용하였다. 그러나 본 연구에서는 이 방법과 다르게 균질화가 진행되는 동안 대상 농약을 처리하는 방법을 사용했으며, 농약의 수도 확대하면서 균질성 및 안정성을 확보하였다. 특히, 균질성에서 clothianidin과 imidacloprid의 경우, 시료간 표준편차가 ‘0’으로 산출되었는데 숙련도시험에 대한 통계 처리에 대한 국제표준규격인 ISO 13528는 높은 균질성이 예상될 때, 시료간 표준편차가 음의 값이 되어 ‘0’으로 산출될 수 있다고 명시하고 있다(ISO 13528., 2015). 또한 안정성에서 토양시료내 대상 농약이 숙련도시험 종료까지 유지하였는데 이는 멸균에 의해 토양 중 농약을 분해시킬 수 있는 생물학적 요소가 제거되었기 때문이라고 판단되었다. 따라서, 해당 연구의 시료제조는 숙련도시험을 위한 토양시료 제조에 적합한 것으로 간주할 수 있다.

숙련도시험 결과 평가에서 chlorfenapyr가 가장 낮은 만족율을 보였다. 이러한 이유는 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)의 전자이온화(Electron ionization)로 chlorfenapyr를 분석할 때 파생되는 질량 스펙트럼 중 선구이온으로서 선택할 수 있는 강도(intensity) 높은 이온이 없기 때문으로 추측되었다(Fig. 4). 이를 해결하기 위해 감도적인 측면에서 효율적인 선구이온에 대한 질량 선별이 필요할 것이다. Pendimethalin의 경우 다수의 참가기관이 GC-MSMS로 분석을 수행하였으나 하나의 기관에서 LC-MSMS로 분석하여 만족 판정을 받았다. Pendimethalin의 화학적 특징을 살펴보면, 옥탄올-물의 분배계수(logKow)는 5.18로 비극성이면서 휘발성을 갖기 때문에 GC-MSMS에 적합하지만 LC-MSMS로도 분석될 수 있는 성분이다(Saha et al., 2015).

분석오류 원인분석에서 수분 첨가 유무가 토양 중 잔류농약 분석에서 중요한 요인으로 확인되었다. Pszczolińska K and Monika M (2019)에 의하면 QuEChERS를 사용한 토양 중 잔류농약분석 사례를 비교할 때 증류수를 첨가하는 것이 첨가하지 않는 사례보다 많으며, 특히 chlorhianidin 및 imidacloprid 대상으로 QuEChERS를 적용할 때 증류수 첨가를 권고하고 있다(Pszczolińska K, Monika M, 2019). 게다가 QuEChERS를 처음 고안한 Anastassiades et al. (2003)는 대상 성분이 물에서부터 유기용매로 이행 효율을 높이기 위해 증류수를 첨가하는 것이 효율적일 수 있음을 보고하였다(Anastassiades et al., 2003). 따라서, 토양 중 QuEChERS를 사용한 분석에서 수분의 첨가가 주요 요인으로 작용되는 것으로 판단되었다.

종합적으로 이번 숙련도시험을 통해 대부분의 잔류농약분석실은 토양 중 잔류농약 다성분분석을 수행할 수 있는 역량을 갖추고 있다고 판단되었다. 그러나, 일부 미흡 판정기관 대상으로 분석오류 원인을 해결하기 위한 피드백이 요구되며, 다양한 분석정보들로부터 분석실의 역량을 정확하고 신속하게 진단할 수 있는 요인들을 연구하여 숙련도시험을 통해 검증할 필요가 있다고 여겨진다. 특히 이 숙련도시험은 국내에서 운영되는 프로그램과 차별성을 두었으며 역량 향상 강화 방향으로 설정하였다. 국내에서 운영되는 숙련도시험 중 다성분 동시분석 및 대상 농약을 비공개한 프로그램은 미비한 실정이다(Jeong et al., 2020). 국립농업과학원에서 운영한 잔류농약 숙련도시험은 대상 농약을 사전에 공지하지 않는 blind-test로 수행되었지만 이는 이미 EURL의 숙련도시험과 영국의 FAPAS가 운영하고 있는 방법을 참고한 것이다. 그러나 EURL-PT는 이러한 방식이 분석자 역량을 강화시킬 수 있음을 보고한 것(Ferrer et al., 2017)과 국내 등록 및 사용 농약이 국제적으로 통용되는 것이 아니므로 한국형 숙련도시험 체계 구축을 위해 해당 숙련도시험 운영 방향을 유지하고 지속적으로 제고해야 한다고 판단되었다.

## 결론

강화된 잔류허용기준과 극미량 수준의 분석적 요구로 인해 잔류농약분석의 정확성이 대두되고 있다. 이에 따라 분석실험실은 신뢰성을 갖는 분석 결과를 도출해야 한다. 비록 잔류농약 분석 절차가 간소화되고 분석 기기의 발전으로 정밀 분석이 가능할지라도 여전히 데이터를 정확하게 판단하는 역량은 중요시되고 있다. 더욱이 숙련도시험은 이미 국제적으로 분석자 역량을 평가할 수 있는 수단으로 입증되었기 때문에 이를 통해 분석자의 역량을 모니터링하는 것은 필요하다. 본 숙련도시험을 통해 국내 잔류농약분석기관의 분석 역량이 우수한 것으로 확인되었지만 아직 숙련도 향상이 요구되는 기관도 존재하였다 따라서, 지속적인 숙련도시험을 제공하고 문제점을 파악하여 분석 실험실의 숙련도와 신뢰도를 향상시키기 위한 방법을 도모해야 할 것이다.

## 감사의 글

본 성과물은 농촌진흥청 연구사업(세부과제번호: PJ0144 88022022)의 지원에 의해 이루어진 것이며, 해당 숙련도시험에 참여해주신 ‘농산물안전분석실’ 담당자분들에게 감사드립니다.

## Author Information and Contributions

Won Tae Jeong, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, <https://orcid.org/0000-0002-6880-3809>

Su-Myeong-Hong, Residual Agrochemical Assessment Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, <https://orcid.org/0000-0003-2035-5039>

Conceptualization, Hyo Sub Lee, Sang Won Park and Song-Hee Ryu

Presentation of methodology, Hyun Ho Noh, Hyang Hee Kim, Se in Kim, Gun Hee Jung

Consultation, Ji Hyock Yoo

Writing - Original Draft Preparation, Won Tea Jeong

Writing - Review & Editing, Su Meyong Hong

## 이해상충관계

저자는 이해상충관계가 없음을 선언합니다.

## Literature cited

- Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher 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. *J AOAC Int.* 86(2):412-431.
- 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.
- 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.
- European Committee for Standardization (CEN), 2008. Foods of plant origin-determination of pesticide residues using GC-MS and/or LC-MS/MS following acetonitrile extraction/partitioning and clean-up by dispersive SPE d QuEChERS-method, *Eur. Comm. Stand. Method EN 15662.* 81.
- 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.
- ISO 13528, 2015. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons, International Organisation for Standardization. Geneva.
- ISO/IEC 17043, 2010. Conformity assessment - general requirements for proficiency testing, International Organisation for Standardization. Geneva.
- Jeong WT, Lim HB, Park SW, Noh HH, Kyung KS, 2020. Improvement plans in Korean proficiency for quality control of analysis of pesticide residues. *Korean J. Pestic. Sci.* 24(4):389-402.
- Kim CS, Son KA, Gil GH, Kim JB, Hong SM, et al., 2013. Proficiency testing for the gas-chromatographic analysis of procymidone, chlorpyrifos and metolachlor residues in soil. *Korean J. Pestic. Sci.* 17(2):96-106.
- 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.
- Kruve A, Künnapas A, Herodes K, Leito I, 2008. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.* 1187(1-2):58-66.
- Kwak SY, Lee SH, Sarker A, Kim HY, Shin BG, et al., 2021. Uptake and Carry-over of Procymidone Residues to Non-target Succeeding Crop from Applied on Preceding Crop. *Korean Journal of Environmental Agriculture.* 40(3):203-210.
- 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.
- Maier E.A, Quevauviller Ph, Griepink B, 1993. Interlaboratory studies as a tool for many purposes: proficiency testing, learning exercises, quality control and certification of matrix materials. *Analytica Chimica Acta.* 283(1):590-599.
- Muehlwald S, Buchner N, Kroh LW, 2018. Investigating the causes of low detectability of pesticides in fruits and vegetables analysed by high-performance liquid chromatography - Time-of-flight. *Journal of Chromatography A.* 1542:37-49.
- Perestrelo R, Silva P, Porto-Figueira P, Pereira JAM, Silva C, et al., 2019. QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends, *Analytica Chimica Acta,* 1070:1-28.
- Pszczolińska K, Michel M, 2016, 2019. The QuEChERS Approach for the Determination of Pesticide Residues in Soil Samples: An Overview. *Journal of AOAC INTERNATIONAL.* 99(6):1403-1414.
- Reynolds A, Owen L, 2010. Organisation of proficiency testing for plant health diagnostic tests: the experience of FAPAS®. *EPPO. Bulletin.* 40(1):86-90.
- Rouvière F, Buleté A, Cren-Olivé C, Arnaudguilhem C, 2012. Multiresidue analysis of aromatic organochlorines in soil by gas chromatography-mass spectrometry and QuEChERS extraction based on water/dichloromethane partitioning. Comparison with accelerated solvent extraction. *Talanta.* 93:335-344.
- Saha A, Shabeer TPA, Banerjee K, Hingmire S, Bhaduri D, et al., 2015. Simultaneous analysis of herbicides pendimethalin, oxyfluorfen, imazethapyr and quizalofop-p-ethyl by LC-MS/MS and safety evaluation of their harvest time residues in peanut (*Arachis hypogaea* L.). *J Food Sci Technol.* 52:4001-4014.
- Tóth E, Bálint M, Tölgyesi Á, 2022. False positive identification of pesticides in food using the European standard method and LC-MS/MS determination: examples and solutions from routine applications. *Appl. Sci.* 12(23):12005.
- Woods GL, Ridderhof JC, 1996. Quality assurance in the mycobacteriology laboratory: Quality control, quality improvement, and proficiency testing. *Clinics in Laboratory Medicine.* 16(3):657-675.

## 국내 잔류농약 분석실험실 숙련도 향상을 위한 토양 중 잔류농약 다성분분석 숙련도시험

정원태 · 노현호 · 류지혁 · 이효섭 · 김세인 · 김향희 · 정건희 · 홍수명\*

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부 잔류화학평가과

**요약** 이 연구는 국내 잔류농약 분석실험실 대상으로 토양 중 잔류농약 다성분분석 숙련도시험을 수행하여 주요 분석오류 요인을 규명하고 분석 결과 신뢰도 향상을 위한 방향성을 수립하고자 수행되었다. 숙련도시험은 33개의 기관에서 참여하였으며, 시료 제조, 배포, 결과 평가 등 모든 절차는 국립농업과학원에서 수행되었다. 숙련도시험의 대상 농약은 bifenthrin, boscalid, chlorfenapyr, clothianidin, flubendiamide, fluopyram, fluquinconazole, imidacloprid, pendimethalin, procymidone이었으며, 시료는 국제표준규격(ISO 13528)에 따라 균질성 및 안정성을 평가한 후 시료를 배포하였다. 또한 분석오류 원인을 규명하기 위하여 분석 결과와 함께 분석정보(추출법, 회수율 등)를 제출하도록 요청하였다. 수집된 분석 결과를 z-score로 환산하여 평가한 결과 농약별 만족율(z-score의 절대값 2이하)은 79~97%로 나타났다. 만족율이 가장 높은 가장 농약은 boscalid였으며, chlorfenapyr가 가장 낮은 만족율을 보였다. 대부분의 참가기관은 토양 중 잔류농약분석 수행능력이 우수한것으로 판단되었으나 시료처리 과정에서 습윤화를 하지 않은 참가기관에서 모든 성분에 대해 불만족 평가(z-score의 절대값 3이상)를 받았다. 이러한 결과는 QuEChERS 방법을 이용한 토양 중 잔류농약 분석에서는 습윤화가 필수적인 것으로 판단되었다. 또한 분석자의 역량을 정확하고 신속하게 진단할 수 있는 평가기법을 확립하고 지속적인 숙련도시험 운영을 통해 분석자의 숙련도 유지 및 향상이 필요하다고 판단되었다.

**색인어** 토양, 잔류농약 다성분분석, 숙련도시험, ISO 13528, z-score