

## 농약 숙련도 시험용 농약 표준시료(PTMs) 제조방법 확립 및 적용성 평가

권종국<sup>1</sup> · 이기승<sup>2</sup> · 이석기<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>국립인천대학교 토목환경공학과, <sup>2</sup>우석대학교 응용화학과

### Development of Proficiency Testing Scheme on Pesticide Residues in Crops for Testing Institute

Jong-Kook Kwon<sup>1</sup>, Kieseung Lee<sup>2</sup>, and Seok-Ki Lee<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Civil & Environmental Engineering, Incheon National University, Incheon, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Applied Chemistry, Woosuk University, Wanju, Korea

Received November 27, 2017/Revised December 4, 2017/Accepted December 5, 2017

This paper reports the establishment of a proficiency testing (PT) scheme for pesticide residue in crops using relevant international standards (KS Q ISO 13528 & ISO/IEC 17043). The proficiency testing materials (PTMs) are made from freeze-dried Welsh onion powder spiked with the pesticide Procymidone. The results of the analysis were reported by 25 participating organizations and evaluated via Horwitz standard deviation and z-score. The histogram and box plot of the Procymidone analyses clearly show that 22 (88%) of the 25 participating organizations can be approved as qualified test institutions for Procymidone residue analysis in crops.

**Key words:** PT, Pesticide, Homogeneity, Stability, Procymidone

#### 1. 서 론

최근 식품 및 유기농 농산물 등에 대한 사회의 관심이 높아지면서 유통되는 농작물에 잔류하는 농약성분에 대한 기준 및 유해성에 대한 논란이 대두되고 있으며, 이에 따라 시험연구기관에서 실시하는 분석 결과에 대한 신뢰성 확립이 중대한 관심사가 되고 있다<sup>1-5</sup>.

이처럼 농작물 중에 포함된 농약성분이 허용기준을 만족하는지를 분석하기 위하여 국가공인시험검사기관은 국립농산물품질관리원 고시(농산물 등의 유해물질 분석법), 식품의약품안전처 식품공전 등 각 부처별로 요구하는 시험법에 따라 잔류농약에 대한 분석을 실시하고 있다.

측정분석기관의 분석방법 검증절차를 통한 시험결과를 객관적으로 평가하여 시험결과와 정확성과 실험실 관리능력 향상을 위한 지속적인 정돈관리 체계가 마련되어야 한다<sup>6,7</sup>.

농업환경에 있어 농약은 해충을 관리, 방제, 살생, 기피 또는 경감시키는데 사용되는 농업용 자재이며, 그 종류와 사용량 또한 다양하다. 농약의 사용은 식량을 비롯한 농산물의 수확량 증대, 품질향상, 노동력 절감 등의 중요한 역할을 하고 있으나, 지나친 오·남용으로 사회적 문제를 야기시키고 있다. 기본적으로 농약성분은 농작물에 살포된 후 농약의 화학적 특성과 환경조건에 의해 분해·소실되지만, 작물에 잔류되는 경우가 있고 이러한 농작물을 섭취하게 되면 인체에 유해할 수 있다. 이러한 이유에서 유통되는 농작물에 잔류하는 농약의 잔류허용 기준을 법으로 정하여 잔류농약에 대한 안전성을 확보하고 있다<sup>7-9</sup>.

분석 표준화와 관련하여 ISO(International Organization for Standardization), IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 등은 관련 지침서 제공을 통해 측정분석기관의 품질관리 및 신뢰성 보증을 위한 요구조건을 제시하고 있다<sup>10-15</sup>. 표준화된 정돈관리

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

체계 마련의 일환으로 지속적이고 신뢰성 있는 분석능력의 확보를 위해서는 숙련도 평가가 필요하며 숙련도 평가용 표준물질의 개발이 필요하다<sup>6)</sup>.

정도관리를 숙련도시험은 국제적으로 조화(harmonization)를 이루기 위해 국제규격(ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment-General requirements for proficiency testing)에서 요구하는 숙련도시험운영기관의 운영을 통해 시험검사기관의 분석에 대한 신뢰성을 확보할 수 있다<sup>12)</sup>.

정도관리란 시험기관 간 비교를 통하여 시험 수행도를 판정하는 것으로 시험소의 분석능력을 평가하고 다른 시험소와의 편차식별, 원인파악 및 시정조치를 통해 시험소의 수행능력을 향상시키고자 실시된다. 또한, 시험기관은 정도관리를 통해 특정시험이나 측정에 대한 개별 시험소의 수행도 결정 국내 시험검사기관의 자체적 또는 규제기관의 요구에 의하여 운영되는 품질보증체계에 있어 식품의약품안전처에서 지정한 시험검사기관은 검사능력관리 규정에 따라 규제기관에서 운영하는 검사능력관리에 참가하여야 하며, ISO/IEC 17025을 운영하고 있는 공인시험기관은 한국인정기구(KOLAS)에서 운영하는 숙련도 및 그 외 아시아태평양지역 시험기관인 정협력체(APLAC) 또는 유럽인정기구협력체(EA) 등 지역 시험기관 인정기구 협력체, 기타 국제기구에서 하는 숙련도프로그램에 참가하여 분석능력에 대한 신뢰성을 확보하고 있다<sup>10-14,16)</sup>.

국립환경과학원은 측정분석기관 정도관리의 방법 등에 관한 규정에 의하면 숙련도 시험이라 함은 정도관리의 일부로서 측정분석기관의 분석능력을 향상시키기 위하여 표준물질에 대한 분석능력을 평가하는 것을 정도관리라 하며, 정도관리는 측정분석기관의 기술인력, 시설 장비 및 운영 등에 대한 측정분석 능력의 평가와 이와 관련된 자료를 검증하는 것으로 3년마다 실시하는 것으로 되어 있고 정도관리의 평가분야 및 항목(대기, 수질, 먹는 물, 폐기물, 토양, 실내공기질·약취)에 대한 정도관리 평가를 하고 있으며, 또한 환경과학원의 정도관

리 프로그램에 사용되는 표준시료공급은 특성화된 전문기관에서 개발을 담당하고 있으며, 기존의 경험과 축적된 자료를 토대로 국제규정에서 요구하는 통계처리에 준한 프로그램 및 시험소의 지속적인 모니터링을 통한 품질보증체계를 확립하고 있다<sup>17)</sup>.

본 연구에서는 실제 매질시료로부터 숙련도 평가용 시료를 제조하고 이를 이용하여 숙련도 시험에 대한 적용성을 평가하고자 한다. 이를 위해 제조된 시료를 대상으로 숙련도 시험 평가방법으로 활용되는 z-score를 이용하여 기준값과 숙련도 시험에 참가한 25개 환경시험기관의 평균값을 각각 적용하고 결과를 비교하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. 정도관리 표준시료의 제조

작물잔류분야 시험분석업무를 수행하는 시험연구기관을 대상으로 실시되는 정도관리 프로그램의 운영을 위하여 KS Q ISO 13528(시험소 간 비교 숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법)에 요구하는 균질성이 확보된 표준시료 확보가 필요하였다<sup>6)</sup>.

정도관리 운영에 활용될 표준물질은 균질성 및 안정성이 확인되어야 하며, 수행도 평가에 적용될 수 있는 설정값을 확인할 수 있도록 제시되어야 한다. 이 조건을 만족하는 시료의 제조를 위하여 원료(매질)로 대파를 선정하였으며, 식품업체에서 동결건조된 대파를 구입하여 원료를 분석하고 잔류농약 프로시미돈이 함유되어 있는지를 확인하였다. 프로시미돈 함유 여부를 확인을 위해 Gas Chromatography/NPD를 이용하여 원료에 대한 검증 실시하였다. GC/NPD의 분석조건은 Table 1에 제시하였으며, 분석결과는 Fig. 1에 나타났다.

### 2.2. 표준시료 제조의 분석 결과

원료를 대상으로 농산품 품질관리원 다성분 분석법에 따라 분석을 실시한 결과 GC/NPD에서 검출된 프로시미돈이 극소량 검출되었으며, 이는 시료를 개발하는데

**Table 1.** Instrument conditions for the gas chromatography analysis

1) Model	Agilent 6890N
2) Column	Capillary column DB-17
3) Column Temperature	Inlet port: 260°C, Detector block: 280°C Oven: 150°C(2 min) - 10°C/min, 240°C(2 min) - 10°C/min, 280°C (3 min)
4) Gas flow	Gas type: Nitrogen, Column flow: 1.0 mL/min, Make-up: 5.0 mL/min, H <sub>2</sub> Gas: 3.0 mL/min, Air Gas: 120 mL/min
5) Inlet	Mode: split (1:1), Injection vol: 1 uL, Detector type: NPD

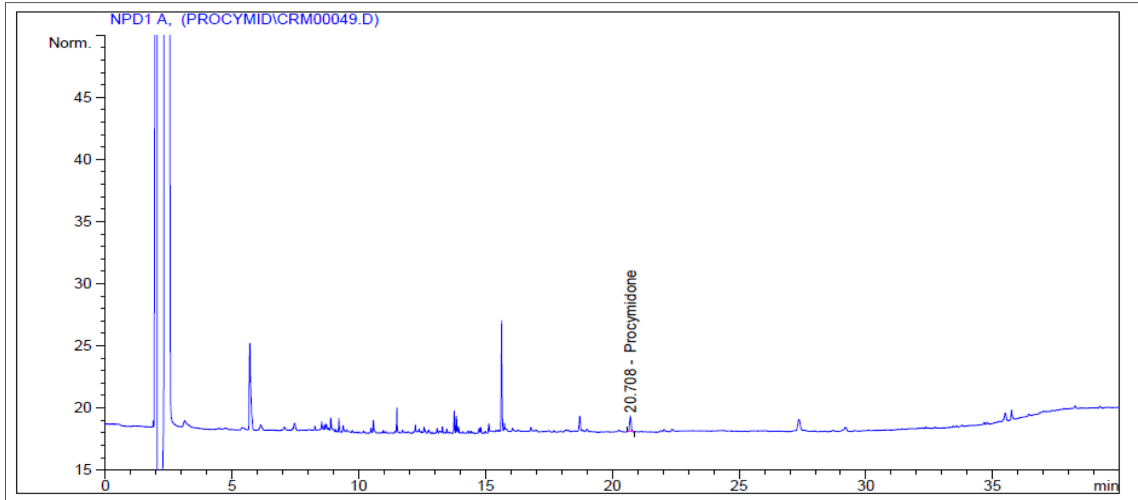


Fig. 1. GC / NPD analysis of raw materials.

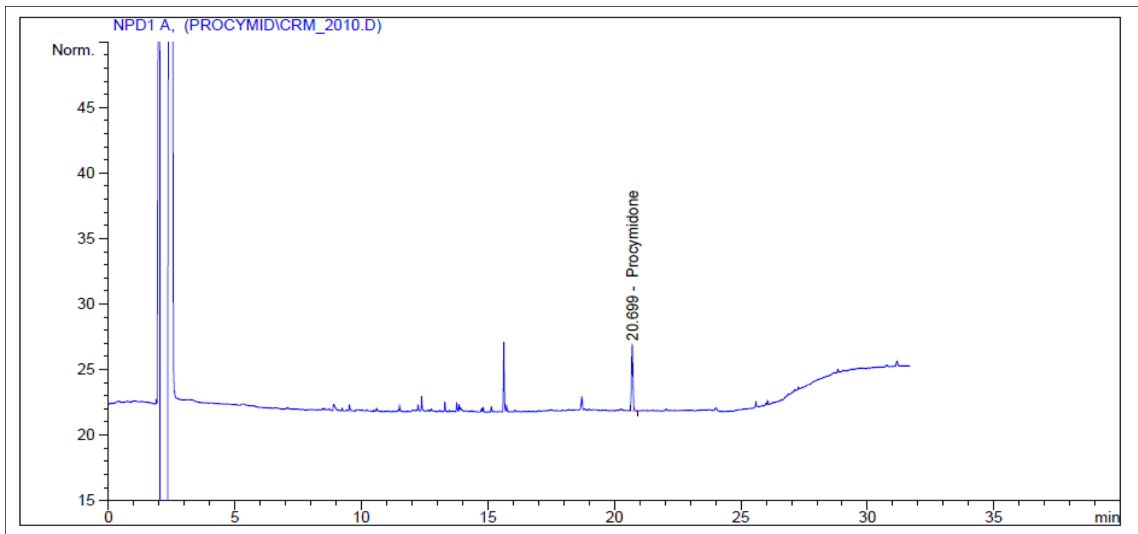


Fig. 2. Spiking standard material for GC/NPD analysis.

큰 영향을 미치지 않는 것으로 간주하였다. 또한, 숙련도 시험 아이টে็ม으로 개발될 농도는 고농도 형태로 소량으로 검출된 프로시미돈의 농도를 감안하여 개발하였다 (Fig. 2).

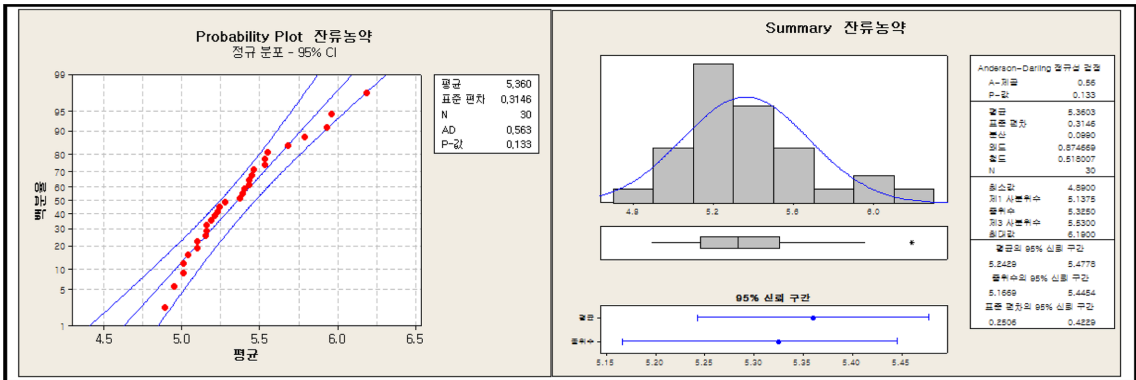
2.2.1. 균질성 결과에 대한 정규성 검정해석

개발된 프로시미돈균질성 평가 측정결과는 Table 2에 제시하였다. 미니탭을 이용하여 프로시미돈 시험에 대한 정규성 검정 결과 P값이 0.133로 유의수준 0.05보다 크

게 나타났으며, 정규분포를 따르는 것을 확인하였다. 이는 시험결과에 대한 분포가 일정 수준 정규성을 따르는 것으로 균질한 것으로 판단되었다. 또한, 도수분포표와 같이 측정결과의 범위에 있어 신뢰수준 95% 중위수 분석결과는 5.16~5.44 mg/kg로 95% 신뢰수준 범위에서 수행도 평가에서 나타날 수 있는 만족의 범위를 확인하였으나, 실질적인 수행도 평가에 적용되는 통계적 방법이 상이할 수 있으므로 95% 신뢰수준을 결정하는데 있어서 만족 범위를 참고자료만 활용되어야 한다(Fig. 3).

**Table 2.** Results of Procymidone measurement (Unit: mg/kg)

No.	x1	x2	x3	Ave
S-1	5.01	4.95	5.45	5.14
S-2	5.16	5.53	5.01	5.23
S-3	5.23	5.43	5.93	5.53
S-4	5.04	5.37	6.19	5.53
S-5	5.68	5.10	5.15	5.31
S-6	5.19	5.40	5.21	5.27
S-7	5.28	5.96	4.89	5.38
S-8	5.55	5.43	5.79	5.59
S-9	5.46	5.53	5.10	5.36
S-10	5.39	5.16	5.24	5.26
Maximum value				6.19
Minimum value				4.89
Average				5.36
Standard deviation				0.315
Relative standard deviation(%)				5.87



**Fig. 3.** Histogram, analytical results of Procymidone

2.2.2. 균질성 평가

2.2.2.1. 일원배치법에 의한 분산분석

요약표				
인자의 수준	관측수	합	평균	분산
Row 1	3	15.4100	5.1367	0.07453
Row 2	3	15.7000	5.2333	0.07163
Row 3	3	16.5900	5.5300	0.13000
Row 4	3	16.6000	5.5333	0.35063
Row 5	3	15.9300	5.3100	0.10330
Row 6	3	15.8000	5.2667	0.01343
Row 7	3	16.1300	5.3767	0.29323
Row 8	3	16.7700	5.5900	0.03360
Row 9	3	16.0900	5.3633	0.05323
Row 10	3	15.7900	5.2633	0.01363

분산 분석

변동의 요인	제곱합	자유도	제곱 평균	F 비	P-값	F 기각치
처리	0.596	9	0.066	0.582	0.796	2.393
잔차	2.274	20	0.114			
계	2.870	29				

2.2.2.2. 분산분석을 기반으로 한 병내·병간 표준편차 산출

구분	계산값
병내표준편차( $S^2_{within} = M_{within}$ )	0.337
병내표준편차( $S^2_{bb} = S^2_A = \frac{M_{among} - M_{within}}{n_0}$ )	0.168

2.2.2.3. Cochran 방법에 의한 분석(등분산분석)

Cochran의 방법은 정규분포에 따른다고 추정되는 크기 n의 데이터가 p군일 때 최대 분산  $S_{max}^2$ 에 대하여 그 등분산성을 검정할 때 이용되는 방법이다. 균질성 측정 결과의 통계량 값을 산출하였을 때 아래와 같다.

$$S_{max}^2 = 0.350$$

$$\sum_{i=1}^p S_i^2 = 1.172$$

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2} = 0.299$$

$$C(3, 10, 95\%) = 0.445$$

Cochran검정 통계량 값이 0.299로 C기각치값 0.445 기각한계치 이하임으로 검정의 대상을 정상적인 것으로 인정하여, 군내분산은 군이 달라도 거의 일정하다는 가정을 만족하게 된다. 따라서 균질성 측정 결과는 95% 신뢰수준에서 등분산 즉, 균질함을 확인하였다.

2.2.2.4. Grubbs 방법에 의한 분석(이상값 검정)

Grubbs 방법은 정규분포를 따른다고 추정되는 데이터에 대하여 이상값의 유무 검정을 위하여 이용된다. 균질성 측정 결과를 작은 순으로 나열한  $x_i(i=1, 2, 3, \dots, p)$ 의 최소값( $x_1$ )과 최대값( $x_p$ )이 이상치인지를 판정하기 위한 검정통계량 값을 산출하였을 때 아래와 같다.

$$G_{max} = G_p = (x_p - \bar{x})/s = 1.553$$

$$G_{min} = G_1 = (\bar{x} - x_1)/s = 2.201$$

$$G(10, 95\%) = 2.290$$

검정통계량 최대값( $G_{max}$ ) 1.553과 최소값( $G_{min}$ ) 2.201이 기각한계치 이하임으로 95% 신뢰수준에서 이상치가 아님을 확인하였다.

2.2.2.5. 균질성 평가 결과

균질성 평가 결과는 Table 3에 제시하였고, 제조된 시료는 균질한 것으로 판단되었다.

2.2.2.6. 설정값 및 측정불확도

제조된 프로시미돈 분석용 숙련도 시료의 설정값은 10개 시료 병에 대해 각각 3회 반복 분석하여 측정결과와 평균값을 구하여 설정값으로 하였으며, 전체 측정결과와 표준편차와 병간균질성 및 단기안정성에 대한 불확도를 합성하고 최종적으로 설정값에 대한 확장불확도를 산출하였다.

특성화에 대한 불확도( $u_{char}$ )는 균질성 측정에서 10개 시료에 대해 각 시료마다 독립적으로 3회 반복 분석한 전체 측정값의 표준편차를 불확도로 산출하였으며, 균질성에 대한 불확도( $u_{bb}$ )는 다음 식에 따라 산출하였다.

$$S_{within}^2 = M_{within}$$

$$S_{bb}^2 = S_A^2 = \frac{M_{among} - M_{within}}{n}$$

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{M_{within}}{n}} \cdot 4 \sqrt{\frac{2}{\nu_{M_{within}}}}$$

여기서  $S_{within}$ 은 반복 표준편차,  $S_{within}^2$ 은 병내 분산,  $S_{bb}$ 는 병간 표준편차,  $S_{bb}^2$ 은 병간 분산, 그리고  $u_{bb}$ 는 병간 불확도를 의미한다. 단기안정성에 대한 불확도( $u_{sts}$ )는 다음 식에 따라 시간에 따른 표준편차로 하였고, 단기안정성의 경우 2가지 온도에 대한 불확도 중에서 가장 큰 값을 단기안정성에 대한 불확도로 선정하였다.

$$Y = b_0 + b_1 X + \varepsilon$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Table 3. Evaluation of homogeneity according to KS Q ISO 13528

	Ave	5.36
sx	Standard deviation of sample mean	0.315
sw	Standard deviation in sample	0.337
ss	Standard deviation between samples	0.168
Horwitz	Which does not allow for the heterogeneity of the sample Standard deviation for proficiency testing	0.666
$0.3\hat{\sigma}$		0.199
Homogeneity		Homogeneous

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - b_0 - b_1 x_i)^2}{n-2}$$

여기서  $b_0$ 와  $b_1$ 은 회귀계수,  $\varepsilon$ 은 임의 오차성분,  $X$ 는 시료를 표시하고  $Y$ 는 시료의 설정값을 나타내며,  $s(b_1)$ 은  $b_1$ 의 추정 표준편차이다. 이와 같이 아래 식을 이용하여 전체 합성표준불확도( $u_x$ )와 유효자유도( $v_{eff}$ )를 구한 후, 95% 신뢰수준에서 포함인자( $k$ )와 합성표준불확도를 곱하여 최종적으로 프로시미돈에 대한 확장불확도( $U$ )를 산출하였다.

$$u_X = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{sts}^2}$$

$$v_{eff} = \frac{u_X^4}{\frac{u_{char}^4}{v_{char}} + \frac{u_{bb}^4}{v_{bb}} + \frac{u_{sts}^4}{v_{sts}}}$$

$$U = k \times u_X$$

2.2.2.7. 설정값 및 측정불확도

$u_{char}$ (mg/ kg)	$u_{bb}$ (mg/ kg)	$u_{sts}$ (mg/ kg)	$u_X$ (mg/ kg)	$v_{eff}$	$k^*$	$U$ (mg/ kg)	설정값 (mg/ kg)
0.315	0.060	0.065	0.327	$\infty$	2	0.65	5.33

\*약 95% 신뢰수준

2.2. 숙련도 참여기관의 시험결과 보고

제조된 숙련도 시료를 25개 참여기관에 배포하였으며,

참여기관은 참가요강에 명시된 결과보고서 양식에 따라 작성된 정도관리 시험결과 보고서를 제출하였다. 제출한 기관은 25개 모든 참여기관이었다. Table 4는 참여기관에서 적용한 시험법 및 전처리 등에 대하여 세부적으로 기재한 내용을 정리한 표이다. 시험연구기관에서 사용하고 있는 시험법에 따라 분석 후 시험결과를 보고하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 참여기관의 시험결과

참여기관에서 보고한 Procymidone분석 결과와 z-score는 Table 5에 정리하였다.

3.2. 참여기관의 시험능력 평가

정도관리는 시험소 간 비교에 의한 숙련도 시험으로 특정 시험이나 측정에 대한 각 시험기관의 수행능력을 결정하거나 시험기관의 수행능력이 계속 이어지는가를 평가하는 것으로 본 시험능력 평가 정도관리는 참여기관을 대상으로 운영되었으며, 수행도 평가는 국제적으로 적용되고 있는 KS Q ISO 13528(시험소 간 비교 숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법)에 따라 평가되었다.

참여기관의 수행도 평가에 적용은 선정된 인증표준물질을 사용하여 KS Q ISO 13528 7.4항에 제시된 일반 모델식으로부터 계산된 Horwitz 표준편차와 인증표준물질의 인증값을 적용한 통계 기법을 적용하여 참여기관의 결과를 기초로 z-score 수행도를 평가하였다.

적용한 수행도 평가를 통하여 만족, 의심, 불만족으로 구분하며, 의심 및 불만족을 제출한 기관은 원인분석 및

Table 4. Test methods and measurement equipments applied by 25 participating organizations

Lab Code	Analysis method	Maker	Equipment/Model
A-01	농산물 등의 유해물질 분석법 (식품의약품 안전처 고시 제2013-138호)	Agilent	7890A GC/u-ECD
A-02	국립농산물품질관리원 고시 다중농약 다성분 분석법	Agilent	GC-ECD 7890A
A-03	국립농산물품질관리원 고시 다중농약 다성분 분석법	Agilent	6890 series
A-05	식품공전 제9. 일반시험법 4.1.2.2 다중농약다성분분석법	Agilent	7890A
A-06	식품공전 제9. 일반시험법 4.1.2.2 다중농약다성분분석법	Agilent	7890A
A-07	식품의약품안전처 고시 제2015-23호 II.농산물 등의 유해물질 분석법 1.1 GC 및 LC를 이용한 다성분 동시분석법	Shimadzu	GC-2010 ECD
A-08	농산물 등의 유해물질분석법 (식약처고시 제2013-138호) 잔류농약 1.1 GC 및 LC를 이용한 다성분 동시분석법을 기본으로 GC/ECD를 사용한 정량분석	Agilent	GC 7890 ECD
A-09	식품공전 4.1.2 다중농약다성분 분석법 준용	Agilent	7890A (US)
A-10	농산물등의 유해물질분석법 1.1.1 GC 및 LC를 이용한 다성분 동시분석법을 기본으로 GC/ECD를 사용한 정량분석	Agilent	7890A (GC-ECD)

**Table 4.** Test methods and measurement equipments applied by 25 participating organizations (Continued)

Lab Code	Analysis method	Maker	Equipment/Model
A-11	다중농약다성분분석법	Agilent	7890A
A-12	농산물등의유해물질분석법(식약처 고시)	Agilent	7890A (7693 Autosampler)
A-13	식품의약품안전처 고시 제2015-23호 II.농산물 등의 유해물질 분석법 1.1 GC 및 LC를 이용한 다성분 동시분석법	Agilent	7890A
A-14	식품공전 잔류농약 분석법 실무해설서 참조 비지방성 식품을 대상으로 식품공전 제 10 일반시험법 4. 식품중 잔류농약분석법	Agilent	6890N
A-15	1. 식품일반 2. 다중농약분석법 2. 다중농약다성분분석법-제2법	Agilent	7890A (G3440A)
A-16	식품공전 4.1.2.2 다중농약다성분 분석법-제2법	Agilent	GC7890A
A-17	농산물품질관리원고시 다중농약다성분 분석법	Agilent	6890N GC (ECD)
A-18	식품의약품안전처고시 제2013-138호, 농산물등의 유해물질분석법	Simadzu	GC-2010 PLUS
A-19	농산물품질관리원 잔류농약 분석법	Simadzu	GC-2010 Plus NPD
A-20	농산물품질관리원 고시 다중농약다성분 분석법	Bruker	450-GC(ECD)
A-21	식품의약품안전처고시 제2013-261호 다중농약 다성분분석법 제2법	Agilent	7890A
A-22	식품공전 중 다중농약다성분분석법 제2법	Agilent	7890A
A-23	농산물품질관리원 고시 다중농약다성분 분석법	Agilent	7890
A-24	잔류농약다성분 동시분석법 (농산물품질관리원 고시)	Simadzu	GC-2010 GC (NPD)
A-25	식품공전 (식품의약품안전처고시), 제 10. 일반시험법, 식품중 잔류농약 분석법	Agilent	7890A

**Table 5.** Analysis results of Procymidone

Lab. code	Results of analysis of Procymidone (mg/kg)				Expanded uncertainty (95% level of confidence)	z-score
	x1	x2	x3	Ave		
A-01	4.90	5.48	5.55	5.31	0.43	-0.43
A-02	6.18	6.18	6.21	6.18	0.18	1.49
A-03	6.70	6.69	6.69	6.69	0.28	2.58
A-05	5.74	5.80	5.81	5.78	0.45	0.60
A-06	5.86	5.87	5.87	5.87	0.11	0.78
A-07	5.16	5.26	5.22	5.21	0.37	-0.64
A-08	5.74	5.85	5.75	5.78	0.49	0.59
A-09	5.79	5.83	5.78	5.80	1.51	0.64
A-10	5.88	5.90	5.87	5.88	0.53	0.82
A-11	5.82	5.76	5.70	5.76	0.43	0.55
A-12	5.96	5.74	5.70	5.80	0.67	0.64
A-13	5.67	5.67	5.67	5.67	0.55	0.35
A-14	4.70	4.80	4.80	4.80	-	-1.62
A-15	5.71	5.74	5.70	5.71	0.16	0.46
A-16	5.14	5.07	4.96	5.06	-	-0.98
A-17	5.51	5.50	5.49	5.50	-	-0.02
A-18	5.10	5.29	5.40	5.26	-	-0.53
A-19	4.81	5.18	5.30	5.10	-	-0.90
A-20	5.19	5.16	5.16	5.17	-	-0.74
A-21	5.89	5.87	5.98	5.91	0.43	0.88
A-22	4.07	4.05	4.06	4.06	-	-3.16
A-23	5.19	5.35	5.33	5.29	0.15	-0.47
A-24	5.38	5.06	5.25	5.23	-	-0.61
A-25	4.37	4.36	4.33	4.35	0.65	-2.52

시정조치를 통해 신뢰성 있는 결과를 제공할 수 있도록 노력하여야 한다.

$$z = \frac{x - X}{s}$$

x = 참가시험소의 측정값  
 X = 인증값 (인증표준물질, 한국표준과학연구원)  
 s = 결과값의 분산 정도 (Horwitz표준편차)  
 X 및 s는 모든 참가자들의 결과로부터 유도된 결과이다.

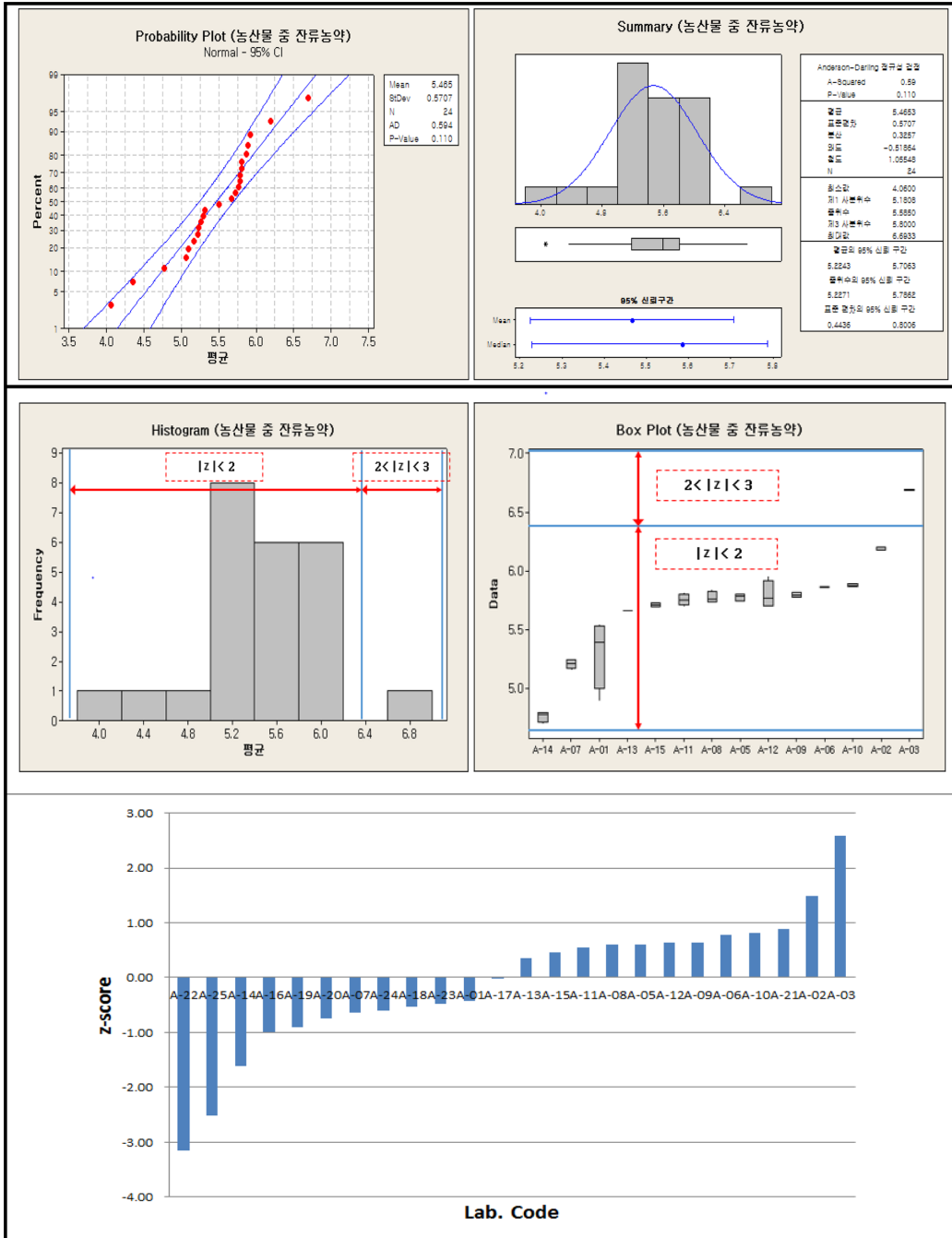


Fig. 4. Histogram, analytical results and z values of proficiency testing results for Profocymidone.

시험기관의 수행도 평가는  $z$  값에 대하여 다음의 기준을 적용한다.

- $|z| \leq 2$  만족
- $2 < |z| < 3$  의심
- $|z| \geq 3$  불만족

이때 불만족한 결과값을 이상값이라 한다.

3.2.1. 참여기관에서 제출한 결과에 대한 정규성 검정 데이터 플롯은 미니텡 15를 적용하여 참여기관에서 제출한 프로시미돈의 결과에 대한 정규성 검정 결과 P값이 0.05보다 작게 나타났다. 이는 정규성 검정에 있어 판정 (P값>0.05 이상)이 되는 유의수준 0.05보다 작은 값으로 비정규 분포를 따르는 것을 확인하였다. 평균값이 적용된 95% 신뢰구간 분석결과는 도수분포표와 같이 5.22~5.71 mg/kg로, 중앙값에 분포하고 있으며, 중위수 값이 적용된 95% 신뢰구간 결과 또한, 5.23~5.79 mg/kg으로 평균의 95% 신뢰수준과 유사하게 확인되었다. 수행도평가 결과 만족한 결과를 제출한 기관(22개 기관)이 88%, 그 외 값을 제출한 기관(3기관)이 12%로 분포되고 있다(Fig. 4).

$z$ -score 값이  $|z| \geq 3$  이상을 산출하여 수행도가 “불만족”으로 평가된 기관은 Lab code A-22으로 확인되었으며,  $2 < |z| < 3$ 을 산출하여 수행도가 “의심”으로 확인된 기관은 Lab code A-03, A-25기관으로 평가되었다.

### 3.3. 참여기관 수행도 평가 통계처리 및 고찰

참여기관으로부터 제출된 시험결과를 바탕으로 KS Q ISO 13528 7.4항 일반모델로부터 산출되는 Horwitz와 제조된 표준시료의 설정값을 적용하여  $z$ -Score를 산출하였다.

3.3.1. Procymidone 참여기관에서 제출한 결과에 대한 Histogram 및 Box Plot 해석

참가기관에서 제출한 Histogram 및 Box Plot 확인결과 전체 참가기관(25개 기관) 중 결과값이  $|z| < 2$  이내로 만족한 결과를 제출한 기관(22개 기관)은 88%이며,  $2 < |z| < 3$  이내로 “의심”으로 판정된 기관(2개 기관)은 8%이고,  $|z| \geq 3$ 보다 크게 결과를 제출한 기관(1개 기관)은 4%로 확인되었다.

## 4. 결 론

숙련도 시험편을 제조하기 위하여 표준물질과 원료를

168시간 동안 균질하게 제조하였으며, 농산물품질관리원 고시 다중농약다성분 분석법을 이용하여 균질성 및 단기 안정성을 측정하였다.

잔류농약 프로시미돈의 균질도 시험을 위해 측정결과에 대하여 등분산 확인을 위하여 실시한 Cochran 검정에서 등분산임을 확인하였고, 이상치 검정을 위하여 실시한 Grubbs 검정에서 이상치가 발견되지 않았다. 또한, 시료의 균질성 및 수행도 평가에 적용될 통계적 방법을 확인하기 위하여 실시한 KS Q ISO 13528(시험소 간 비교 숙련도 시험에 사용되는 통계적 방법)에 따라 만족한 결과로 숙련도시험 운영 및 수행도 평가 적용 만족한 균질성을 확인하였다.

농산물분야 숙련도시험을 통하여 시험연구기관 및 분석기관이 사용하고 시험방법을 적용한 분석결과에 대한 수행도 평가를 실시하였다.

시험연구기관을 대상으로 분석항목인 프로시미돈에 대한 분석결과 전체 참가기관 25개 기관 중 88%(22개 기관)이  $|z| < 2$  이내로 확인되었으며, 12%(3개 기관)가 “의심” 또는 “불만족”한 결과를 산출하였다. 참여기관에서 제출한 평균값 중 44%(11개 기관)의 결과가 신뢰구간 95%(평균, 중위수) 범위인 5.22~5.79 mg/kg에 분포하고 있음을 확인하였다.

숙련도시험에 있어 88%가 만족한 결과를 산출하였고, 또한, 기관 내에서 사용중인 시험법에 있어 충분한 유효성 검증이 이루어진 것으로 사료된다.

숙련도시험으로 시험기관 내 문제점을 파악하고 보완 조치하여 지속적으로 신뢰성 있는 분석결과를 제공하고, 시험기관 시험자의 수행도 또는 사용하고 있는 장비의 교정 및 측정방법 등 개선효과를 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Analytical Methods Committee, Understanding and acting on scores obtained in proficiency testing schemes. AMC Technical Brief No. 11, **2002**.
2. Analytical Methods Committee, Test for ‘sufficient homogeneity’ in a reference material. AMC Recommendation No. 1, **2004a**.
3. Analytical Methods Committee, The amazing Horwitz function. AMC Technical Brief No. 17, **2004b**.
4. Analytical Methods Committee, General and specific fitness functions for proficiency tests and other purposes clarifying an old idea. AMC Recommendation No. 2, **2005**.
5. Analytical Methods Committee, The duplicate method

- for the estimation of measurement uncertainty arising from sampling. AMC Technical Brief No. 40, **2009**.
6. 홍석영, 이진선, 이원석, 김지영, 이석기, “토양 숙련도 시험용 금속 표준시료(PTMs) 제조방법 확립 및 적용성 평가”, *한국환경분석학회*, **2016**, 19, 126-134.
  7. 김찬섭, 손경애, 길근환, 김진배, 홍수명, 권혜영, “가스 크로마토그래피를 이용한 토양 중 프로사이미돈과 클로르피리포스, 메틀리클로르의 잔류분석 숙련도시험”, *농약과학지*, **2013**, 17, 94-106.
  8. C. Micó et al., “Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis”, *Chemosphere*, **2006**, 65, 863-872.
  9. S. Khan, “Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China”, *Environmental Pollution*, **2008**, 152, 686-692.
  10. ISO 13528, Statistical methods for use in proficiency testing interlaboratory comparisons, **2015**.
  11. ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principle for Certification, **2006**.
  12. ISO/IEC 17043 Conformity assessment-General requirements for proficiency testing, **2010**
  13. ISO/IEC Guide 43-2, Proficiency testing by interlaboratory comparisons-Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies, **1997**.
  14. ISO/IEC 5725-2, Accuracy of measurement methods and results-part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, **2002**.
  15. ISO/CEI/Suppl,1 Guide 98-3, Uncertainty in Measurement, Part 3: Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, **2008**.
  16. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report), **2006**, *Pure Appl. Chem*, 78, 145-196.
  17. 국립환경과학원, 환경측정분석 정도관리를 위한 표준물질 제조 및 보급-토양분석용 중금속 표준물질, **2008**.