

가스크로마토그래피를 이용한 토양 중 프로사이미돈과 클로르피리포스, 메톨라클로르의 잔류분석 숙련도시험

김찬섭* · 손경애 · 길근환 · 김진배 · 홍수명 · 권혜영

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

Proficiency Testing for the Gas-chromatographic Analysis of Procymidone, Chlorpyrifos and Metolachlor Residues in Soil

Chan-Sub Kim*, Kyeong-Ae Son, Geun-Hwan Gil, and Jin-Bae Kim, Su-Myeong Hong, Hye-Young Kwon

Department of Agro-Food Safety, National Academy of Agricultural Science,
Rural Development Administration, Suwon 441-707, Korea

(Received on December 6, 2012. Revised on February 9, 2013. Accepted on March 26, 2013)

Abstract The proficiency testing for the residue laboratories of pesticide registration was conducted in order to improve the reliability and the ability for pesticide residue analysis. On October 2011 the testing was carried out using the soil collected and kept as the moistened state for five years, which is expected to very low residue levels of pesticides. The soil was fortified with chlorpyrifos, metolachlor and procymidone in a manner similar to prepare soil sample for indoor soil degradation test, and then sub-samples were prepared for the distribution to participants. Some of them were randomly selected for confirm of homogeneity and to ensure the stability of samples at room temperature. Samples were consisted of two soil treated as different levels, one of which was used to the assesment and another used to confirm. In addition, provide three standard solutions, respectively concentration of 10 mg/L, and untreated soil. Forty seven institutions submitted results. The medians of results were used as the assigned values for pesticide residues. Fitness for purpose standard deviation of proficiency test was calculated by applying 20% RSD as the coefficient of variation allowed in the soil residue test. Z-score was applied for evaluation of individual pesticides, and the average of the absolute value of the Z-score for the overall assessment of pesticides. Laboratories evaluated the absolute value of the Z-score less than 2 to fit the case of chlorpyrifos and procymidone were 44, metolachlor 40.

Key words Pesticide, Residue analysis, Quality assurance, Proficiency test

서 론

국내에 농약을 등록하기 위한 잔류성 시험성적서는 농약 품목등록시험연구기관에서 생산한 것만을 인정하고 있다. 시험연구기관의 지정기준은 1996년 농촌진흥청 고시 제 1996-5호로 제정되었으나, 그 내용은 인력, 시설 및 장비에 대한 것으로 한정되어 있었다. 시험연구기관의 시험수행 능력은 그 기관이 생산한 시험성적서로 드러난다고 할 수 있

으나, 대부분의 시험성적서는 서로 다른 농약을 동일하지 않은 작물, 토양 및 물 등의 시험매질에 처리하여 다양한 조건에서 시험한 결과이므로 시험연구기관의 능력을 객관적으로 비교하고 평가하기에는 적절하지 않다. 따라서 시험성적서의 질적 수준을 파악하고 신뢰성을 확보하기 위해서는 연구기관의 시험수행능력을 공통적으로 평가할 수 있는 제도적 장치가 필요하다. 그런 방법 중 하나가 시험과 측정분야에서 사용되는 숙련도시험(Lee et. al, 2001; Medina-Pastor et. al, 2010)이며 농약등록을 위한 잔류시험분야에서도 적용 가능할 것으로 판단하여 제도화하기 위한 검토단계로서 숙련도시험을 실시하였다.

잔류시험은 농약을 작물이나 토양 등 재배환경에 살포하

*Corresponding author

Tel: +82-31-290-0588, Fax: +82-31-290-0508

E-mail: chskim@korea.kr

고 경과시간별로 시료를 채취한 다음 실험실에서 시료를 조제하고 시료 중 일부분을 분석용으로 취하여 추출, 정제 및 기기분석을 거쳐 보고서를 작성하는 과정으로 이뤄진다. 이러한 과정 모두가 잔류시험 수행능력과 관계가 되나 농약의 살포에서 시료조제까지의 과정은 여러 기관을 대상으로 객관적 평가를 하기에는 어려움이 있다. 따라서 동일한 시료에 대한 분석의 정확도를 측정하는 것으로 한정하였다.

숙련도시험 시료로는 토양에 살균제 procymidone, 살충제 chlorpyrifos 및 제초제 metolachlor를 처리한 것을 사용하였다. 대상 농약성분은 사용량이 많고 농산물이나 환경에서 자주 검출되는 성분으로 국내에 도입되어 상당기간이 경과된 농약 중에서 기본적인 방법을 적용하여 잔류분석이 가능한 것으로 선정하였다. 숙련도시험용 토양시료는 실제 토양 잔류시험에서 사용하는 시료조제 방법을 적용하였으며 시료의 균질도와 안정성을 측정하여 표준시료로서의 적합성을 확인하였다. 전체 잔류시험연구기관 중 48개 기관을 대상으로 시료를 배포하였고 47개 기관이 시험결과를 제출하였다. 시험에 참여한 기관 전체의 분석치의 중앙값을 설정농도로 하고 토양잔류시험 회수율의 변이계수 허용범위를 합목적(fitness-for purpose) 표준편차로 적용하여 시험기관의 잔류분석 능력을 평가하고자 하였다.

실험방법

시험시료 제조

시험 표준물질 제조에는 국립농업과학원 시험포장에서 채취한 후 5년간 습도상태로 보관하여 농약의 잔류수준이 매우 낮을 것으로 기대되는 발토양을 사용하였다. 토양을 음지에서 말린 다음 2 mm체를 통과시켜 사용하였으며 시험물질 제조에 약 50 kg의 토양이 소요되었다.

시험시료를 준비하기 전에 시험농약의 목표 잔류수준을 결정하였는데 잔류수준은 평가용과 평가수준의 50-150%의 확인용 수준으로 구분하였다. 토양시료를 2개 군으로 구분하여 1군(S1)에는 평가수준으로 2종 농약을 처리하고, 나머지 1종 농약은 확인수준으로 처리하였다. 2군(S2)에는 반대로 평가수준 1종과 확인수준 2종의 농약을 처리하였다. S1은 3개 조합으로, S2는 6개 조합으로 구성되었다. Procymidone과 chlorpyrifos, metolachlor를 acetone에 녹여 각각의 1000 mg/L 표준용액을 만들고, 처리조합별로 3종 농약을 적절한 비율로 혼합하고 acetone으로 희석하여 각각의 성분농도가 10-30 mg/L이 되도록 9종의 혼합표준용액을 준비하였다.

토양 1 kg을 스테인리스 스틸 재질 사각용기에 고르게 퍼고 혼합표준용액 10 mL를 흡 피펫을 사용하여 점적한 다음 용매가 날아간 후 시약순갈로 잘 저어 혼합하였다. 이 작업을 반복하여 필요량만큼 준비한 토양을 각각의 농도조합별로 밀폐용기에 합하고 고르게 혼합하였다. 제조한 토양시료를

200 g씩 폴리에틸렌 재질 지퍼백에 담아 포장하였는데 제조한 토양시료 전체량은 S1과 S2 각각 15 kg이었다. 제조한 토양시료는 -20°C의 냉동고에 시료배부 전까지 보관하였다.

시험시료의 균질도와 안정성

시험시료의 균질도를 확인하기 위하여 냉동고에 저장한 시료(S1)를 조합별로 5개씩 임의로 선택하고(대상농약의 평가수준별로는 10개의 시료가 됨), 각각의 시료로부터 2반복으로 분석시료를 취하였다(Analytical Methods Committee, 2009). 전처리와 기기분석과정은 난수를 활용하여 임의의 순서대로 실시하였다. 정량은 평가수준 목표농도에 맞춘 1-point 표준농도로 계산하였다. 통계평가는 IUPAC와 ISO, AOAC에서 발표한 International Harmonized Protocol (Thompson et. al, 2006)에 따라서 다음과 같은 절차로 수행하였다. 토양시료 분석결과에 대하여 Cochran's test를 실시하여 분석 이상치를 확인하였다. 토양시료의 분석반복의 차(D)와 차의 제곱(D²), 합(S)을 계산하고, Cochran's test의 통계량인 차의 제곱합(ΣD^2)에 대한 차의 제곱의 최대값(Max(D²))의 비를 구하고 Cochran's test의 통계량 표에서 시료 수(m)에 해당하는 95% 또는 99% 신뢰수준에서의 기준값과 비교하여 이상치 여부를 판정하였다. 이상치 시료를 제외한 후 다음과 같이 균질도 판정을 위한 절차를 실시하였다(Analytical Methods Committee, 2004a). 분석편차의 제곱($S_{an}^2 = \Sigma D^2 / 2m$)과 분석반복 차의 합의 분산($V_s = \Sigma (S_i - \text{Mean}(S))^2 / (m - 1)$)을 구하여 분석편차를 제외한 시료편차(S_{sam})를 시료편차의 제곱($S_{sam}^2 = (V_s / 2 - S_{an}^2) / 2$)으로 계산하였다. 시료편차의 제곱이 음수인 경우에는 0으로 처리하였다. 균질도 판정의 기준값($c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 S_{sam}^2$)은 허용 가능한 시료의 변이수준($\sigma_{all}^2 = (0.3 \sigma_p)^2$)과 분석편차의 곱과 시료 수(m)에 대한 각각의 계수로부터 계산하였다. 숙련도평가에 대한 표준편차(σ_p)는 잔류시험 기준의 변이계수 20%를 균질도 판정에 사용된 전체 토양시료 분석값의 평균에 곱하여 계산하였다. 시료편차의 제곱값이 균질도 기준값보다 작으면 균질한 것으로 판정하였다.

확인용 시료(S2)에 대한 균질도 시험은 수행하지 않았다. 그리고 시료배포 과정에서의 안정성을 확인하기 위하여 토양시료를 실온에서 1일간 방치한 후 조합별로 5-6반복이 되도록 9개의 시료를 취하여 반복 없이 분석하였다.

잔류분석

시료의 농도수준 확인을 위한 시료의 전처리 과정은 Kim et al.(2010)의 방법을 따랐으나 균질도 확인 목적상 가능한 실험오차를 줄이기 위하여 크로마토그래피 정제과정을 생략하고 추출과 분배과정만을 적용하였다. 토양 50 g을 300 mL Erlenmeyer flask에 넣고 0.2 N NH₄Cl용액 30 mL를 가하여 토양을 팽윤시킨 다음, acetone 100 mL를 가하고

1시간 동안 진탕하였다. 추출액을 흡인여과하고 acetone 약 50 mL를 사용하여 토양잔사와 용기를 씻어 여과액과 합하였다. 추출액을 1 L 분액여두에 옮기고 포화식염수 50 mL 과 증류수 450 mL를 넣어준 후, dichloromethane 50 mL로 2회 분배하여 추출하였다. 유기용매층을 무수 황산나트륨층에 통과시켜 수분을 제거하고 40°C에서 감압농축한 후 hexane 10 mL로 재용해하고 다시 5배로 희석하여 기기분석에 공시하였다.

기체 크로마토그래프의 작동은 Kim et al.(2009)이 사용한 조건과 동일하였다. 내경 0.32 mm, 길이 30 m, film 두께 0.25 μ m의 HP-5 모세관 칼럼을 장착하고, 전자포획검출기 (ECD)와 자동시료주입기로 구성된 Agilent 6890 기체 크로마토그래프를 사용하였다. ECD와 주입구의 작동온도는 각각 300°C와 250°C이었고, 분석칼럼은 100°C로 2분 동안 유지 후 분당 5°C의 속도로 230°C까지 상승시킨 다음 분당 20°C의 비율로 270°C까지 올려 9분간 지속시켰다. 운반기체로 사용된 질소의 유량은 분당 2.4 mL, ECD의 보조 기체로 사용된 질소의 유량은 분당 58 mL이었다. 시료주입은 비분할 방식으로 하였는데 시료주입 1분 후 주입구의 기체분할 배출경로를 개방하였고 시료주입량은 1 μ L이었다.

숙련도시험 실시

숙련도시험은 2011년 10월에 실시되었는데 시험참여기관 각각에게 3성분의 농약이 평가수준과 확인수준으로 처리된 토양시료 2점과 무처리 토양 1점 및 3종 농약의 표준용액(농도 10 mg/L)을 제공하였다. 시료 S1의 목표처리농도는

metolachlor-chlorpyrifos-procymidone 순으로 0.3-0.2-0.1 mg/kg, 0.3-0.1-0.2 mg/kg 및 0.2-0.2-0.2 mg/kg의 3조합이었고, 시료 S2의 처리농도는 metolachlor-chlorpyrifos-procymidone 순으로 0.2-0.1-0.2 mg/kg, 0.2-0.3-0.2 mg/kg, 0.2-0.2-0.3 mg/kg, 0.2-0.2-0.1 mg/kg, 0.3-0.3-0.1 mg/kg 및 0.3-0.1-0.3 mg/kg의 6조합이었다. 시험기관별 배부시료 중 목표 처리농도를 Appendix 1로 나타내었다. 토양시료는 2011년 10월 17일 숙련도시험 설명회를 통하여 참가기관에게 배포되었고 결과의 제출 마감기한은 2011년 10월 28일이었다. 무처리 토양시료는 시험시료에서 대상농약성분의 정량을 방해하는 성분의 확인과 회수율시험에 사용하고, 필요한 경우 matrix-matched 표준용액을 사용할 수 있도록 제공되었다.

분석결과에 대한 숙련도는 목표 표준편차(σ_p)에 대한 참가기관의 분석농도(x)와 처리농도 설정값(X^*)의 차의 비인 Z-score로 평가하였다. 이상치를 제거하지 않고 전체 참가기관 분석농도의 중앙값을 설정값으로 활용하였고 목표 표준편차는 합목적(fitness-for purpose) 표준편차(Analytical Methods Committee, 2002 and 2005; Thompson, 2000)를 사용하여 토양잔류시험의 변이계수 허용한계 20%를 적용하여 계산하였다. Horwitz 식으로 구한 목표 표준편차를 적용했을 때와도 비교하였다(Analytical Methods Committee, 2004b and 2005). Z-score의 값은 $-2 \leq Z \leq 2$ 는 적합, $-3 \leq Z < -2$ 또는 $2 < Z \leq 3$ 은 의심, $Z < -3$ 또는 $Z > 3$ 은 부적합으로 구분된다. 전체농약에 대한 종합평가는 개별농약의 Z-score의 절대값의 평균으로 하였다.

Table 1. Duplicated results for 10 distribution units of soil analyzed for chlorpyrifos (recovery, %), together with some intermediate stages of the ANOVA calculation

Sample	Result a	Result b	D = a - b	S = a + b	D ² = (a - b) ²	(Si-Mean(S)) ²
S1_105	83.8	107.5	-23.7	191.3	561.4	63.2
S1_125	87.2	92.2	-5.0	179.4	24.9	15.7
S1_126	83.6	91.4	-7.8	175.1	60.9	68.5
S1_129	92.9	100.6	-7.7	193.5	58.6	103.3
S1_141	88.0	95.1	-7.0	183.1	49.6	0.0
S1_155	94.7	101.8	-7.1	196.5	50.6	173.8
S1_164	81.8	93.3	-11.5	175.1	131.6	68.1
S1_168	92.6	86.4	6.2	179.1	38.2	18.3
S1_172	95.6	92.5	3.0	188.1	9.2	22.3
S1_174	92.2	80.1	12.1	172.3	146.5	121.5
Sum					1131.4	654.8
Mean	91.7			183.4		
S.D.	6.9					
C.V.	7.5					

Cochran's test statistic = 0.496,
 $S_{an}^2 = 56.6$, $V_S = 72.8$,
 σ_p at 10% RSD = 9.2, $\sigma_{all}^2 = 7.6$,

5% critical value = 0.602
 $S_{sam}^2 = -10.1 \rightarrow 0$
critical value = 71.4

Table 2. Duplicated results for 10 distribution units of soil analyzed for procymidone (recovery, %), together with some intermediate stages of the ANOVA calculation

Sample	Result a	Result b	D = a - b	S = a + b	D ² = (a - b) ²	(Si-Mean(S)) ²
S1_125	92.5	98.6	-6.0	191.1	36.3	9.1
S1_126	89.2	96.1	-6.9	185.3	47.4	77.0
S1_128	95.6	94.5	1.1	190.0	1.2	16.6
S1_129	99.9	104.7	-4.8	204.6	22.6	110.2
S1_142	83.1	98.6	-15.5	181.7	239.1	152.9
S1_143	106.8	95.0	11.7	201.8	137.9	59.3
S1_159	60.7	98.1	-37.4	158.8	1395.3	-
S1_167	89.3	96.2	-7.0	185.5	48.4	74.7
S1_168	101.6	98.7	2.9	200.3	8.2	38.8
S1_172	107.2	99.4	7.8	206.6	60.4	154.9
(m=10)						
Sum					1996.8	
(m=9)						
Sum					601.5	693.6
Mean	97.1			194.1		
S.D.	6.2					
C.V.	6.4					

Cochran's test statistic = 0.397, 5% critical value = 0.638
 $S_{an}^2 = 33.4$, $V_s = 86.7$, $S_{sam}^2 = 5.0$
 σ_p at 10% RSD = 9.7, $\sigma_{all}^2 = 8.5$, critical value = 53.5

결과 및 고찰

토양시료의 균질도

Chlorpyrifos의 분석 회수율과 분석반복의 차와 합 및 차의 제곱을 Table 1에 나타내었다. Cochran's test의 통계량은 0.496으로 10개 시료에 대한 95% 유의수준에서의 임계값 6.02보다 작아 이상치는 없는 것으로 판정되었다. 따라서 토양시료 10쌍의 분석성적 모두를 균질도 판정절차에 이용하였다. 시료편차의 제곱은 음수값으로 산출되었고 균질도 판정 기준값은 71.4로 계산되어 chlorpyrifos 처리 토양은 숙련도시험 시료로 적합한 것으로 판정되었다.

Procymidone의 분석 회수율과 분석반복의 차와 합 및 차의 제곱을 Table 2에 나타내었다. Table 2에는 나타나지 않았지만 10개 시료에 대한 Cochran's test의 통계량은 0.699로 95% 유의수준에서의 임계값 6.02보다 크므로 분석반복의 차가 가장 큰 S1-159를 이상치로 판정하여 제외하고 다시 Cochran's test를 실시하였다. 토양시료 9개에 대한 Cochran's test의 통계량은 0.397로 95% 유의수준의 임계값 0.638보다 작아 더 이상의 이상치는 없는 것으로 판명되었다. 시료편차의 제곱은 5.0으로 산출되었고 균질도 판정 기준값은 53.5로 계산되어 procymidone 처리 토양은 숙련도시험 시료로 적합한 것으로 판정되었다.

Metolachlor의 분석 회수율과 분석반복의 차와 합 및 차

의 제곱을 Table 3에 나타내었다. Cochran's test의 통계량은 0.576으로 10개 시료에 대한 95% 유의수준에서의 임계값 6.02보다 작아 이상치는 없는 것으로 판정되었다. 따라서 토양시료 10쌍의 분석성적 모두를 균질도 판정절차에 이용하였다. 시료편차의 제곱은 음수값으로 산출되었고 균질도 판정 기준값은 140.6으로 계산되어 metolachlor 처리 토양은 숙련도시험 시료로 적합한 것으로 판정되었다.

이로써 농약 3성분이 처리된 토양시료의 균질도가 숙련도 시험에 적합함이 확인되었다.

토양시료의 안정성

실온에서 1일간 방치하였을 때의 농약성분의 안정성시험 결과를 아래에 균질도시험 성적과 비교한 결과를 Table 4에 회수율로 나타내었다.

숙련도 평가

시험기관별 분석농도를 Appendix 2에 시험기관이 표현한 것과 동일한 유효숫자 형식으로 나타내었다. 이것을 다시 평가용 농도와 확인용 농도로 구분하여 소수점 이하 3자리에서 반올림하여 Appendix 3에 나타내었는데 Excel 프로그램을 이용한 계산에서는 원래의 값으로 처리하였다.

그 평가용에 대한 분석결과를 요약하면 Table 5과 같다. 일부 심각한 이상치가 있어 평균값이 처리농도에서 심하게

Table 3. Duplicated results for 10 distribution units of soil analyzed for metolachlor (recovery, %), together with some intermediate stages of the ANOVA calculation

Sample	Result a	Result b	D = a - b	S = a + b	D ² = (a - b) ²	(Si-Mean(S)) ²
S1_105	96.6	117.0	-20.4	213.5	416.3	208.3
S1_128	97.9	96.3	1.6	194.2	2.7	24.3
S1_141	98.4	108.1	-9.6	206.5	92.5	54.8
S1_142	96.2	104.4	-8.2	200.6	67.7	2.2
S1_143	110.5	98.2	12.3	208.6	151.3	90.1
S1_155	107.9	105.4	2.6	213.3	6.6	201.2
S1_159	65.6	103.2	-37.6	168.8	1411.4	920.6
S1_164	92.4	99.2	-6.8	191.5	46.0	57.4
S1_167	92.3	98.7	-6.4	191.0	41.4	66.3
S1_174	108.9	94.2	14.7	203.1	215.3	16.0
Sum					2451.2	1641.2
Mean	99.6			199.1		
S.D.	10.4					
C.V.	10.4					

Cochran's test statistic = 0.576, 5% critical value = 0.602
 $S_{an}^2 = 122.6$, $V_s = 182.4$, $S_{sum}^2 = -15.71 \rightarrow 0$
 σ_p at 10% RSD = 10.0, $\sigma_{all}^2 = 8.9$, critical value = 140.6

Table 4. The evaluation of stability of pesticides in test soil sample during distribution of sample

Pesticide	Homogeneity test			1 DAT at room temperature		
	n	Mean	S.D.	n	Mean	S.D.
Chlorpyrifos	20	91.7%	6.9%	6	85.6%	3.7%
Procymidone	19	97.1%	6.0%	5	100.3%	5.0%
Metolachlor	19	101.3%	6.8%	6	105.5%	5.0%

Table 5. Statistic summarizing results reported for the assessment sample

Statistic	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone
Mean	0.341 mg/kg	0.191 mg/kg	0.363 mg/kg
Median	0.292 mg/kg	0.180 mg/kg	0.190 mg/kg
S.D.	0.220 mg/kg	0.094 mg/kg	1.197 mg/kg
Horwitz's SDR	0.056 mg/kg	0.037 mg/kg	0.039 mg/kg
Horwitz's RSDR	19.3%	20.7%	20.5%

Table 6. Z-score for metolachlor, chlorpyrifos and procymidone in the assessment sample

Z-score	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone
$ Z \leq 2$	40	44	44
$2 < Z \leq 3$	4	0	1
$ Z > 3$	3	3	2

벗어났으나 중앙값은 처리농도에 근접함을 알 수 있었다. 중앙값을 사용하여 계산한 Horwitz의 상대표준편차가 20% 전후로 나타나 변이계수 20%를 적용하는 것이 적절하다고 생각되었다.

평가용 수준 처리에 대한 분석결과로 Z-score를 계산한 결과는 Appendix 4에 나타내었고 성분별로 Fig. 1, 2, 3으로 나타내었으며 아래의 Table 6으로 요약하여 나타내었다.

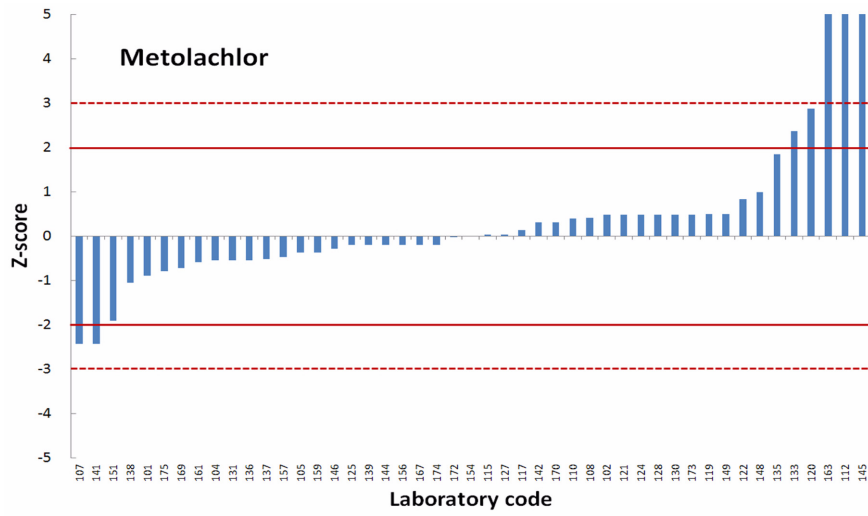


Fig. 1. Z-score for metolachlor in the assessment sample.

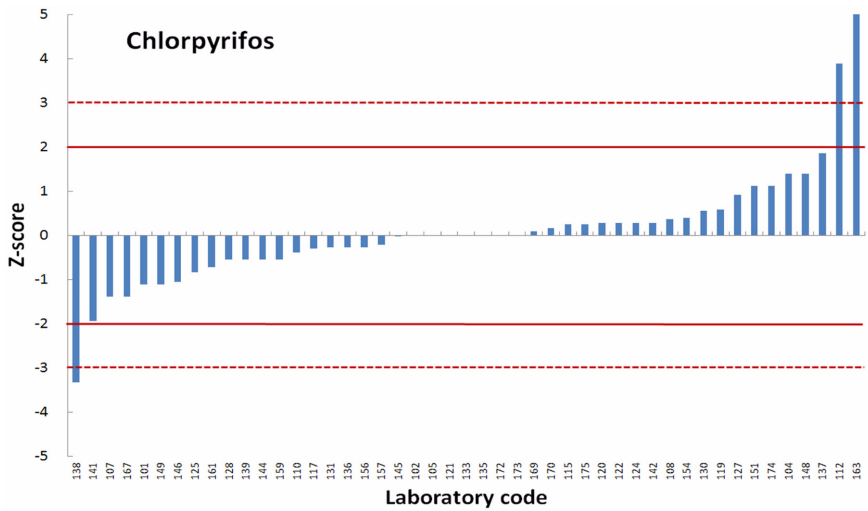


Fig. 2. Z-score for chlorpyrifos in the assessment sample.

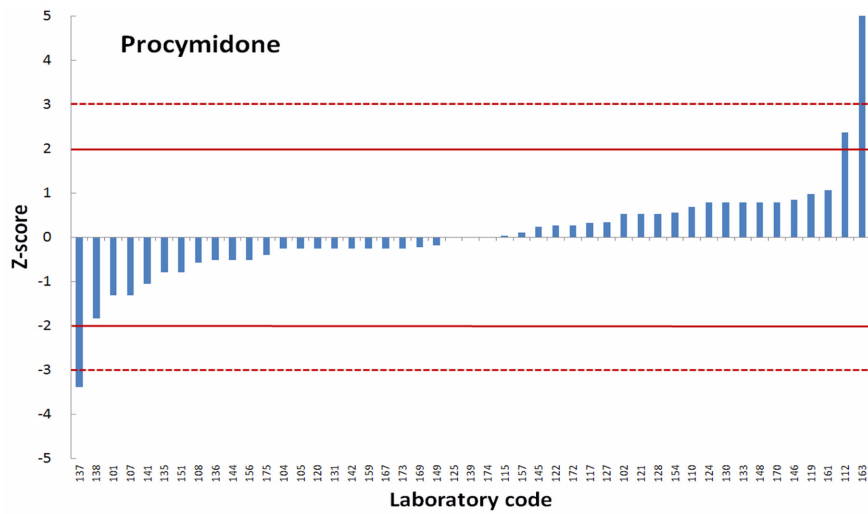


Fig. 3. Z-score for procymidone in the assessment sample.

전체 대상기관 47개소 중 40-44개 기관이 숙련도 평가결과 적합하였고, 3-7개 기관의 숙련도 결과는 면밀한 조사가 필요한 것으로 나타났다. 각기 처리농도가 달라 직접비교가 곤란한 확인용의 경우는 처리농도를 기준으로 환산한 농도로 계산하여 Appendix 5로 나타내었다. 확인용 시료에 대한 Z-score도 위의 평가용 시료에 대한 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

결 론

숙련도평가에 사용된 토양시료는 Cochran's test 결과 대부분의 경우 분석 이상치가 발생하지 않았고, 시료편차의 제공값은 모두 균질도 판정기준을 만족하였고 안정성시험 결과도 농약잔류분석 숙련도시험에 적합하였다. 기관별 확인용 시료의 Z-score와 평가용 시료의 Z-score의 분포범위가 대부분 일치하였고, 전체결과의 Horwitz 상대표준편차도 잔류시험에서 허용되는 변이계수 수준으로 나타나 참여기관의 농약잔류분석능력은 전반적으로 양호한 것으로 판명되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년부터 2012년까지 농촌진흥청의 “농약시험 연구기관 정도관리체계 확립 (과제번호 : PJ007373)”의 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다. 그리고 본 숙련도시험에 적극 참여하여 주신 서울대학교 산학협력단, 강원대학교 산학협력단, 충북대학교 산학협력단, 충남대학교 농업과학연구소, 원광대학교 산학협력단, 우석대학교 산학협력단, 전남대학교 농업생명과학대학, 경북대학교 농업생명과학대학, 대구대학교 생명환경대학, 안동대학교 자연과학대학, 경북대학교 상주캠퍼스 생태환경대학, 경상대학교 농업생명과학연구원, 제주대학교 생명자원과학대학, 전주대학교 농식품안전연구센터, 한국화학연구원 안전성평가연구소, (주)경농 중앙연구소, (주)동방아그로 기술연구소, 신젠타코리아(주) 부설연구소, 바이엘크롭사이언스(주) 부설연구소, 정보화학(주) 부설연구소, (주)영일케미컬 부설연구소, (주)동부한농 동부기술원, 한국삼공(주) 농업연구소, (주)한국생물안전성연구소, 한국화학융합시험연구원, (주)한국식물환경연구소, (주)홍살림 부설연구소, 환경대학교 산학협력단, (주)랩프린티어, 성균관대학교 공동기기원, (주)한국분석기술연구소, 강원대학교 친환경농산물안전성센터, (주)목우연구소, (주)한얼사이언스 부설연구소, 강릉원주대학교 산학협력단, (주)과학기술분석센터 몰바이오넷연구소, 순천대학교 산학협력단, 전북대학교 산학

협력단, 충북대학교 환경자원분석센터, (주)미래덴한연구소 부설 친환경연구소, 한밭대학교 G.STA, 호서대학교 안전성평가센터, (주)그린하이, (주)피켄코리아, 농업기술실용화재단, (주)한국식품분석연구원, (주)나노톡스텍의 관계자 여러분께 깊이 감사드립니다.

Literature Cited

- Analytical Methods Committee (2002) Understanding and acting on scores obtained in proficiency testing schemes. AMC Technical Brief No. 11.
- Analytical Methods Committee (2004a) Test for 'sufficient homogeneity' in a reference material. AMC Recommendation No. 1.
- Analytical Methods Committee (2004b) The amazing Horwitz function. AMC Technical Brief No. 17.
- Analytical Methods Committee (2005) General and specific fitness functions for proficiency tests and other purposes - clarifying an old idea. AMC Recommendation No. 2.
- Analytical Methods Committee (2009) The duplicate method for the estimation of measurement uncertainty arising from sampling. AMC Technical Brief No. 40.
- Kim C. S., J. B. Kim, G. J. Im, H. J. Park and Y. D. Lee (2009) Gas chromatographic performances for simultaneous determination of multi-pesticide residues and extraction of pesticides with three partition solvents. Korean J. Pestic. Sci. 13:133~147.
- Kim C. S., B. M. Lee, K. H. Park, B. J. Park, J. E. Park and Y. D. Lee (2010) Simultaneous determination of pesticide residues in soils by dichloromethane partition - adsorption chromatography - GC-ECD/NPD analytical methods. Korean J. Pestic. Sci. 14:361~370.
- Lee H. S., M. S. Kim and C. O. Choi (2001) A study on the proficiency test of pH measurements. Anal. Sci. Technol. 14:230~237.
- Medina-Pastor P., M. Mezcuca, C. Rodriguez-Torreblanca and A. R. Fernandez-Alba (2010) Laboratory assessment by combined z-score values in proficiency tests: Experience gained through the European Union proficiency tests for pesticide residues in fruits and vegetables, Anal. Bioanal. Chem. 397: 3061~3070.
- Thompson M. (2000) Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. Analyst 125:385~386.
- Thompson M., S. L. R. Ellison and R. Wood (2006) The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC technical report). Pure Appl. Chem. 78:145~196.

가스크로마토그래피를 이용한 토양 중 프로사이미돈과 클로르피리포스, 메톨라클로르의 잔류분석 숙련도시험

김찬섭* · 손경애 · 길근환 · 김진배 · 홍수명 · 권혜영

농촌진흥청 국립농업과학원 농산물안전성부

요 약 농약등록 잔류시험 연구기관의 측정 능력 향상 및 신뢰도 향상을 위해 잔류분석 숙련도 시험을 실시하였다. 시험은 2011년 10월에 토양시료를 사용하여 수행되었다. 토양은 채취 후 습토상태로 5년간 보관하여 농약의 잔류수준이 매우 낮을 것으로 기대되는 발토양을 사용하였다. Chlorpyrifos와 metolachlor, procymidone을 토양잔류시험의 실내시험 토양시료 조제방법과 유사하게 처리하여 분배 포장하였고, 그 중 일부를 임의로 선정하여 시료의 균질도와 상온에서의 안정성을 확인하였다. 시험참여기관마다 3종 농약이 두 수준으로 처리된 토양시료 2점을 배분하였는데 그 중 하나는 모든 기관에 동일한 농도로 처리된 평가용이었고, 기관별로 다른 농도의 시료는 확인용으로 사용하였다. 아울러 대상농약성분의 정량을 방해하는 성분의 확인과 회수율시험 등에 사용할 수 있도록 무처리 토양과 3종 농약의 표준용액(농도 10 mg/L)을 제공하였다. 대상기관 중 47개 기관이 결과를 제출하였고 제출된 분석결과의 중앙값을 잔류농약에 대한 설정값으로 사용하였다. 합목적(fitness-for purpose) 표준편차는 토양잔류시험의 변이계수 허용한계 20%를 적용하여 계산하였다. 개별성분에 대한 평가에는 Z-score를 적용하였고, 3종 농약에 대한 전체적인 평가는 Z-score의 절대값의 평균으로 하였다. Z-score의 절대값이 2 이하로 적합하다고 평가된 기관은 chlorpyrifos와 procymidone의 경우 44개, metolachlor는 40개 기관이었다. 따라서 본 숙련도시험결과 잔류시험 연구기관 대부분의 잔류분석 수행능력은 적절한 것으로 판단되었다.

색인어 농약, 잔류분석, 정도관리, 숙련도시험

Appendix 1. Nominal concentration of pesticides in soil samples distributed to participants (mg/kg)

Lab. No	Metolachlor		Chlorpyrifos		Procymidone	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
101	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
102	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
104	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
105	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
107	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
108	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
110	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
112	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
115	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
117	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
119	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
120	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
121	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
122	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
124	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
125	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
127	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
128	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
130	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
131	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
133	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
135	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
136	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
137	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
138	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
139	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
141	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
142	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
144	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
145	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
146	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
148	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
149	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
151	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
154	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
156	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10
157	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
159	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
161	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
163	0.30	0.20	0.20	0.30	0.10	0.20
167	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
169	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
170	0.20	0.30	0.20	0.10	0.20	0.30
172	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.30
173	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20
174	0.20	0.30	0.20	0.30	0.20	0.10
175	0.30	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20

Appendix 2. Results reported by participants for two test samples

Lab. No	Metolachlor, mg/kg		Chlorpyrifos, mg/kg		Procymidone, mg/kg	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2
101	0.24	0.17	0.07	0.14	0.14	0.07
102	0.32	0.21	0.09	0.18	0.21	0.10
104	0.26	0.18	0.23	0.39	0.07	0.18
105	0.17	0.27	0.18	0.10	0.18	0.27
107	0.15	0.11	0.06	0.13	0.14	0.22
108	0.316	0.213	0.193	0.284	0.085	0.168
110	0.315	0.226	0.166	0.248	0.098	0.216
112	0.97	1.61	0.20	0.32	0.28	0.19
115	0.294	0.197	0.099	0.189	0.191	0.099
117	0.300	0.220	0.169	0.090	0.093	0.202
119	0.321	0.209	0.201	0.304	0.113	0.227
120	0.46	0.25	0.09	0.19	0.18	0.09
121	0.21	0.32	0.18	0.24	0.21	0.09
122	0.22	0.34	0.19	0.09	0.20	0.30
124	0.21	0.32	0.19	0.27	0.22	0.11
125	0.19	0.28	0.15	0.08	0.19	0.30
127	0.2942	0.2137	0.1027	0.2129	0.2025	0.3161
128	0.32	0.14	0.14	0.16	0.21	0.19
130	0.32	0.23	0.20	0.13	0.10	0.22
131	0.26	0.22	0.09	0.17	0.18	0.26
133	0.31	0.43	0.18	0.10	0.22	0.35
135	0.40	0.26	0.10	0.18	0.16	0.21
136	0.26	0.17	0.17	0.09	0.09	0.17
137	0.188	0.262	0.247	0.388	0.061	0.025
138	0.23	0.17	0.05	0.06	0.12	0.06
139	0.18	0.28	0.16	0.25	0.19	0.10
141	0.15	0.15	0.11	0.03	0.15	0.14
142	0.31	0.20	0.19	0.29	0.09	0.18
144	0.18	0.28	0.16	0.25	0.17	0.09
145	1.526	0.918	0.179	0.097	0.084	0.199
146	0.191	0.275	0.142	0.204	0.222	0.095
148	0.35	0.23	0.23	0.32	0.12	0.22
149	0.321	0.190	0.072	0.140	0.183	0.268
151	0.18	0.13	0.11	0.22	0.16	0.08
154	0.292	0.191	0.194	0.096	0.103	0.211
156	0.28	0.19	0.09	0.17	0.17	0.09
157	0.264	0.174	0.172	0.090	0.090	0.194
159	0.27	0.19	0.16	0.24	0.09	0.18
161	0.257	0.170	0.083	0.154	0.230	0.303
163	0.75	3.23	0.77	2.01	3.46	8.39
167	0.17	0.28	0.13	0.072	0.18	0.30
169	0.166	0.250	0.183	0.084	0.181	0.201
170	0.22	0.31	0.186	0.088	0.220	0.281
172	0.29	0.18	0.10	0.18	0.20	0.26
173	0.32	0.21	0.18	0.09	0.10	0.18
174	0.17	0.28	0.22	0.30	0.19	0.10
175	0.2458	0.1605	0.1891	0.0943	0.0887	0.1747

Appendix 3. Results rearranged for the assessment and confirm levels

Lab. No	For assessment, mg/kg			For confirm, mg/kg		
	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone
101	0.24	0.14	0.14	0.17	0.07	0.07
102	0.32	0.18	0.21	0.21	0.09	0.10
104	0.26	0.23	0.18	0.18	0.39	0.07
105	0.27	0.18	0.18	0.17	0.10	0.27
107	0.15	0.13	0.14	0.11	0.06	0.22
108	0.32	0.19	0.17	0.21	0.28	0.09
110	0.32	0.17	0.22	0.23	0.25	0.10
112	0.97	0.32	0.28	1.61	0.20	0.19
115	0.29	0.19	0.19	0.20	0.10	0.10
117	0.30	0.17	0.20	0.22	0.09	0.09
119	0.32	0.20	0.23	0.21	0.30	0.11
120	0.46	0.19	0.18	0.25	0.09	0.09
121	0.32	0.18	0.21	0.21	0.24	0.09
122	0.34	0.19	0.20	0.22	0.09	0.30
124	0.32	0.19	0.22	0.21	0.27	0.11
125	0.28	0.15	0.19	0.19	0.08	0.30
127	0.29	0.21	0.20	0.21	0.10	0.32
128	0.32	0.16	0.21	0.14	0.14	0.19
130	0.32	0.20	0.22	0.23	0.13	0.10
131	0.26	0.17	0.18	0.22	0.09	0.26
133	0.43	0.18	0.22	0.31	0.10	0.35
135	0.40	0.18	0.16	0.26	0.10	0.21
136	0.26	0.17	0.17	0.17	0.09	0.09
137	0.26	0.25	0.06	0.19	0.39	0.03
138	0.23	0.06	0.12	0.17	0.05	0.06
139	0.28	0.16	0.19	0.18	0.25	0.10
141	0.15	0.11	0.15	0.15	0.03	0.14
142	0.31	0.19	0.18	0.20	0.29	0.09
144	0.28	0.16	0.17	0.18	0.25	0.09
145	1.53	0.18	0.20	0.92	0.10	0.08
146	0.28	0.14	0.22	0.19	0.20	0.10
148	0.35	0.23	0.22	0.23	0.32	0.12
149	0.32	0.14	0.18	0.19	0.07	0.27
151	0.18	0.22	0.16	0.13	0.11	0.08
154	0.29	0.19	0.21	0.19	0.10	0.10
156	0.28	0.17	0.17	0.19	0.09	0.09
157	0.26	0.17	0.19	0.17	0.09	0.09
159	0.27	0.16	0.18	0.19	0.24	0.09
161	0.26	0.15	0.23	0.17	0.08	0.30
163	0.75	0.77	8.39	3.23	2.01	3.46
167	0.28	0.13	0.18	0.17	0.07	0.30
169	0.25	0.18	0.18	0.17	0.08	0.20
170	0.31	0.19	0.22	0.22	0.09	0.28
172	0.29	0.18	0.20	0.18	0.10	0.26
173	0.32	0.18	0.18	0.21	0.09	0.10
174	0.28	0.22	0.19	0.17	0.30	0.10
175	0.25	0.19	0.17	0.16	0.09	0.09

Appendix 4. Z-scores based two target S.D. for the assessment sample

Lab. No	Metolachlor		Chlorpyrifos		Procymidone	
	20% RSD	Horwitz	20% RSD	Horwitz	20% RSD	Horwitz
101	-0.9	-0.9	-1.1	-1.1	-1.3	-1.3
102	0.5	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5
104	-0.5	-0.6	1.4	1.3	-0.3	-0.3
105	-0.4	-0.4	0.0	0.0	-0.3	-0.3
107	-2.4	-2.5	-1.4	-1.3	-1.3	-1.3
108	0.4	0.4	0.4	0.3	-0.6	-0.6
110	0.4	0.4	-0.4	-0.4	0.7	0.7
112	11.6	12.1	3.9	3.8	2.4	2.3
115	0.0	0.0	0.3	0.2	0.0	0.0
117	0.1	0.1	-0.3	-0.3	0.3	0.3
119	0.5	0.5	0.6	0.6	1.0	0.9
120	2.9	3.0	0.3	0.3	-0.3	-0.3
121	0.5	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5
122	0.8	0.9	0.3	0.3	0.3	0.3
124	0.5	0.5	0.3	0.3	0.8	0.8
125	-0.2	-0.2	-0.8	-0.8	0.0	0.0
127	0.0	0.0	0.9	0.9	0.3	0.3
128	0.5	0.5	-0.6	-0.5	0.5	0.5
130	0.5	0.5	0.6	0.5	0.8	0.8
131	-0.5	-0.6	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3
133	2.4	2.5	0.0	0.0	0.8	0.8
135	1.8	1.9	0.0	0.0	-0.8	-0.8
136	-0.5	-0.6	-0.3	-0.3	-0.5	-0.5
137	-0.5	-0.5	1.9	1.8	-3.4	-3.3
138	-1.1	-1.1	-3.3	-3.2	-1.8	-1.8
139	-0.2	-0.2	-0.6	-0.5	0.0	0.0
141	-2.4	-2.5	-1.9	-1.9	-1.1	-1.0
142	0.3	0.3	0.3	0.3	-0.3	-0.3
144	-0.2	-0.2	-0.6	-0.5	-0.5	-0.5
145	21.1	21.9	0.0	0.0	0.2	0.2
146	-0.3	-0.3	-1.1	-1.0	0.8	0.8
148	1.0	1.0	1.4	1.3	0.8	0.8
149	0.5	0.5	-1.1	-1.1	-0.2	-0.2
151	-1.9	-2.0	1.1	1.1	-0.8	-0.8
154	0.0	0.0	0.4	0.4	0.6	0.5
156	-0.2	-0.2	-0.3	-0.3	-0.5	-0.5
157	-0.5	-0.5	-0.2	-0.2	0.1	0.1
159	-0.4	-0.4	-0.6	-0.5	-0.3	-0.3
161	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	1.1	1.0
163	7.8	8.1	16.4	15.8	215.8	210.1
167	-0.2	-0.2	-1.4	-1.3	-0.3	-0.3
169	-0.7	-0.7	0.1	0.1	-0.2	-0.2
170	0.3	0.3	0.2	0.2	0.8	0.8
172	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3
173	0.5	0.5	0.0	0.0	-0.3	-0.3
174	-0.2	-0.2	1.1	1.1	0.0	0.0
175	-0.8	-0.8	0.3	0.2	-0.4	-0.4

Appendix 5. Reduced results and Z-scores for the confirm sample

Lab. No	Reduced concentration			Z-score (20% RSD)		
	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone	Metolachlor	Chlorpyrifos	Procymidone
101	0.85	0.70	0.70	-0.5	-1.1	-1.1
102	1.05	0.90	1.00	0.5	0.0	0.0
104	0.90	1.30	0.70	-0.3	2.2	2.2
105	0.85	1.00	0.90	-0.5	0.6	0.6
107	0.55	0.60	0.73	-2.1	-1.7	-1.7
108	1.07	0.95	0.85	0.6	0.3	0.3
110	1.13	0.83	0.98	0.9	-0.4	-0.4
112	8.05	2.00	1.90	37.1	6.1	6.1
115	0.99	0.99	0.99	0.2	0.5	0.5
117	1.10	0.90	0.93	0.8	0.0	0.0
119	1.05	1.01	1.13	0.5	0.6	0.6
120	1.25	0.90	0.90	1.5	0.0	0.0
121	1.05	0.80	0.90	0.5	-0.6	-0.6
122	1.10	0.90	1.00	0.8	0.0	0.0
124	1.05	0.90	1.10	0.5	0.0	0.0
125	0.95	0.80	1.00	0.0	-0.6	-0.6
127	1.07	1.03	1.05	0.6	0.7	0.7
128	0.70	1.40	0.63	-1.3	2.8	2.8
130	1.15	1.30	1.00	1.0	2.2	2.2
131	1.10	0.90	0.87	0.8	0.0	0.0
133	1.55	1.00	1.17	3.1	0.6	0.6
135	1.30	1.00	0.70	1.8	0.6	0.6
136	0.85	0.90	0.90	-0.5	0.0	0.0
137	0.94	1.29	0.25	-0.1	2.2	2.2
138	0.85	0.50	0.60	-0.5	-2.2	-2.2
139	0.90	0.83	1.00	-0.3	-0.4	-0.4
141	0.75	0.30	0.47	-1.1	-3.3	-3.3
142	1.00	0.97	0.90	0.2	0.4	0.4
144	0.90	0.83	0.90	-0.3	-0.4	-0.4
145	4.59	0.97	0.84	19.0	0.4	0.4
146	0.96	0.68	0.95	0.0	-1.2	-1.2
148	1.15	1.07	1.20	1.0	0.9	0.9
149	0.95	0.72	0.89	0.0	-1.0	-1.0
151	0.65	1.10	0.80	-1.6	1.1	1.1
154	0.96	0.96	1.03	0.0	0.3	0.3
156	0.95	0.90	0.90	0.0	0.0	0.0
157	0.87	0.90	0.90	-0.4	0.0	0.0
159	0.95	0.80	0.90	0.0	-0.6	-0.6
161	0.85	0.83	1.01	-0.5	-0.4	-0.4
163	16.15	6.70	34.60	79.6	32.2	32.2
167	0.85	0.72	1.00	-0.5	-1.0	-1.0
169	0.83	0.84	0.67	-0.7	-0.3	-0.3
170	1.10	0.88	0.94	0.8	-0.1	-0.1
172	0.90	1.00	0.87	-0.3	0.6	0.6
173	1.05	0.90	1.00	0.5	0.0	0.0
174	0.85	1.00	1.00	-0.5	0.6	0.6
175	0.80	0.94	0.89	-0.8	0.2	0.2